

N° d'ordre : 3759

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Nanostructures Génie des Procédés & Environnement

Discipline : Chimie Verte et Eco-procédés

Spécialité : Chimie & Génie des Procédés industriels

Présentée et soutenue le : (18/03/2023) par :

Kamal SAMRANE

Procédés intensifiés et intégrés pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel, une réponse technologique à la chimie verte

MEMBRES DE JURY

Abderrahman NOUNAH	PES, Université Mohammed V- Ecole Supérieure de Technologie- Salé	Président
Souad ABDERAFFI	PES, Université Mohammed V- Ecole Mohammadia d'Ingénieurs- Rabat	Rapporteur/Examineur
Rahma BCHITOU	PES, Université Mohammed V- Faculté des Sciences- Rabat	Rapporteur/Examineur
Mohamed KHADDOR	PES, Université Abdelmalek Essaadi - Faculté des Sciences et Techniques- Tanger	Rapporteur/Examineur
Adnane ELHAMIDI	PH, Université Mohammed V - Faculté des Sciences-Rabat	Rapporteur/Examineur
Abdelaali KOSSIR	Sénior Consultant, Université Mohammed VI Polytechnique (UM6P)- Benguerir	Examineur
Ahmed BOUHAOUSS	PES-Expert, Université Mohammed V - Faculté des Sciences- Rabat	Co-Directeur de thèse
Mohammed HALIM	PES, Université Mohammed V - Faculté des Sciences-Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2022/2023

DEDICACES

Au nom d'Allah, le Très miséricordieux, Celui qui fait miséricorde. Il n'y a de puissance ni de force sans Allah le Très haut et l'Immense. Paix et Salut sur notre Prophète Mohammad, Sa Famille et tous Ses Compagnons.

Louange est à Allah de par la grâce de qui se réalisent les bonnes choses.

A mes parents

A mon fils

A toute ma famille

A mon encadrant

A tous mes collègues

A tous mes amis

Je dédie ce travail

REMERCIEMENTS

Le présent ouvrage de recherche, réalisé en sein du Laboratoire Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement rattaché au Centre de Recherche: Sciences des Matériaux, a été bénéficiaire d'une coopération fructueuse avec le Groupe OCP. A ce propos, je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers le **Groupe OCP**, pour avoir financé cette thèse et pour m'avoir offert les moyens ainsi que l'opportunité d'effectuer ce travail de recherche dans des conditions optimales.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Mohammed REGRAGUI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur, Doyen de la Faculté des Sciences -Université Mohammed V Rabat, ainsi qu'à Madame **Souad EL HAJJAJI**, Professeur d'Enseignement Supérieur, Vice-Doyenne chargée de la recherche et de la coopération à la Faculté des Sciences de Rabat, pour leur soutien et leurs encouragements à l'endroit des chercheurs, visant à stimuler et à promouvoir la recherche scientifique et technique, la R&D et la collaboration avec les secteurs socio-économiques et industriels.

La présente thèse a pu être menée à bien grâce à l'encadrement éminent et diligent de Monsieur **Ahmed BOUHAOUSS**, Professeur d'Enseignement Supérieur - Expert à la Faculté des Sciences de Rabat - Université Mohammed V, qui a assuré avec compétence la direction scientifique de la thèse. Je souhaite témoigner ici ma profonde reconnaissance à son endroit et je ne saurais trop exprimer ma gratitude envers lui pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de guider mes travaux. Je tiens à souligner son soutien indéfectible et l'importance inestimable de son rôle dans l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **Mohammed HALIM**, Professeur d'Enseignement Supérieur et Directeur du Centre de Recherche en Science des Matériaux (SM) à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir accueilli dans son centre de Recherche pour l'intérêt marqué qu'il a porté à cette thèse ainsi et que pour son soutien administratif précieux.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à l'égard de Monsieur **Abderrahman NOUNAH**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé - Université Mohammed V, pour la marque de bienveillance qu'il a accordée en présidant le jury de ma thèse, ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à l'égard de mon travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame **Souad ABDERAFFI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Ecole Mohammadia d'Ingénieurs - Université Mohammed V, pour avoir accepté l'expertise de ma thèse et de l'énorme travail qu'elle a accompli pour élaborer son rapport.

Mes profonds remerciements vont également à Madame **Rahma BCHITOU**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat - Université Mohammed V, pour avoir gracieusement accepté l'évaluation de ma thèse et pour le temps qu'elle a consacré à la rédaction de son rapport.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Mohamed KHADDOR**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques - Université Abdelmalek Essaadi Tanger, pour avoir accepté avec honneur d'évaluer ma thèse et du temps qu'il a généreusement alloué à l'élaboration de son rapport.

Je souhaite également exprimer mes chaleureuses remerciements à Monsieur **Adhane ELHAMIDI**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat - Université Mohammed V, pour sa bienveillance à l'égard de l'évaluation de ce travail et la présentation de son rapport.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Abdelaali KOSSIR**, Sénior consultant à l'Université Mohammed VI Polytechnique (UM6P) de Benguerir, pour avoir mis à disposition sa précieuse expertise dans les domaines de la recherche et de l'industrie à l'examen de ma thèse.

Je tiens enfin à exprimer ma profonde gratitude envers ma famille, mes amis, mes collègues ainsi que toutes les personnes ayant contribué de manière directe ou indirecte au bon déroulement de cette thèse, en apportant leur soutien, leurs conseils et leur encouragement. Leur précieuse contribution a été inestimable et a grandement contribué à la réussite de ce travail.

RESUME

La croissance rapide de la productivité agricole et le système alimentaire mondial sont les principaux moteurs du développement des industries des phosphates et des engrais, qui représentent aujourd'hui une partie très importante de l'économie mondiale. L'industrie des engrais développe principalement ses activités par la transformation du phosphate, de l'acide phosphorique et de l'ammoniac. Actuellement, d'énormes bouleversements et changements en termes de stratégies et de pratiques suite à l'évolution de la réglementation environnementale, liés aux tendances politiques et communautaires, ont entraîné l'élaboration de normes réglementaires, ainsi qu'une demande stricte du marché en acide phosphorique et en engrais de haute qualité. Ainsi, l'élimination du cadmium (Cd) de l'acide phosphorique humide (WPA) est aujourd'hui un défi majeur pour l'industrie des engrais, et considérée comme l'un des défis les plus importants auxquels l'industrie des engrais est actuellement confrontée pour accompagner la demande et la croissance continues du marché. Ces contraintes ont engagé le développement d'importants intérêts de recherche et d'innovation en matière d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique humide (WPA).

La recherche rapportée dans la présente thèse vise d'abord à établir un aperçu complet des développements pertinents des technologies d'élimination du Cd du phosphate et de l'acide phosphorique. Dans un deuxième temps, elle présente des recherches récentes et spécifiques sur l'élimination du Cd de l'acide phosphorique humide (WPA) dans des conditions industrielles, basées sur des technologies potentiellement applicables à l'échelle industrielle, en tenant compte de la faisabilité technique, de la complexité du procédé, de l'évaluation des coûts et de la durabilité, telles que le procédé de cocrystallisation, la complexation par ligands organiques, l'adsorption et la précipitation des métaux. Les résultats obtenus sont prometteurs et montrent trois solutions potentielles pour l'élimination du Cd. Il s'agit d'un nouveau procédé modifié de complexation du Cd par cocrystallisation, la complexation du cadmium par des ligands organophosphorés spécifiques et la précipitation chimique du cadmium en milieu acide phosphorique conditionné.

Mots Clés :

Cadmium; Acide Phosphorique de voie humide; Cocrystallisation; Complexation par Ligands Organiques; Adsorption; Précipitation chimique.

ABSTRACT

The rapid growth in agricultural productivity and the global food system are major drivers for the development of the phosphate and fertilizers industries, which are today a very important part of the world economy. The fertilizers industry is mainly developing its activities by processing phosphate, phosphoric acid and ammonia. Currently, huge upheaval and changes in terms of strategies and practices following the development of the environmental regulations, linked to the political and community trends, has resulted in the development of the regulatory norms, as well as a strict market demand on high quality phosphoric acid and fertilizers products. Thus, the cadmium (Cd) removal from wet phosphoric acid (WPA) is today a massive challenge to the fertilizers industry, and considered one of the most important challenges currently facing the fertilizer industry for continuous market supply and growth. These constraints have committed to develop significant research and innovation interests on Cd removal from WPA.

The research reported in the present thesis aims in first to establish a comprehensive overview on relevant developments of Cd removal from phosphate ore and phosphoric acid. In second, it gives recent and specific researches on Cd removal from WPA under industrial conditions, based on technologies potentially scalable for industrial use, taking in consideration the technical feasibility, the process complexity, the cost evaluation and the sustainability, such as the cocrystallization process, the complexation by organic ligands, the metal adsorption and the metal precipitation. The obtained results are promising and shows three potential solutions for Cd removal from WPA. It concerns a new modified co-crystallization process for cadmium complexation, the cadmium complexation using specific organophosphorous ligands and the chemical precipitation of cadmium in conditioned WPA.

Keywords:

Cadmium; Wet Phosphoric Acid (WPA); Cocrystallisation; Complexation by Organic Ligands; Adsorption; Chemical Precipitation.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS ÉDITÉES (INDEXÉES)

1. **Samrane, K., & Bouhaouss, A.** (2022c). Highly selective complexation of cadmium from wet phosphoric acid by organic coordination ligands. *Minerals Engineering*, 189, 107858.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107858>.
Indexée dans Scopus.
2. **Samrane, K., & Bouhaouss, A.** (2022b). Experimental tests of cadmium and trace metals adsorption on natural clays and activated carbon from wet phosphoric acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 144, 109866.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109866>.
Indexée dans Scopus.
3. **Samrane, K., & Bouhaouss, A.** (2022a). Cadmium in Phosphorous Fertilizers : Blance and Trends. *Rasayan Journal of Chemistry (RJC)*, 15(3), 2103-2117.
<https://doi.org/10.31788/RJC.2022.1536865>.
Indexée dans Scopus.
4. **Samrane, K., & Bouhaouss, A.** (2019). Modeling of the Cadmium Isomorphous substitution during the co-crystallization process for cadmium removal from wet phosphoric acid. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, 393-400.
Indexée dans Thomson Reuters.
5. **Samrane, K., Boulif, R., Dhiba, D., & Bouhaouss, A.** (2018). Improvements and intensification of industrial co-crystallization process for cadmium removal from wet phosphoric acid. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology (IJESRT)*, 152-163.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.1476369>.
Indexée dans Thomson Reuters

CONDGRES : COMMUNICATION ORALE

1. **Samrane et al.** (2017). A new process for producing a high grade synthetic Calcium Fluoride from Fluosilicic Acid. International Congress Symphos 2017, 8 au 10 Mai, Benguerir, UM6P Congress Center, Morocco.

LISTE DES ACRONYMES

ACP	Acide Phosphorique
ACP25	Acide Phosphorique à 25% P ₂ O ₅
ACP52	Acide Phosphorique à 52% P ₂ O ₅
AH	Sulfate de Calcium Anhydre
BPL	Bone Phosphate of Lime (Teneur en P exprimée en phosphate tricalcique)
CAS	Numéro d'enregistrement d'une substance attribué par le Chemical Abstracts Service
DAP	Diammonium Phosphate
DDC	Procédé de Décadmiation Désulfatation Combinées
DDS	Procédé de Décadmiation Désulfatation Séparées
DH	Sulfate de Calcium Dihydrate
DHH	Procédé à Double Cristallisation Dihydrate- Hémihydrate
EINECS	Numéro de la Communauté Européenne attribué aux Substances Chimiques
HDH	Procédé à Double Cristallisation Hémihydrate- Dihydrate
HG	Phosphate High Grade
HH	Sulfate de Calcium Hémihydrate
HSDB	Hazardous Substances Data Bank (Base de données des substances dangereuses)
IFA	International Fertilizer Association
IFDC	International Fertilizer Development Center
LG	Phosphate Low Grade
MAP	Monoammonium Phosphate
MG	Phosphate Medium Grade
MLR	Régression Linéaire Multiple
NP	Engrais Binaire composé d'Azote et de Phosphore
NPK	Engrais Tertiaire composé d'Azote, de Phosphore et de Potassium
OCC	Original Co-Crystalization Process
PG	Phosphogypse
SSP	Engrais Superphosphate Simple
TSP	Engrais Superphosphate Triple
USGS	The United States Geological Survey (L'Institut d'études géologiques des États-Unis)
VLG	Phosphate Very Low Grade

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du cadmium (Futura-Sciences, 2021).	7
Tableau 2: Composés du cadmium les plus utilisés (Bisson & Houeix, 2014).	8
Tableau 3: Paramètres physicochimiques du cadmium et ses composés les plus utilisés.	9
Tableau 4: Substitution dans la structure apatitique.	14
Tableau 5: Composition chimique de différentes qualités commerciales de phosphates naturels.	16
Tableau 6: Analyse typique de l'ACP industriel fabriqué selon différents types de procédés.	17
Tableau 7: Comparaison des procédés d'ACP par voie sulfurique (Becker, 1988).	21
Tableau 8: Normes nationales de Cadmium dans les engrais, adoptée par plusieurs pays.	27
Tableau 9: Conc en Cd (mg/kg) dans différentes roches sédimentaires ou ignées (Roberts, 2014).	28
Tableau 10: Constantes d'équilibre des réactions chimiques des sulfures (Ennaassia et al., 2002).	42
Tableau 11: Effet pH sur l'adsorption des métaux lourds sur des tourbes (Gosset et al., 1986).	51
Tableau 12: Liste non exhaustive des travaux de recherche de l'adsorption du cadmium de l'ACP sur différents matériaux naturels modifiés (Kouzbou et al., 2019).	55
Tableau 13: Liste non exhaustive des travaux de recherche d'extraction du cadmium des milieux sulfatés et chlorés par extraction par solvants (Jha et al., 2012).	56
Tableau 14: Liste non exhaustive des travaux de recherche de l'extraction du cadmium de l'ACP par extraction par résines échangeuses d'ions (Kouzbou et al., 2019).	63
Tableau 15: Caractéristiques physiques des polymères adsorbants (Amberlite) (Kabay et al., 1998).	66
Tableau 16: Classification des réacteurs électrochimiques.	68
Tableau 17: Estimation des coûts d'investissement et d'opération de différentes technologies d'élimination du cadmium de l'ACP pour une capacité journalière de 200t P ₂ O ₅ /J (Davister, 1996).	73
Tableau 18: Caractéristiques des ions cadmium et calcium.	79
Tableau 19: Analyse chimique de l'ACP52 alimenté.	84
Tableau 20: Bilan des résultats de décadmiation de l'ACP par le procédé de cocrystallisation OCC.	86
Tableau 21: Bilan des résultats de décadmiation d'ACP par cocrystallisation selon le mode DDS.	91
Tableau 22: Bilan des résultats de décadmiation d'ACP par cocrystallisation selon le mode DDC.	93
Tableau 23: Analyse Statistique Descriptive Multivariable des données.	97
Tableau 24: Analyse en Composante Principale.	98
Tableau 25: Modèle de régression linéaire multiple du procédé DDC spécifique au Réacteur R1a.	100
Tableau 26: Modèle de régression linéaire multiple du procédé DDC spécifique au Réacteur R1b.	100
Tableau 27: Modèles de régression linéaire multiples du procédé DDC spécifique au Réacteur R2.	101
Tableau 28: Ligands Organophosphorés.	123
Tableau 29: Ligands Organosulfurés.	107
Tableau 30: Ligands Aminés.	107
Tableau 31: Ligands Organiques Hétérocycliques.	108
Tableau 32: Résultats des essais de décadmiation par les ligands organiques pour R (nL/nCd) = 2.	113
Tableau 33: Résultats des essais de décadmiation par les ligands organiques pour R (n/nCd) = 10.	115
Tableau 34: Ligands organiques potentiels pour l'élimination du cadmium de l'ACP.	117
Tableau 35: Calcul du coût de décadmiation.	121
Tableau 36: Composition minéralogique des argiles par DRX.	130
Tableau 37: Caractéristiques physiques des argiles M, I et A.	130
Tableau 38: Composition chimique des argiles M, I et A.	130
Tableau 39: Propriétés physiques du charbon actif utilisé «Norit RBHG3».	132
Tableau 40: Solubilité des argiles M, I et A dans l'ACP industriel.	135
Tableau 41: Résultats de décadmiation d'ACP par adsorption sur les argiles naturels.	136
Tableau 42: Résultats de décadmiation par adsorption sur argiles activées chimiquement.	138
Tableau 43: Synthèse des résultats d'adsorption du Cd et d'autres métaux sur les argiles M, I et A.	140
Tableau 44: Résultats des essais de décadmiation d'ACP par adsorption sur le charbon actif.	140
Tableau 45: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monosodique.	147
Tableau 46: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monocalcique.	148
Tableau 47: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monopotassique.	149

Tableau 48: Propriétés physicochimiques du dihydrogénophosphate de baryum.	149
Tableau 49: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monoammonique.	150
Tableau 50: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques de l'hydrogénosulfure de sodium.	151
Tableau 51: Spécifications des bases utilisées pour la neutralisation d'ACP.	151
Tableau 52: Composition chimique de l'ACP industriel utilisé.	152
Tableau 53: Résultats des essais de conditionnement à pH 1 de l'ACP.	155
Tableau 54: Résultats de précipitation du cadmium par NaHS en milieu ACP conditionné à pH de 1.	156
Tableau 55: Métaux de transition (bloc d).	201
Tableau 56: Classification des ligands.	186
Tableau 57: Les différentes géométries de coordination (Kettle, 1998).	187
Tableau 58: Impact de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC).	188
Tableau 59: Exemple de classification des cations (Pearson, 1963).	189
Tableau 60: Stabilité des complexes.	189
Tableau 61: Nomenclature des ligands (donneurs).	190
Tableau 62: Propriétés distinctives entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	192
Tableau 63: Caractéristiques d'adsorbants courants t (Sun & Meunier, 2003).	195
Tableau 64: Valeurs des produits de solubilité K _s mesurées à 25°C.	201

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Production mondiale du cadmium entre 2010 et 2021 (Statista, 2022).	9
Figure 2: Evolution de la production du cadmium par acteur majeur entre 2013 et 2021 (Statista, 2022).	10
Figure 3: Production du cadmium par acteur majeur, situation 2021 (Statista, 2022).	11
Figure 4: Applications du cadmium (USGS, 2013).	11
Figure 5: Sources d'exposition au cadmium et concentrations ubiquitaires de différents milieux.	13
Figure 6: Production mondiale de phosphate par région (IFA, 2021).	17
Figure 7: Procédé thermique de fabrication d'acide phosphorique (Furance Process) (Megy, 2008).	18
Figure 8: Eléments d'analyse du choix du procédé d'ACP.	21
Figure 9: Procédé Dihydrate de fabrication d'ACP par voie sulfurique.	22
Figure 10: Production mondiale et consommation par région d'ACP en 2018 (IFA, 2021).	22
Figure 11: Consommation du phosphate par filière d'application (IFA, 2021).	23
Figure 12: Segmentation du marché d'acide phosphorique (IFA, 2021).	23
Figure 13: Prévisions de croissance de la consommation mondiale d'engrais phosphatés (IFA, 2021).	25
Figure 14: Chaîne de valeur de valorisation du phosphate (Site officiel OCP SA).	29
Figure 15: Capacités de production et d'export du Groupe OCP SA (Site officiel OCP SA).	30
Figure 16: Bilan industriel du transfert du cadmium dans la chaîne de valeur (Samrane & Bouhaouss, 2022a).	31
Figure 17: Schéma de transfert du cadmium de la roche phosphatée aux engrais (IFDC, 2013).	32
Figure 18: Equilibre de distribution des espèces cadmium durant la combustion du charbon (Liu et al., 2010).	38
Figure 19: Impact du chlore sur l'élimination du cadmium par voie thermique (Wang et al., 2017).	39
Figure 20: Procédé Cerphos de décadmiation du phosphate par voie thermique (Chik et al., 1991).	40
Figure 21: Condensation réaction à 700°C du $PbCl_2$ sur matériaux naturels poreux (Uberoi & Shadman, 1990).	41
Figure 22: Diagramme de spéciation de H_2S en fonction du pH.	43
Figure 23: Elimination du Cd à 20°C en fonction du rapport molaire Na_2S/Cd .	44
Figure 24: Effet de la concentration en Na_2S sur l'élimination du cadmium.	44
Figure 25: Composé de sulfure organique pour la précipitation du cadmium (Norwood & Kohler, 1990).	45
Figure 26: Composé dithiophosphinate utilisé pour la complexation du cadmium (Rickelton, 1998).	46
Figure 27: Composés à base de pyridine pour la précipitation du cadmium (Matlock et al., 2001).	48
Figure 28: Cyanex 302 (acide bis [2,4,4-triméthylpentyl] monothiophosphinique) (Ocio et al., 2006).	48
Figure 29: Composés hydroxybisphosphorés.	48
Figure 30: Composés soufrés utilisés pour l'élimination du cadmium.	49
Figure 31: Cinétique et effet pH sur l'adsorption du cadmium par le chitosan naturel (Jha et al., 1988).	50
Figure 32: Cinétique d'adsorption du cadmium et du cuivre sur des biosorbants lignocellulosique (Kraft et organosolv) (Concentration Cd 5 mg/l ; Concentration Biosorbants 1 g/250ml ; 0.01 M NaCl ; pH= 6,5) (Harmita et al., 2009).	51
Figure 33: Cinétique d'adsorption du cadmium sur la clinoptilolite en fonction de la température (Concentration Cd 0,01M ; T = 25 et 50°C ; Grain 0,6-1 mm ; Conc clinoptilolite 50 g/L) (Maliou et al., 1992).	52
Figure 34: Composés de synthèse pour l'adsorption du Cd sur la silice mésoporeuse (SMS) (Zhu, 2015).	52
Figure 35: Polymères de synthèse utilisés pour l'adsorption du cadmium.	54
Figure 36: Effet de la concentration d'ACP sur le rendement d'extraction du P_2O_5 .	57
Figure 37: Comparaison du HR-Cyanex 301 et HL-Cyanex 302 pour l'extraction du Cd d'ACP (Ocio et al., 2004).	58
Figure 38: Diagramme de distribution des espèces cadmium en phases aqueuse (ACP) et organique en fonction de la concentration totale de l'extractant (Cyanex 302) (Almela et al., 1998).	59
Figure 39: Composés aminés utilisés pour l'extraction du cadmium.	60
Figure 40: Composé hétérocyclique azoté utilisé pour l'extraction du cadmium.	61
Figure 41: Résines chélatantes:RSPO (1), Diaion CRP200 (2), Diphonix (3) et Actinide-CU (4) (Kabay et al., 1998).	65
Figure 42: Capacité d'élimination du Cd en fonction du type de résine.	65
Figure 43: Effet de la quantité de résines imprégnés sur le rendement d'élimination du Cd (Kabay et al., 2003).	66
Figure 44: Elimination du cadmium par résines imprégnées Amberlite-Cyanex 302.	67
Figure 45: Cellule à lit fluidisé (Chemelec Cell).	69
Figure 46: Elimination du Cd en fonction.	69
Figure 47: Rendement électrique de la cellule d'électrolyse.	69

Figure 48: Consommation énergétique de la cellule d'électrolyse.....	69
Figure 49: Diagramme de Nordengren des équilibres du sulfate de calcium en milieu ACP (Becker, 1988).	78
Figure 50: Influence de l'acide sulfurique sur l'incorporation du cadmium (Witkamp, 1989).	80
Figure 51: Influence de la température sur la conversion HH-AH (Witkamp, 1989).	80
Figure 52: Schéma fonctionnel du procédé OCC d'élimination du Cd à partir d'ACP par cocrystallisation.....	81
Figure 53: Analyse MEB des cristaux de phosphogypse.....	85
Figure 54: Diffraction RX des cristaux de phosphogypse contenu dans la bouillie de phosphogypse.....	85
Figure 55: Diffraction RX du solide contenu dans l'ACP52 alimentant le procédé OCC.....	87
Figure 56: Diffraction RX du solide contenu dans l'ACP52 décadmié.	87
Figure 57: Analyse MEB à différents grossissements du solide de l'ACP décadmié (Procédé OCC).	88
Figure 58: Schéma fonctionnel du mode DDS d'élimination du cadmium à partir de l'ACP par cocrystallisation. ..	89
Figure 59: Evolution de la décadmiation par cocrystallisation en mode DDS.....	90
Figure 60: Schéma fonctionnel du mode DDC d'élimination du cadmium à partir de l'ACP par cocrystallisation. ..	92
Figure 61: Evolution de la décadmiation par cocrystallisation en mode DDC.	94
Figure 62: Analyse Statistique Descriptive Monovariée des données.	96
Figure 63: Point d'ajout du ligand au niveau de la ligne de production d'ACP.	109
Figure 64: Décadmiation de l'ACP25 à l'échelle laboratoire par Accophos 800.	110
Figure 65: ACPs traités, solutions Accophos et complexes séparés.....	110
Figure 66: Protocole expérimental d'évaluation des ligands pour l'élimination du cadmium de l'ACP.	112
Figure 67: Performance des ligands organiques pour $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2.	114
Figure 68: Rendement des ligands organiques pour $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2.	114
Figure 69: Performance des ligands organiques pour $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 10.	116
Figure 70: Rendement des ligands organiques pour $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 10.	116
Figure 71: Mécanisme de complexation du cadmium aux Dithiophosphinates.	118
Figure 72: Mécanisme de complexation du cadmium aux Dithiophosphates.	118
Figure 73: Ordre d'hydrolyse des Dithiophosphates.....	118
Figure 74: Mécanisme de complexation du cadmium au TBAI.	119
Figure 75: Mécanisme de complexation du cadmium à l'Aliquat 336.	120
Figure 76: Mécanisme de complexation du cadmium au trithiocarbonate de sodium.	120
Figure 77: Calcul du coût de décadmiation.....	121
Figure 78: Agencement au sein de la structure de la Montmorillonite.	126
Figure 79: Exemple de pores du charbon actif.....	127
Figure 80: Spectres DRX des argiles M, I et A.....	129
Figure 81: Charbon actif «Norit RBHG3».	131
Figure 82: Essais laboratoires de décadmiation d'ACP par adsorption sur les argiles.	133
Figure 83: Montage expérimental d'adsorption dynamique sur le charbon actif.	134
Figure 84 : Adsorption du cadmium et des autres métaux de l'ACP sur les argiles naturelles M, I et A.	137
Figure 85: Adsorption du cadmium et d'autres cations métalliques de l'ACP sur les argiles activées M, I et A.	139
Figure 86: Diagramme de prédominance des carbonates.	145
Figure 87: Diagramme de prédominance de H_2S	146
Figure 88 : Montage expérimental des essais de conditionnement d'ACP.....	153
Figure 89 : Montage expérimental des essais précipitation du cadmium par NaHS dans l'ACP conditionné.	154
Figure 90 : Diagramme de prédominance de H_3PO_4	154
Figure 91 : Rendement de décadmiation d'ACP par précipitation par NaHS.....	156
Figure 92: Décadmiation d'ACP par précipitation par NaHS.....	156
Figure 93: Incorporation du Cd^{2+} dans le sulfate de calcium DH en fonction 180	180
Figure 94: Incorporation du Cd^{2+} dans le sulfate de calcium DH en fonction de la sursaturation (σ)..... 180	180
Figure 95: Coefficient de répartition des impuretés dans le sulfate de calcium..... 182	182
Figure 96: La vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium DH en fonction de la sursaturation et de la concentration en impuretés (De Vreugd et al., 1994). 183	183
Figure 97: Influence de la germination en AH sur la conversion HH-AH (Witkamp, 1989)..... 183	183
Figure 98: Nombres d'oxydation des métaux de transition..... 184	184
Figure 99: Liaison covalente de coordination. 184	184

Figure 100 : Energie de liaison covalente de coordination.	185
Figure 101: Exemple de complexe monométallique du cadmium (Dithizonate du cadmium).	185
Figure 102: Position de quelques métaux dans le tableau périodique.	188
Figure 103: Impact de l'effet électrostatique sur la stabilité des complexes.	188
Figure 104: Etapes de diffusion lors de l'adsorption solide liquide.	191
Figure 105: Micrographie du charbon actif.....	194
Figure 106: Types de porosité des matériaux poreux.	194
Figure 107: Effet de la concentration sur la capacité d'adsorption.	196
Figure 108: Classification des isothermes d'adsorption.	197
Figure 109: Etapes du transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat à une phase solide (Lenntech, 1993).	199
Figure 110: Courbes de précipitation des principaux métaux en fonction du pH (H. Schlegel).....	203

TABLES DES MATIÈRES

<i>DEDICACES</i>	i
<i>REMERCIEMENTS</i>	ii
ABSTRACT	iv
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	v
LISTE DES ACRONYMES	vi

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

PARTIE THEORIQUE: LE CADMIUM DANS L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES ET DERIVES : FOCUS, ENJEUX ET PROCEDES DE DECADMIATION	3
--	----------

Introduction.....	4
-------------------	---

CHAPITRE I : LE CADMIUM DANS L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES ET DERIVES : FOCUS ET ENJEUX	5
---	----------

I.1. Introduction	6
I.2. Identification et caractérisation du cadmium	6
I.2.1. Cadmium et dérivés.....	7
I.2.2. Marché et applications du cadmium	9
I.2.3. Principales sources d'exposition	13
I.2.4. Comportement vis-à-vis des milieux	13
I.3. Fabrication industrielle d'acide phosphorique	14
I.3.1. Le phosphate	14
I.3.2. Procédés industriels d'acide phosphorique.....	17
I.3.2.1. Le procédé thermique.....	18
I.3.2.2. Le procédé par voie chlorhydrique	19
I.3.2.3. Le procédé par voie nitrique	19
I.3.2.4. Le procédé par voie sulfurique.....	20
I.3.3. Part de marché	22
I.4. Le cadmium dans l'industrie des phosphates et dérivés	24
I.4.1. L'enjeu cadmium	24
I.4.2. L'aspect législatif lié au cadmium	25
I.4.3. Le cadmium dans les phosphates	27
I.4.4. Transfert du cadmium dans la chaîne de transformation du phosphate	29
I.4.5. Mobilité et biodisponibilité du cadmium en milieu terrestre	32
I.5. Conclusion	35

CHAPITRE II: ETAT DE L'ART DES PROCEDES DE DECADMIATION A PARTIR DU PHOSPHATE ET D'ACP	36
---	-----------

II.1. Introduction	37
II.2. Le traitement thermique du phosphate	38
II.2.1. Le traitement thermique sous atmosphère oxydante.....	38
II.2.2. Le traitement thermique sous atmosphère réductrice	40

II.3. Elimination du cadmium par précipitation	42
II.3.1. La précipitation du cadmium par les sulfures	42
II.3.2. La précipitation du cadmium par les sulfures organiques	45
II.3.3. Précipitation du cadmium par composés organiques	46
II.3.3.1. La précipitation du cadmium par les dithiophosphinates	46
II.3.3.2. Précipitation du cadmium par divers composés organophosphorés	47
II.4. Elimination du cadmium par adsorption	50
II.4.1. Adsorption du cadmium sur des matériaux naturels	50
II.4.2. Adsorption du cadmium sur des matériaux de synthèse et modifiés	52
II.5. Elimination du cadmium par extraction liquide-liquide	55
II.5.1. Extractants à base d'alcools	56
II.5.2. Extractants à base d'éthers	57
II.5.3. Extractants à base d'organophosphorés	57
II.5.4. Extractants à base d'amines	59
II.5.5. Extractants à base d'hétérocycles	61
II.6. Elimination du cadmium par résines échangeuses d'ions.....	62
II.7. Elimination du cadmium par électrodeposition.....	67
II.8. Elimination du cadmium par cocrystallisation avec le sulfate de calcium	70
II.9. Conclusion	72

PARTIE EXPERIMENTALE: PROCEDES INTENSIFIES ET INTEGRES POUR L'ELIMINATION DU CADMIUM DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE INDUSTRIEL 74

Introduction.....75

CHAPITRE I : PROCEDE DE COCRISTALLISATION DU CADMIUM DANS LE SULFATE DE CALCIUM 76

I.1. Introduction	77
I.2. Principe de la cocrystallisation du cadmium dans le sulfate de calcium.....	77
I.2.1. Thermodynamique de la cocrystallisation	78
I.2.2. Cinétique de la cocrystallisation.....	79
I.2.2.1. Influence de l'acide sulfurique sur la cocrystallisation	80
I.2.2.2. Influence de la température sur la cocrystallisation.....	80
I.3. Méthodologie	81
I.3.1. Le procédé industriel d'élimination du Cd de l'acide phosphorique par cocrystallisation	81
I.3.2. Limitation du procédé industriel de co-cristallisation OCC	82
I.3.3. . Intensification du procédé industriel de cocrystallisation OCC	83
I.4. Résultats expérimentaux et interprétations.....	84
I.4.1. Essais de référence (Procédé industriel de cocrystallisation (OCC))	84
I.4.2 Intensification du Procédé OCC : mode DDS	89
I.4.3. Intensification du Procédé OCC : mode DDC.....	92
I.5. Modélisation du procédé de co-cristallisation	95
I.5.1. Analyse statistique des données	95
I.5.1.1. Statistique Descriptive Monovariante	95
I.5.1.2. Statistique Descriptive Multivariante	97
I.5.1.3. L'Analyse en Composante Principale	98
I.5.2. Modélisation des données	99
I.5.2.1. La Régression Linéaire Multiple	99
I.6. Conclusion	102

CHAPITRE II : PROCEDE DE COMPLEXATION DU CADMIUM PAR LIGANDS ORGANIQUES 103

II.1. Introduction	104
II.2. Méthodologie.....	105
II.2.1. Sélection des ligands organiques de coordination	105
II.2.2. Préparation des ligands organiques	109
II.2.3. Protocole expérimental.....	111
II.2.3.1. Méthodes et Matériels.....	111
II.2.3.2. Mode opératoire des essais	112
II.3. Résultats expérimentaux.....	113
II.3.1. Décadmiation pour $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2	113
II.3.2. Décadmiation pour $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 10.....	115
II.3.3. Discussion sur les mécanismes proposés de complexation du cadmium	118
II.3.3.1. Diisobutyl dithiophosphinate (DIBDTPi).....	118
II.3.3.2. Dithiophosphates (DEDTP et ZDDP)	118
II.3.3.3. Iodure de tétrabutylammonium (TBAI).....	119
II.3.3.4. Chlorure de tricaprylméthylammonium (Aliquat 336).....	119
II.3.3.5. Trithiocarbonate de sodium (Na_2CS_3)	120
II.4. Analyse du coût de decadmiation par les ligands	121
II.5. Conclusion	122

CHAPITRE III : PROCEDE D'ADSORPTION DU CADMIUM SUR DES MATERIAUX POREUX 123

III.1. Introduction	124
III.2. Méthodologie.....	125
III.2.1. Sélection des adsorbants.....	125
III.2.1.1. Les argiles	125
III.2.1.2. Le charbon actif.....	127
III.2.2. Caractérisation des adsorbants	128
III.2.2.1. Caractéristiques physicochimiques des argiles	128
III.2.2.2. Caractéristiques du charbon actif	131
III.2.3. Protocole expérimental.....	132
III.2.3.1. Méthodes et Matériels.....	132
III.2.3.2. Mode opératoire des essais d'adsorption sur les argiles	133
III.2.3.3. Mode opératoire des essais d'adsorption sur le charbon actif.....	133
III.3. Résultats expérimentaux et interprétations.....	135
III.3.1. Adsorption sur les argiles	135
III.3.2. Adsorption sur les argiles activées	138
III.3.3. Adsorption sur le charbon actif	140
III.4. Conclusion.....	142

CHAPITRE IV : PROCEDE DE PRECIPITATION CHIMIQUE DU CADMIUM PAR DES SULFURES MINERAUX 143

IV.1. Introduction	144
IV.2. La précipitation chimique du cadmium.....	144
IV.2.1. Influence du milieu.....	144
IV.2.2. Nature du précipitant.....	145
IV.3. Méthodologie.....	146
IV.3.1. Choix de la solution de précipitation du cadmium.....	146
IV.3.2. Sélection des réactifs de conditionnement.....	147

IV.3.2.1. Hydroxyde de sodium NaOH.....	147
IV.3.2.2. Carbonate de calcium CaCO ₃	148
IV.3.2.3. Carbonate de sodium Na ₂ CO ₃	148
IV.3.2.4. Carbonate de potassium K ₂ CO ₃	148
IV.3.2.5. Carbonate de baryum BaCO ₃	149
IV.3.2.6. Oxalate d'ammonium C ₂ H ₈ N ₂ O ₄	149
IV.3.3. Sélection du réactif de précipitation NaHS	150
IV.3.4. Protocole expérimental.....	151
IV.3.4.1. Matériels et appareillages	151
IV.3.4.2. Conditionnement du pH de l'ACP industriel	153
IV.3.4.3. Précipitation du cadmium par NaHS dans l'ACP industriel conditionné	153
IV.4. Résultats expérimentaux et interprétations	154
VI.4.1. Conditionnement du pH de l'ACP industriel	154
VI.4.2. Précipitation du cadmium par NaHS dans l'ACP industriel conditionné	155
VI.5. Conclusion.....	158
 CONCLUSION GENERALE	 159
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 163
 ANNEXES	 178
ANNEXE 1 : Cinétique de la cocrystallisation du cadmium	179
A1.1. Influence de La vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium	179
A1.2. Influence des impuretés sur la cocrystallisation.....	181
A1.3. Influence de la germination sur la cocrystallisation	183
ANNEXE 2 : Chimie des complexes de coordination	184
A2.1. Complexes de coordination	184
A2.2. Classification des ligands de coordination.....	185
A2.3. Différentes géométries des complexes de coordination	186
A2.4. Formation et Stabilité des complexes de coordination	187
ANNEXE 3 : Aspects fondamentaux de l'adsorption	191
A3.1. Adsorption	191
A3.2. Facteurs influençant l'adsorption.....	192
A3.2.1. La nature de l'adsorbant	193
A3.2.2. Porosité de l'adsorbant	193
A3.2.3. Surface spécifique de l'adsorbant	194
A3.2.4. Effet de la température	195
A3.2.5. Capacité d'adsorption	195
A3.2.6. Isothermes d'adsorption	196
A3.2.6.1. Modèle de FREUNDLICH	197
A3.2.6.2. Modèle de LANGMUIR.....	198
A3.2.7. Cinétique d'adsorption.....	199
ANNEXE 4 : La précipitation chimique des métaux.....	200
A4.1. La précipitation chimique	200
A4.2. La précipitation chimique des métaux.....	202
A4.2.1. Loi d'action de masses	202
A4.2.2. Influence du pH	202

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie des phosphates, d'acide phosphorique et d'engrais développe ses activités par le traitement et la valorisation des phosphates naturels, elle se trouve depuis plusieurs années dans une dynamique conformiste pour faire face à des contraintes environnementales, économiques, financières et politiques. Ces contraintes ont incubé une évolution industrielle importante en matière de progrès technologique, de diversification des produits, du Know-How et d'innovation.

Dans le cas particulier de production industrielle de l'acide phosphorique de voie humide, durant des décennies, le rationnel était de faire de la capacité sans trop se soucier de la qualité, notamment la composition en métaux lourds, les années 1980 ont engendré un énorme bouleversement des pratiques suite à la naissance et au développement de mouvements écologistes en tous genres. Cette prise de conscience environnementaliste, relayée par les pouvoirs politiques et communautaires, s'est traduite dans les faits par une évolution des mesures réglementaires et une exigence du marché sur la qualité de l'acide phosphorique et des produits dérivés. A ce propos, le cadmium entre autres, est devenu de plus en plus préoccupant à l'industrie du phosphate, dont la teneur est considérée l'un des facteurs les plus importants pour évaluer la qualité du phosphate, d'acide phosphorique et d'engrais.

Du point de vue réglementaire, la nouvelle norme européenne 2019 sur les engrais fixe une norme harmonisée de 60 mg/kg de P_2O_5 dans les engrais phosphatés au niveau de l'Union Européenne, et ce à compter du 16 Juillet 2022. En perspective, une révision de cette norme est envisageable à partir du 16 juillet 2026, uniquement sur la base d'une nouvelle proposition législative émanant de la Commission Européenne, qui devra tenir compte des technologies disponibles, des preuves scientifiques, et des considérations liées à la sécurité d'approvisionnement, le tout devant être approuvé à la fois par le Parlement Européen et le Conseil Européen avant qu'une nouvelle proposition de réglementation ne soit adoptée.

Contenu de l'importance du sujet, notre thèse s'intitule " Procédés intensifiés et intégrés pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel, une réponse technologique à la chimie verte ", ayant une vocation de recherche appliquée, s'intéresse à l'étude et au développement des technologies à grands degré de maturité et potentiel d'application industrielle pour l'élimination du cadmium l'acide phosphorique industriel. Ainsi, après une synthèse exhaustive et évaluation de l'état de l'art et du benchmark industriel, notre travail de développement de procédés intensifiés et intégrés pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel, s'est articulé autour de quatre voies de décadmiation jugées potentielles et prometteuses à savoir, la cocrystallisation du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium, la complexation du cadmium par des ligands organiques, l'adsorption du cadmium et d'autres métaux par des matériaux poreux et la précipitation chimique du cadmium par les sulfures minéraux.

Structure de la thèse :

Ce manuscrit est organisé en deux parties, à savoir :

■ Partie théorique :

« Le cadmium dans l'industrie des phosphates et dérivés : focus, enjeux et procédés de décadmiation ».

Cette partie met en exergue le contexte et les enjeux industriel, législatif et technologique relatifs au cadmium en rapport à l'industrie des phosphates et dérivés. Cette partie est traitée en deux chapitres :

- ✓ **Chapitre 1** : Le cadmium dans l'industrie des phosphates et dérivés : Focus et Enjeux ;
- ✓ **Chapitre 2** : Etat de l'art des procédés de décadmiation à partir du phosphate et d'acide phosphorique.

■ Partie expérimentale :

« Procédés intensifiés et intégrés pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel ».

Dans cette partie expérimentale, nous présentons les travaux de recherche que nous avons entrepris dans le cadre de la thèse. Ces travaux sont structurés en quatre (04) chapitres :

- ✓ **Chapitre 1** : Procédé de cocrystallisation du cadmium dans le sulfate de calcium ;
- ✓ **Chapitre 2** : Procédé de complexation du cadmium par des ligands organiques ;
- ✓ **Chapitre 3** : Essais d'adsorption du cadmium et d'autres métaux par des matériaux poreux ;
- ✓ **Chapitre 4** : Procédé de précipitation chimique du cadmium par des sulfures minéraux.

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui relate les tenants et les aboutissants de la thèse, et récapitule les procédés intensifiés et intégrés que nous avons mis au point pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel.

PARTIE THEORIQUE

**LE CADMIUM DANS L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES ET DERIVES :
FOCUS, ENJEUX ET PROCEDES DE DECADMIATION**

Introduction

La mise au point de procédés viables, économiques et intégrables industriellement pour l'élimination du cadmium à partir du phosphate et dérivés, demeure un défi de taille que l'industrie de phosphate doit relever, considérant l'exigence du marché de plus en plus stricte sur la teneur en cadmium dans les engrais, l'augmentation des coûts des matières premières et de l'énergie, la grande concurrence sur le marché ainsi que le positionnement des phosphates ignés pauvres en cadmium. Face à ces divers enjeux, il est évident que les aspects économique et écologique sont devenues plus que jamais critiques et déterminants dans le choix final de tout procédé pour l'élimination du cadmium à partir du phosphate et dérivés.

Dans cette partie théorique de la thèse, nous présentons dans un premier chapitre l'état des lieux du cadmium métal en tant que produit marchand ainsi que ses dérivés, ses utilisations, son marché, ses sources d'exposition et son comportement dans des milieux divers. Egalement, nous donnons un focus sur la fabrication industrielle de l'acide phosphorique, pour ensuite enchaîner sur le cadmium en tant que constituant mineur de la roche de phosphate et l'enjeu et impact que cela induit sur l'industrie et le marché des phosphates et dérivés, notamment en ce qui concerne l'aspect législatif, le panorama du cadmium dans les phosphates, le bilan de distribution du cadmium à travers la chaîne de transformation du phosphate, ainsi que la mobilité et la biodisponibilité du cadmium en milieu terrestre.

Le second chapitre donne l'état de l'art des travaux les plus cités dans littérature en matière d'élimination du cadmium à partir du phosphate et de l'acide phosphorique, classés principalement en plusieurs catégories de technologies à savoir, le traitement thermique du phosphate, la précipitation chimique par les sulfures, la précipitation chimique par des composés organiques, l'adsorption, les résines échangeuses d'ions, l'électrodéposition et la cocrystallisation avec le sulfate de calcium.

Chapitre I :

LE CADMIUM DANS L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES ET DERIVES : FOCUS ET ENJEUX

I.1. Introduction

Le cadmium est un élément peu commun qui n'est pas naturellement présent sous sa forme pure. Il se trouve dans la croûte terrestre à des niveaux d'environ 1 à 2 ppm et est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également produit en tant que sous-produit lors du raffinage du plomb, du zinc et du cuivre. La croissance de la production mondiale du cadmium entre 2010 et 2021, reflète une demande faible sur ce métal. Le levier de la demande en cadmium étant les batteries (accumulateurs cadmium-nickel). La principale utilisation du cadmium étant la fabrication des batteries, ensuite viennent d'autres applications comme la métallisation des surfaces, les pigments, les stabilisants pour les matières plastiques ainsi que la fabrication des alliages.

Le phosphate est la matière première utilisée dans la fabrication de l'acide phosphorique (H_3PO_4), un des grands intermédiaires de l'industrie chimique et la plupart des engrais phosphatés sur le marché. Lors de la fabrication industrielle par voie humide des qualités d'acide phosphorique technique, alimentaire ou ultra pure, l'élimination du cadmium est une opération incontournable et fait partie intégrante du procédé de purification d'acide phosphorique utilisé, à l'instar du procédé d'extraction liquide-liquide, du procédé d'extraction par résines échangeuses d'ions et du procédé de séparation par membranes.

Les plantes nécessitent du phosphore pour leur croissance, et les engrais phosphatés minéraux sont couramment utilisés pour fournir cet élément aux sols cultivés. Ces engrais sont produits à partir de roches de phosphates naturelles qui peuvent contenir des quantités variables de cadmium en fonction de l'origine de la roche.

I.2. Identification et caractérisation du cadmium

Magnus Martin af Pontin est crédité de la découverte du zinc en 1809, tandis que Strohmeyer, Hermann, Karsten et Meissner ont isolé le cadmium vers 1817. Historiquement, le cadmium était probablement le premier élément à avoir été découvert car il contaminait un minerai important, le carbonate de zinc. Le cadmium se présente sous forme d'un métal argenté et partage des similitudes physiques avec le zinc, bien qu'il soit chimiquement moins réactif. Lorsqu'il s'évapore, des vapeurs jaunes toxiques sont générées. Le cadmium est également ductile et malléable, et résiste à la corrosion atmosphérique. Le Tableau 1 donne les propriétés physico-chimiques du cadmium.

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du cadmium (Futura-Sciences, 2021).

Cadmium	
	
Propriété	Valeur
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Rayon atomique(°A)	1,71
Numéro atomique	48
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 18, 2
Isotopes les plus stables	¹¹⁴ Cd stable, 66 neutrons (28,73 %) ¹¹² Cd stable, 64 neutrons (24,13 %) ¹¹¹ Cd stable, 63 neutrons (12,8 %) ¹¹⁰ Cd stable, 62 neutrons (12,49 %) ¹⁰⁸ Cd stable, 60 neutrons (0,89 %)
Série	Métaux de transition
Groupe, période, bloc	12, 5, d
Masse molaire (g mol ⁻¹)	112,41
Densité à 20 °C	8,65
Point de fusion °C	320,9
Point d'ébullition(°C)	767
Forme	Lourd, mou et brillant
Odeur	Inodore
Couleur	Blanc argenté
Solubilité à 20 °C	▪ Insoluble dans l'eau ▪ Soluble dans HNO₃ ▪ Peu soluble dans HCl ▪ Peu soluble dans H₂SO₄

I.2.1. Cadmium et dérivés

Le cadmium est un élément peu commun qui n'est pas naturellement présent sous sa forme pure. Il se trouve dans la croûte terrestre à des niveaux d'environ 1 à 2 ppm et est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également produit en tant que sous-produit lors du raffinage du plomb, du zinc et du cuivre. Les Tableaux 2 et 3 récapitulent les désignations et propriétés physico-chimiques des composés du cadmium les plus utilisés commercialement.

Le procédé de production de cadmium commence par la calcination des minerais de zinc, qui produit de l'oxyde de cadmium. Ce dernier est ensuite réduit par chauffage en présence de carbone, et le cadmium élémentaire obtenu est séparé par distillation ou par un procédé

électrolytique. Alternativement, l'oxyde de cadmium peut être produit par réaction de la vapeur de cadmium avec l'air. La taille des particules d'oxyde de cadmium produites varie en fonction du rapport air/vapeur de cadmium. En outre, l'oxyde de cadmium peut être obtenu par décomposition thermique du nitrate ou du carbonate de cadmium, ou par oxydation du cadmium fondu par un agent oxydant.

Le chlorure de cadmium peut être produit par réaction du cadmium fondu avec du chlore gazeux ou par dissolution du cadmium élémentaire ou de l'un de ses composés (tels que l'oxyde, le carbonate, le sulfure ou l'hydroxyde de cadmium) dans de l'acide chlorhydrique, suivi d'une évaporation. Le produit obtenu est alors un hydrate qui est traité ultérieurement pour obtenir du chlorure de cadmium anhydre.

Le sulfate de cadmium anhydre peut être préparé de plusieurs manières. L'une d'entre elles consiste à oxyder le sulfure de cadmium à température élevée. Une autre méthode consiste à faire réagir le sulfate de diméthyle avec un composé de cadmium tel que le nitrate, l'oxyde ou le carbonate de cadmium. On peut également produire du sulfate de cadmium en faisant fondre du cadmium en présence de peroxydisulfate de sodium ou d'ammonium.

Le sulfure de cadmium peut être obtenu de différentes manières. On peut le produire en faisant réagir du sulfure d'hydrogène avec de la vapeur de cadmium à une température élevée de 800°C. Il est également possible de le fabriquer en chauffant un mélange de cadmium ou d'oxyde de cadmium avec du soufre. En général, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium en ajoutant du sulfure d'hydrogène ou un sulfure soluble comme le sulfure de sodium. Le sulfure de cadmium peut également être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique.

Tableau 2: Composés du cadmium les plus utilisés (Bisson & Houeix, 2014).

Nom de la substance chimique		N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formes physiques (*)
COMPOSÉS DU CADMIUM	Cadmium Cd	7440-43-9	231-152-8	Colloïdal Cadmium	solide cristallisé
	Chlorure de cadmium CdCl ₂	10108-64-2	233-296-7	Caddy Cadmium Chloride Cadmium Dichloride	solide cristallisé
	Oxyde de cadmium CdO	1306-19-0	215-146-2	Cadmium Oxide Cadmium Monoxide	solide pulvérulent amorphe ou solide cristallisé
	Sulfate de cadmium CdSO ₄	10124-36-4	233-331-6	Cadmium sulfate Sulfuric acid cadmium (2+) salt Sulfuric acid cadmium salt (1:1)	solide cristallisé
	Sulfure de cadmium CdS	1306-23-6	215-147-8	Cadmium sulfide Cadmium monosulfide Cadmium golden Aurora yellow Cadmium yellow	solide cristallisé

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Tableau 3: Paramètres physicochimiques du cadmium et ses composés les plus utilisés.

Paramètres	Valeur	Étendue	Référence
Masse molaire (g/mol)	- Cd : 112,4 - CdO : 128,4 - CdCl₂ : 183,3 - CdS : 144,5		
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	- Cd : 767 - CdCl₂ : 960	765 - 769	(ATSDR, 1993), (Budavari, 1989) (Lide, 1997)
Densité	- Cd : 8,65 - CdO : 8,15 - CdCl₂ : 4,05 - CdS : 4,82		(ATSDR, 1993), (Budavari, 1989) (Lide, 1997) (Weast, 1987)
Solubilité (mg.L-1) dans l'eau	- Cd : insoluble - CdO : 5 - CdCl₂ : 1,4.10⁶ - CdS : 1,3 à 20° C		(Budavari, 1989) (Weast, 1987)
Point d'ébullition	- CdO se décompose à 900°C - CdS sublime sous atmosphère d'azote à 980°C		(Budavari, 1989) (ATSDR, 1993) (Lide, 1997)

I.2.2. Marché et applications du cadmium

La croissance de la production mondiale du cadmium entre 2010 et 2021 présentée dans la figure 1, reflète une demande faible sur ce métal, elle est passée d'environ 23700t à 24000t. Le levier de la demande en cadmium étant les batteries (accumulateurs cadmium-nickel).

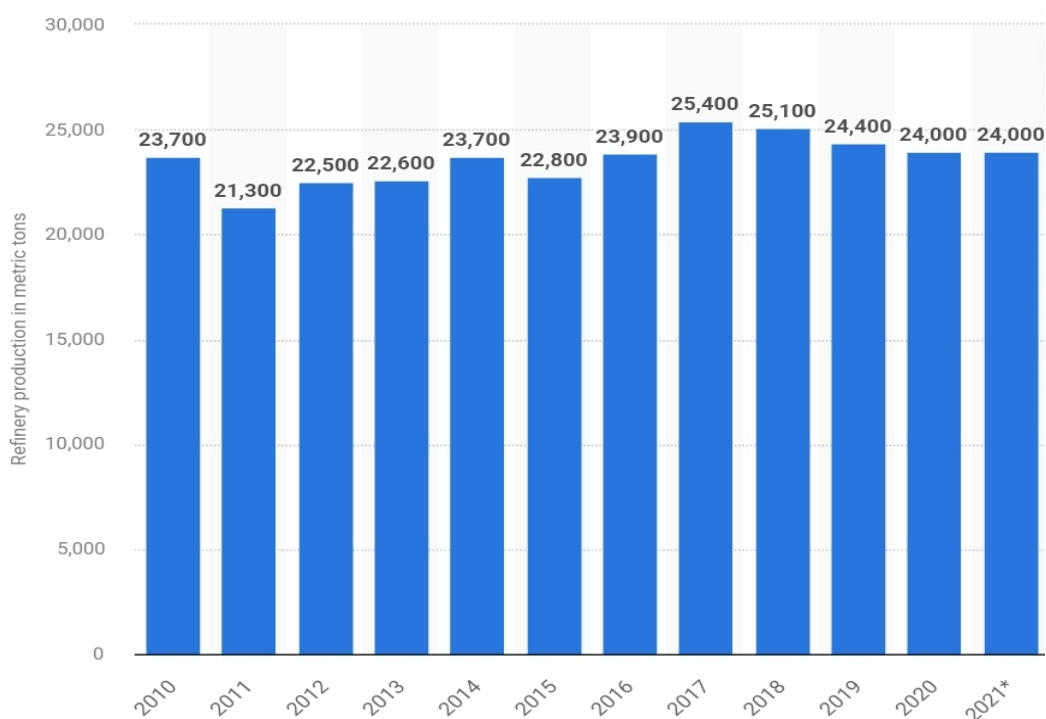


Figure 1: Production mondiale du cadmium entre 2010 et 2021 (Statista, 2022).

La figure 2 donne les statistiques du marché de production mondiale du cadmium par acteur majeur entre 2013 et 2021, il en ressort que la production de cadmium dans certains pays entre 2013 et 2021 reste stable, une très légère augmentation a été enregistrée entre 2016 et 2018 suite à l'augmentation des parts de marché de la Corée du sud, mais globalement l'impact sur la production mondiale en cadmium reste marginal. La chine et la Corée du sud demeurent toujours les acteurs majeurs de la production du cadmium selon les chiffres 2022 (Figure 3).

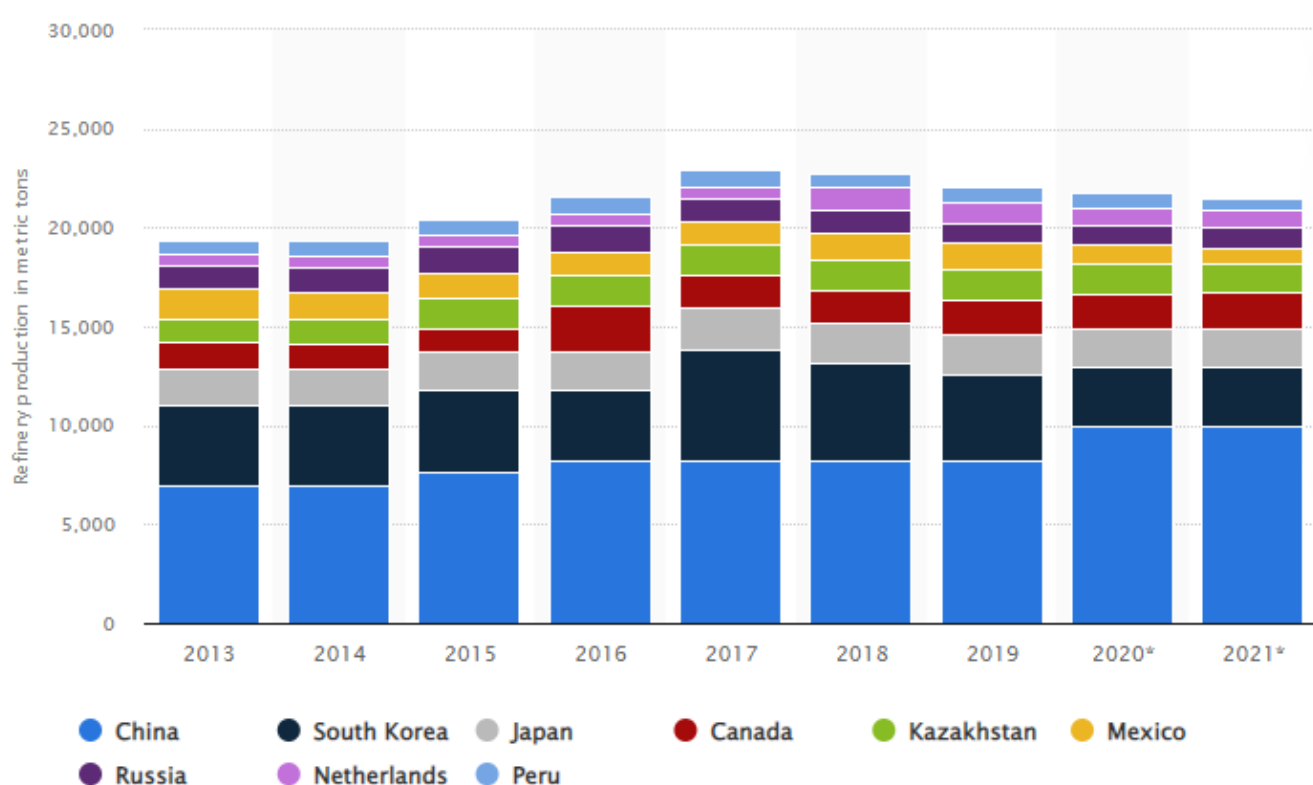


Figure 2: Evolution de la production du cadmium par acteur majeur entre 2013 et 2021 (Statista, 2022).

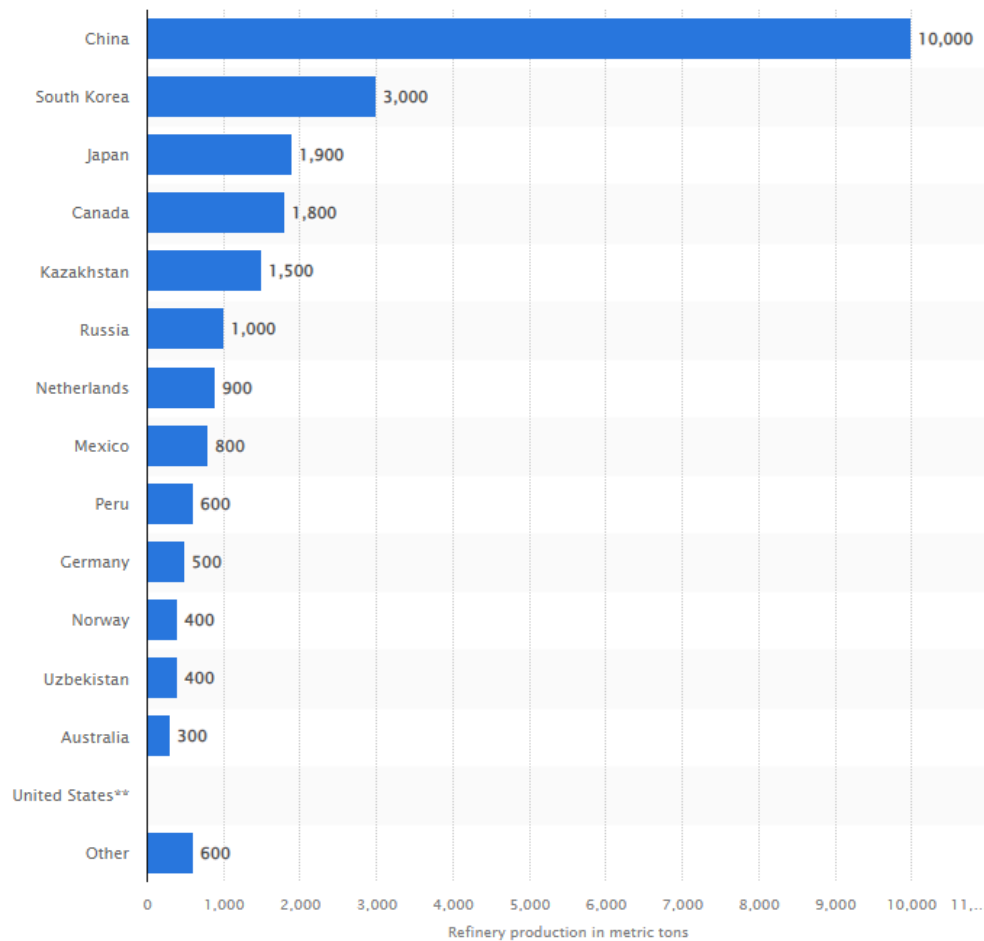


Figure 3: Production du cadmium par acteur majeur, situation 2021 (Statista, 2022).

La principale utilisation du cadmium étant la fabrication des batteries, ensuite viennent d'autres application comme la métallisation des surfaces, les pigments, les stabilisants pour les matières plastiques ainsi que la fabrication des alliages. La figure 4 donne la répartition dans les différents secteurs d'application selon les statistiques du marché du cadmium.

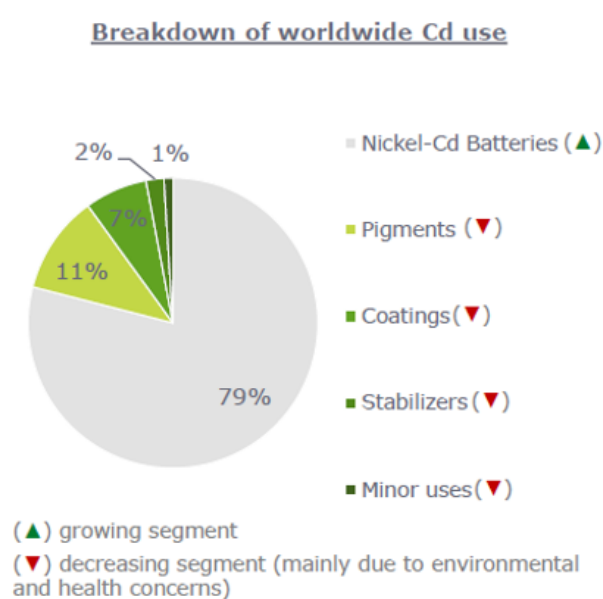


Figure 4: Applications du cadmium (USGS, 2013).

➤ **Les batteries (79%) :**

Les batteries rechargeables au cadmium-nickel présentent l'avantage d'être utilisables plusieurs fois. Elles sont composées d'une anode en cadmium, d'une cathode en oxyde de nickel et d'un électrolyte à base de potasse caustique. Ces batteries sont hermétiques, ce qui les rend adaptées aux démarreurs, aux équipements domestiques, aéronautiques et médicaux. Elles sont très résistantes, compactes et ont une durée de vie très longue. Cependant, leur capacité énergétique est limitée et elles sont relativement coûteuses.

➤ **Pigments minéraux (11 %) :**

En combinant des sulfures de cadmium avec différents additifs, on peut obtenir des pigments de différentes couleurs allant du jaune au marron. Ces pigments sont très peu solubles et peuvent être incorporés dans des matériaux tels que le verre ou le plastique. Ils sont largement utilisés pour teinter divers produits tels que les toiles, les textiles, le caoutchouc, les peintures, les émaux, les encres d'imprimerie et pour produire des couleurs précises.

➤ **Cadmiage électrolytique et alliages (7 %) :**

Le cadmium est fréquemment utilisé comme agent de protection anti-corrosion pour des pièces métalliques telles que l'acier, le fer, le cuivre, le laiton et autres alliages de pointe dans des secteurs comme l'aéronautique, l'automobile et l'électronique. Le processus de cadmiage implique l'utilisation de bains alcalins contenant du cyanure, où le cadmium métallique agit en tant qu'anode et l'objet à protéger en tant que cathode. Une couche d'une épaisseur de 5 µm est généralement suffisante pour fournir une protection adéquate. Le cadmium peut être combiné avec d'autres métaux tels que le plomb, le bismuth, l'étain pour produire des alliages utilisés dans la fabrication de capteurs, de soupapes de sécurité et de moules pour des objets en plastique. En combinaison avec le zinc, il permet la soudure sur l'aluminium, tandis qu'avec le cuivre, il forme un alliage avec une bonne conductivité et une résistance au frottement élevée.

➤ **Stabilisateurs pour matière plastiques (2 %) :**

De nombreux types de plastiques ont une propension à se décomposer lentement lorsqu'ils sont soumis à des conditions atmosphériques, à des radiations solaires ou à des températures élevées au fil du temps. Pour prévenir cela, l'industrie utilise du cadmium comme stabilisateur thermique dans la production de ces matériaux. Cependant, en raison de son caractère toxique, le cadmium n'est pas utilisé dans la fabrication de matériaux d'emballage.

➤ **Applications diverses (1 %) :**

En outre des applications standards du cadmium, les autres applications diverses sont :

1. Agent de vulcanisation dans la fabrication de pneumatiques en caoutchouc.
2. Il est également utilisé dans la fabrication d'huiles pour moteur et comme fongicide.
3. Le cadmium est utilisé dans les barres de régulation de puissance des réacteurs nucléaires en raison de son faible point de fusion et de son pouvoir neutronique.
4. Le cadmium trouve des applications particulières dans les écrans de télévision, les tubes à rayons X, les cadrans luminescents, la photographie et certains capteurs photo-électriques pour l'énergie solaire.

I.2.3. Principales sources d'exposition

Le cadmium est libéré dans l'air à partir de sources naturelles et humaines. Les gisements de cadmium présents dans la croûte terrestre peuvent libérer du cadmium dans l'air par le biais de la dispersion de particules de sol et des éruptions volcaniques. Toutefois, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier, sont considérées comme les principales sources de rejet de cadmium dans l'atmosphère.

Dans l'eau, le cadmium peut provenir de l'érosion naturelle, du lessivage des sols, des décharges industrielles ainsi que du traitement des effluents industriels et des mines. La Figure 5, montre les sources d'exposition au cadmium et concentrations ubiquitaires de différents milieux.

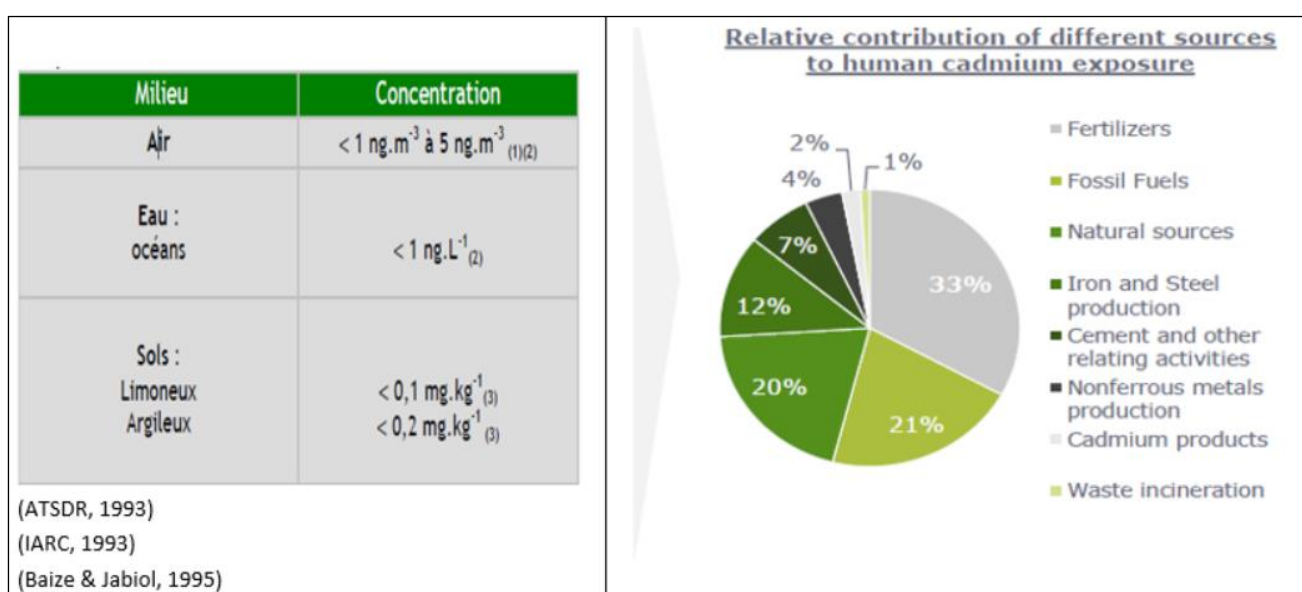


Figure 5: Sources d'exposition au cadmium et concentrations ubiquitaires de différents milieux.

I.2.4. Comportement vis-à-vis des milieux

Bien que le cadmium sous forme métallique ne soit pas soluble dans l'eau, ses sels peuvent l'être à des degrés divers, en fonction du contre-ion et du pH. Dans les milieux aquatiques, le cadmium peut se déplacer facilement sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques (HSDB, 2001).

Le cadmium est mobile dans les sols, mais il tend à s'accumuler dans les couches supérieures riches en matières organiques. La mobilité du cadmium dépend principalement du pH du sol, et son adsorption à la phase solide du sol peut être multipliée par un facteur de 3 lorsque le pH augmente d'une unité dans la plage de 4 à 8. (Adriano, 2001).

Le cadmium peut être présent dans le sol sous différentes formes telles que CdCl_2 et CdSO_4 qui sont solubles dans l'eau du sol, ainsi que sous forme de complexes insolubles inorganiques ou organiques avec les composants du sol. Les principaux minerais contenant du cadmium sont Greenockite et Hawleyite (associés à l'ion sulfure), Octavite (associé au carbonate) et Montepsonite (associé à l'oxygène). En revanche, dans l'air, le cadmium et ses composés sont peu volatils. Le cadmium se présente sous forme particulaire dans l'air, principalement sous forme d'oxyde de cadmium, tandis que les autres formes sont des sels de cadmium.

I.3. Fabrication industrielle d'acide phosphorique

I.3.1. Le phosphate

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est produit à partir de la roche de phosphate, qui est une matière première importante dans l'industrie chimique, ainsi que dans la fabrication de la plupart des engrais phosphatés. Les propriétés des phosphates varient en fonction de leur provenance géographique. Les gisements de phosphate actuellement exploités se divisent en deux catégories principales :

- ✓ Les phosphates sédimentaires (marins ou phosphorites), représentant 75 % des ressources, formés par précipitation des phosphates au fond de mers peu profondes, processus au cours duquel le plancton joue un rôle important. Leur genèse est tributaire de divers facteurs dont notamment la nature initiale des matériaux désagrégés et altérés, les types d'altération, la zone de dépôt, etc. Les plus communs sont la Fluororapatite carbonatée ou Francolite: $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH})_2$; l'Hydroxyapatite carbonatée : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6\text{OH}_2$; l'Hydroxyapatite : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.
- ✓ Les phosphates ignés (magmatiques ou éruptifs), représentant 23 %, formés par intrusion de magma au sein de roches cristallines. La Fluororapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ étant la forme minéralurgique du phosphate igné.

Bien que différentes par leurs caractéristiques minéralogiques et texturales, les roches de phosphate sont constituées d'une phase minérale porteuse de phosphore, de structure apatitique, associée à différentes natures de gangue (argiles, carbonates, silice). D'un point de vue chimique, la structure des apatites autorise un grand nombre de substitutions isomorphes des cations Ca^{2+} et des anions PO_4^{3-} , F^- et O^{2-} (Tableau 4).

Tableau 4: Substitution dans la structure apatitique.

Ion de constitution		Ion de substitution	
Ca^{2+}		Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , U^{4+} , $\text{RE}^{2+,3+}$ (lanthanides et Yttrium)	
PO_4^{3-}		SO_4^{2-} , $(\text{SiO}_4)^{4-}$, AsO_3^{3-} , VO_4^- , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-}	
F^-		OH^- , Cl^- , CO_3^{2-}	
O^{2-}		F^- , OH^-	

Le tableau 5 présente la composition chimique de différentes qualités commerciales de phosphates naturels ignés et sédimentaires. Comparé aux phosphates ignés, les phosphates sédimentaires contiennent plus de carbonates, de fluorures, d'aluminium et de fer ainsi que des niveaux plus élevés en métaux lourds (mercure, cadmium, arsenic, plomb, zinc, cuivre, nickel, chrome) et en radionucléides (uranium, radium, polonium), et moins élevés en terres rares. De plus et en raison de leur origine, les phosphates sédimentaires contiennent plus de matière organique de nature mal définie provenant de la dégradation de la flore et de la faune.

Les gisements de phosphates sédimentaires (85 % environ des réserves mondiales en phosphates) sont situés dans un grand nombre de pays, dont le Maroc, la Tunisie, les Etats-Unis, la Jordanie, la Syrie, le Togo et le Sénégal alors que ceux ignés le sont en Russie (Kola), en Finlande, en Afrique du Sud et en Brésil (Van Kauwenbergh, 2010) . A ce stade, il est à retenir que quelle que soit l'origine du minerai, la qualité d'un phosphate est traduite par sa teneur en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ exprimée en %BPL (Bone Phosphate of Lime).

La matière première quasi universelle (80 à 90% de la production mondiale) pour la fabrication de l'acide phosphorique provient de gisements sédimentaires, chacun d'eux étant caractérisé par son contenu en phosphore, exprimé en P_2O_5 , et sa teneur en impuretés. Ces dernières sont principalement responsables du comportement ultérieur du minerai de phosphate lors de la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais.

L'augmentation incessante de la consommation mondiale en acide phosphorique et en engrais, jointe à l'épuisement des grandes réserves de phosphates de hautes teneurs en P_2O_5 (USA, Maroc, Russie) ont amené les producteurs de phosphates à exploiter des minerais de plus en plus pauvres en P_2O_5 et de plus en plus riches en impuretés. En effet, avant les années 1960, seuls les minerais à 30% P_2O_5 (65% BPL) au moins étaient considérés comme intéressants d'un point de vue technico-économique. De nos jours, des gisements beaucoup plus pauvres (< 55% BPL) sont en cours d'exploitation. Il reste que, les traitements minéralurgiques d'enrichissement et de purification des minerais (lavage, broyage, flottation ou calcination) par élimination partielle de la gangue, sont effectués sur les sites miniers et produisent des minerais dits marchands, commercialisés avec une teneur en P_2O_5 comprise généralement entre 26 et 34% voire 38% dans certains cas (Van Kauwenbergh, 2010).

Tableau 5: Composition chimique de différentes qualités commerciales de phosphates naturels.

	CEI Russia*	S.AFRICA Phalaborwa*	MOROCCO Khouribga	USA Florida	SENEGAL	TOGO
Grade (nominal)						
% BPL	84	80	73	75	80	80
	Composition(%wt)					
P ₂ O ₅	38.9	36.8	33.4	34.3	36.7	36.7
CaO	50.5	52.1	50.6	49.8	50.0	51.2
SiO ₂	1.1	2.6	1.9	3.7	5.0	4.5
F	3.3	2.2	4.0	3.9	3.7	3.8
CO ₂	0.2	3.5	4.5	3.1	1.8	1.6
Al ₂ O ₃	0.4	0.2	0.4	1.1	1.1	1.0
Fe ₂ O ₃	0.3	0.3	0.2	1.1	0.9	1.0
MgO	0.1	1.1	0.3	0.3	0.1	0.1
Na ₂ O	0.4	0.1	0.7	0.5	0.3	0.2
K ₂ O	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Organics		0.1	0.3	0.5		
Organ. C	0.1			0.2	0.4	0.1
SO ₃	0.1	0.2	1.6	0.1		0.3
Cl			0.1			0.1
SrO	2.9	0.3	0.1			
	Trace elements (ppm)					
Rare earth metals	6,200	4,800	900	600		
U ₃ O ₈	11	134	185	101	124	
As	10	13	13	11	18	12
Cd	1.2	1.3	15	9	53	53
Cr	19	1	200	60	6	
Cu	37	102	40	13		
Hg	33	0.1	0.1	0.02	0.2	0.6
Ni	2	2	35	28		
Pb		11	10	17	5	
Zn	20	6	200-400	70		
* Igneous						
Source Fertilizers Europe 2019						
https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Booklet_4_final.pdf						

Le minerai typique de phosphate est généralement un concentré qui contient environ 30 à 38% de P₂O₅ et 1,5 à 5% de fluor, avec des impuretés telles que les carbonates, la silice (souvent sous forme de grains de quartz), les argiles, les phosphates d'aluminium, les oxydes et les hydroxydes de fer. Les apatites peuvent également contenir d'autres éléments tels que les terres rares (parfois en quantités significatives), le strontium, le baryum, le cadmium, le magnésium, le zinc et des radioéléments. La radioactivité naturelle varie en fonction du type de roche. (Becker, 1988).

La production mondiale en phosphate marchand durant 2018, selon l'IFA (International Fertilizer Association), exprimée en P₂O₅ était de 63 347 ktP₂O₅ soit environ 204 million tonnes de phosphate (Figure 6).

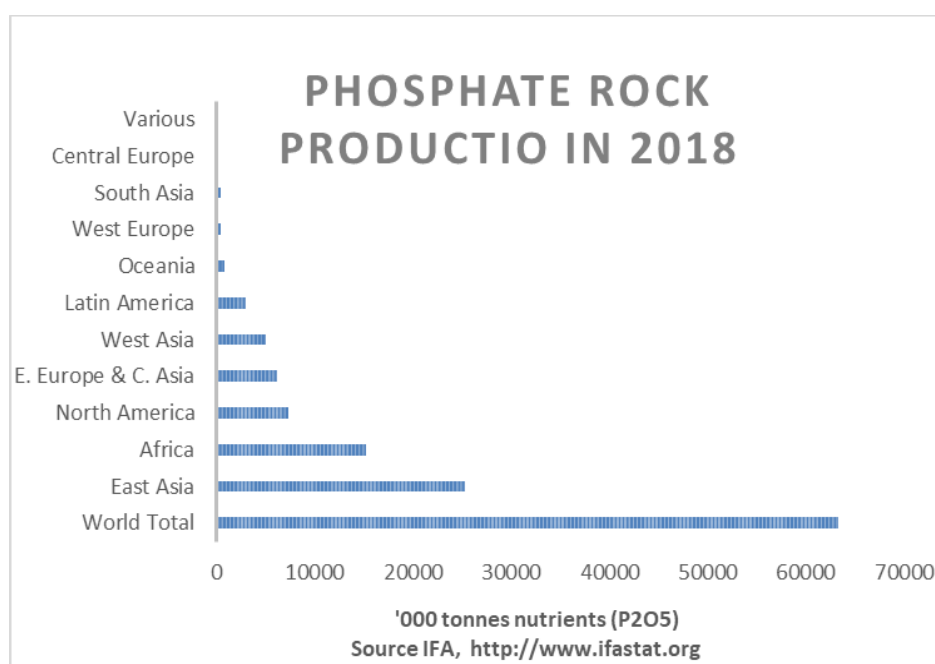


Figure 6: Production mondiale de phosphate par région (IFA, 2021).

I.3.2. Procédés industriels d'acide phosphorique

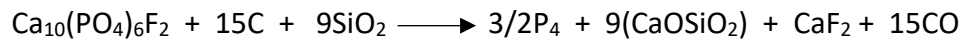
Depuis 1842, les procédés de production de l'acide phosphorique par voie humide se sont notablement développés, et ce n'est qu'en 1981 que le procédé thermique de fabrication d'acide phosphorique a été développé par le Dr. Robert Hard, d'Occidental Research Corporation (ORC) en USA. Malgré leur grande diversité, les procédés de fabrication d'acide phosphorique ont été classés en deux principales catégories à savoir les procédés de voie thermique et ceux de voie humide (Becker, 1988). Le tableau 6 donne une analyse typique de l'acide phosphorique industriel fabriqué selon différents types de procédés.

Tableau 6: Analyse typique de l'ACP industriel fabriqué selon différents types de procédés.

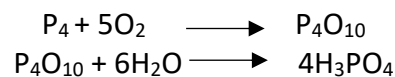
Composition	ACP qualité engrais (Voie sulfurique)	ACP qualité technique (Voie sulfurique)	ACP ultra pure (Voie thermique)
P ₂ O ₅	28 ~ 54%	61%	80%
SO ₄	2,5%	500 ppm	-
F	2,0%	30 ppm	< 20 ppm
Fe ₂ O ₃	0,3%	20 ppm	< 20 ppm

I.3.2.1. Le procédé thermique

La production d'acide phosphorique par voie thermique passe par deux étapes (Megy, 2008). Les grandes étapes du procédé sont illustrées sur la figure 7. En effet, le minerai phosphaté est réduit dans une première étape, avec un rendement d'environ 94 %, par du coke en présence de silice dans un four à 1500°C selon la réaction suivante :



Dans la deuxième étape le phosphore blanc liquide est oxydé à 60°C dans un réacteur (chambre de combustion) par l'oxygène de l'air pour produire l'oxyde P_4O_{10} . La réaction est fortement exothermique et la température atteint 1300°C. La chaleur dégagée par cette oxydation est employée pour produire de la vapeur d'eau sous pression. L'oxyde est ensuite mis en contact avec un flux d'acide phosphorique dilué pour produire par hydrolyse l'acide phosphorique. Cette hydrolyse peut être effectuée soit dans le réacteur d'oxydation soit séparément dans une tour d'absorption. Cette dernière configuration est la plus utilisée. L'acide produit est ensuite refroidi. La production d'acide phosphorique à partir de phosphore élémentaire peut être représentée comme suit :



L'évolution technologique du procédé thermique n'a pas été très fortement développée comparé au procédé de voie humide. Elle a été marquée principalement par le remplacement du four à arc électrique (mis en route jusqu'à 1985) par le four rotatif (mis en route à partir de 1985), et ce pour minimiser le coût d'énergie et augmenter la performance de valorisation thermique du phosphate.

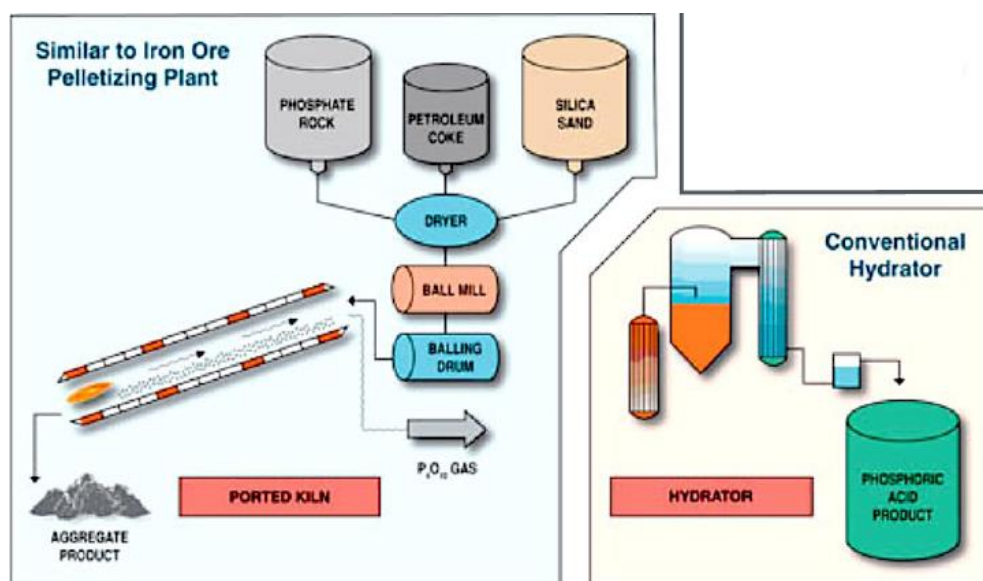
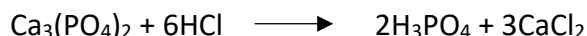


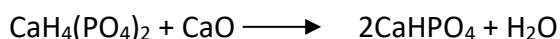
Figure 7: Procédé thermique de fabrication d'acide phosphorique (Furance Process) (Megy, 2008).

I.3.2.2. Le procédé par voie chlorhydrique

Jusqu'à présent, l'industrie de l'acide chlorhydrique a toujours eu comme débouché d'autres secteurs (textile, plastique, etc.) que l'industrie des phosphates. Par conséquent, son utilisation pour l'acidification des concentrés phosphatés n'a jamais été sérieusement envisagée. L'idée d'utiliser l'acide chlorhydrique pour la décomposition des minerais phosphatés a été proposée pour la première fois par Liebig en 1865, puis reprise ultérieurement par d'autres chimistes tels que Horsford, Koefoed, Newberry et Barrett (Waggaman, 1969). La décomposition des concentrés phosphatés par de l'acide chlorhydrique HCl peut être représentée par la réaction suivante :



Une solution épaisse et visqueuse est obtenue après évaporation de la solution issue de la réaction chimique, mais cette substance n'est pas adaptée à une utilisation comme engrais en raison de la présence hygroscopique du chlorure de calcium. Toutefois, il est possible de séparer le chlorure de calcium de la solution en la traitant avec de la chaux CaO. Cette méthode permet d'obtenir un précipité de phosphate dicalcique qui doit ensuite être lavé et filtré.

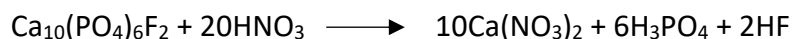


Le P2O5 présent dans le phosphate dicalcique, bien qu'il soit considéré comme "disponible", n'est pas soluble dans l'eau et nécessite une acidification pour être utilisé comme engrais. Les processus requis pour cela, ainsi que le coût de l'acide chlorhydrique, peuvent rendre cette méthode moins compétitive par rapport à la méthode classique utilisant l'acide sulfurique.

La voie chlorhydrique pour la production industrielle d'acide phosphorique comprend trois étapes distinctes : la dissolution de la roche phosphatée, l'extraction liquide-liquide (extraction, purification et lavage) et la concentration de l'acide.

I.3.2.3. Le procédé par voie nitrique

L'utilisation de HNO3 dans l'acidification des concentrés phosphatés n'est pas une idée nouvelle, et la production commerciale d'engrais à partir de roches phosphatées attaquées à l'acide nitrique a débuté dès les années 1930. Aujourd'hui, il existe plus de 80 installations industrielles utilisant le procédé nitrique pour l'acidification des concentrés phosphatés, avec une capacité installée de 4 Mt P2O5 (Pereira, 2003). L'intérêt renouvelé pour l'acide nitrique, comme pour l'acide chlorhydrique, découle non seulement de la possibilité de préserver les ressources naturelles en soufre, mais aussi et surtout de la nécessité de réduire les impacts écologiques du phosphogypse. La voie nitrique pour la production industrielle d'engrais phosphatés implique la réaction suivante :



Après la dissolution de la roche phosphatée, la solution obtenue, appelée lixiviat, peut subir différents traitements. Par exemple, Norsk Hydro, premier producteur mondial d'engrais basé en Norvège, a développé un procédé nitrique qui permet de récupérer la plupart de l'uranium, des lanthanides et du radium initialement présents dans la roche phosphatée, puis d'éliminer le radium. En Finlande, entre 1965 et 1972, l'industriel Kemira Oy a récupéré les terres rares après attaque nitrique de roches phosphatées.

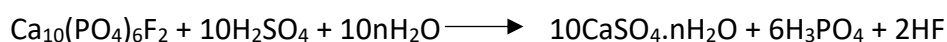
I.3.2.4. Le procédé par voie sulfurique

Tous les procédés de voie humide consistent en l'attaque acide du phosphate naturel, insoluble aux pH naturels des sols pour le transformer, en acide phosphorique H_3PO_4 . En pratique, la technologie industrielle exploitée à l'échelle mondiale à concurrence de 90%, met en œuvre l'acide sulfurique à 70-98% H_2SO_4 pour la production d'acide phosphorique même si des acides tels que HCl ou HNO_3 peuvent être également utilisés (Becker, 1988).

L'acide sulfurique demeure le plus utilisé, non seulement pour des raisons économiques, mais aussi parce que les produits de la réaction qui sont l'acide phosphorique et le gypse sont facilement séparables. Le sulfate de calcium peut cristalliser sous différentes formes en fonction du degré d'hydratation :

- ✓ La forme dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), le système cristallin prismatique monoclinique.
- ✓ La forme semi-hydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$), le système cristallin hexagonal,
- ✓ La forme anhydre ($CaSO_4$), le système cristallin orthorhombique.

La réaction d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique s'écrit comme suit :



Avec n, degré d'hydratation du sulfate de calcium, qui peut prendre la valeur 0, 1/2 ou 2 selon que le sulfate de calcium précipite sous forme d'Anhydre ($CaSO_4$), d'hémihydrate ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) ou de dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Les différentes plages de stabilité du sulfate de calcium sont fonction de la température et de la teneur en P_2O_5 de l'acide phosphorique, ainsi que l'excès sulfurique (Becker, 1988).

Suivant les conditions opératoires de cristallisation choisies lors de la mise en œuvre, les procédés d'attaque par voie sulfurique sont classés en cinq types. Le tableau 7 ci-après donne une comparaison de ces différents procédés.

Tableau 7: Comparaison des procédés d'ACP par voie sulfurique (Becker, 1988).

Procédé	Rendement P_2O_5	% P_2O_5 (ACP)	Co-produit	Technologies
DH	94-96%	26-32%	DH impur	PRAYON, RHONE - POULENC, JACOBS, SIAPE
HH	90-94%	40-52%	HH impur	PRAYON, YARA
HDH- 1 filtration	97% Faible consommation en H_2SO_4	30-32%	DH relativement pur	NISSAN, PRAYON, YARA
HDH- 2 filtrations	98,5% Faible consommation en H_2SO_4	40-52%	DH relativement pur	FISSONS, NISSAN, YARA
DHH- 2 filtrations	98% Faible consommation en H_2SO_4	32-38%	HH relativement pur	PRAYON

Le choix du procédé de fabrication d'ACP par voie sulfurique parmi les différents procédés existants n'est pas facile, il repose sur une analyse croisée de plusieurs paramètres d'ordre technique, économique et stratégique. La figure 8 illustre les éléments d'analyse clés à examiner pour le choix du procédé approprié. Le procédé Dihydrate (DH) représente environ 80% des procédés industriels de fabrication d'acide phosphorique par voie sulfurique (Figure 9).

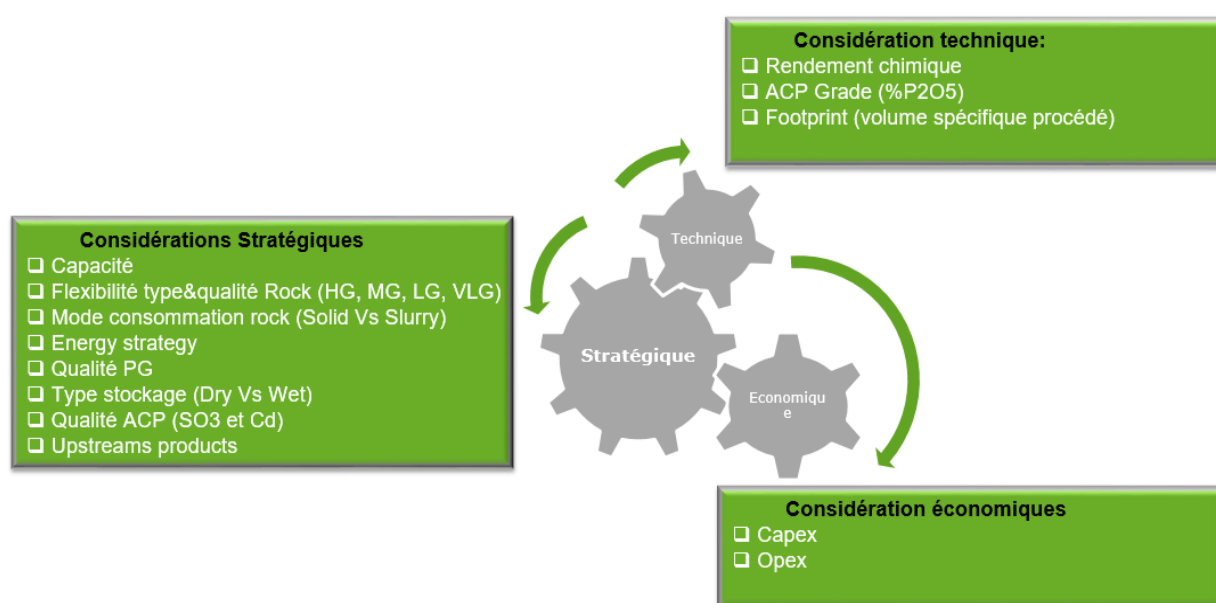


Figure 8: Eléments d'analyse du choix du procédé d'ACP.

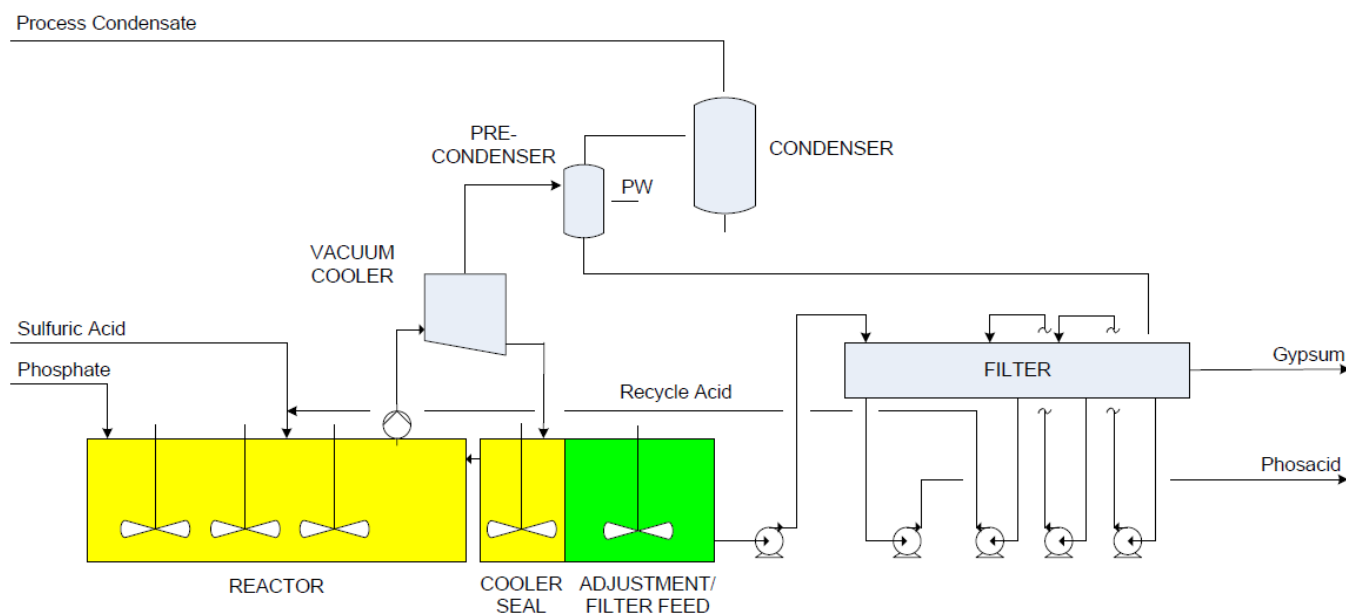


Figure 9: Procédé Dihydrate de fabrication d'ACP par voie sulfurique.

I.3.3. Part de marché

La production mondiale en acide phosphorique marchand durant 2018, selon l'IFA (International Fertilizer Association), exprimée en P_2O_5 était de 46839 kt P_2O_5 (Figure 10). La chine étant le plus grand consommateur d'acide phosphorique suivie des états unis.

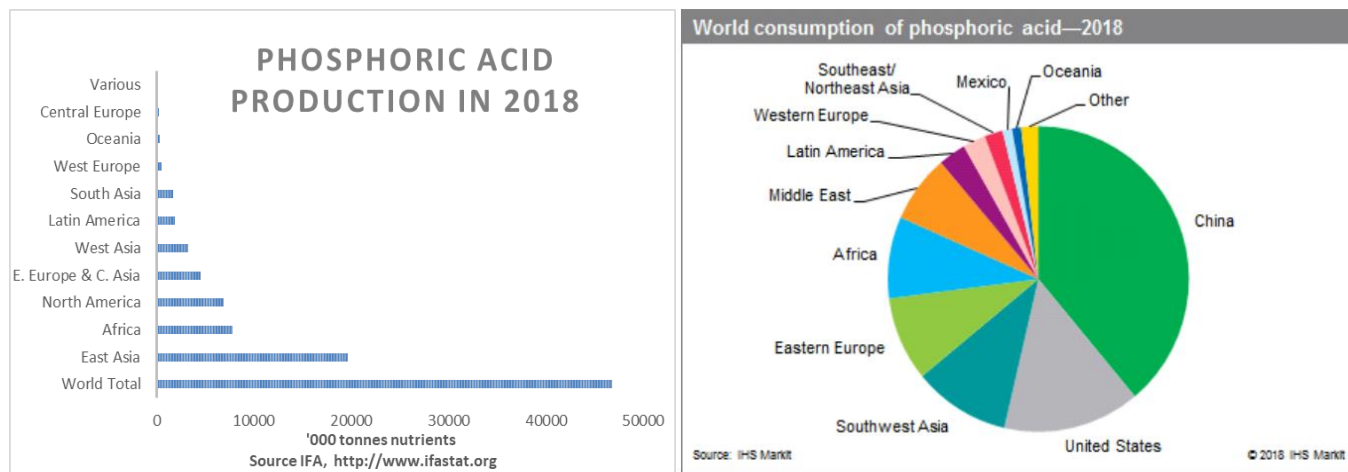
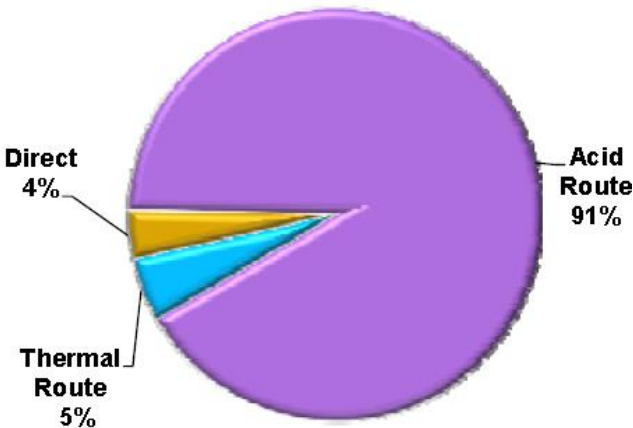


Figure 10: Production mondiale et consommation par région d'ACP en 2018 (IFA, 2021).

Pour des raisons économiques, la production d'acide par voie thermique est exclusivement consacrée à des applications spécifiques en pharmaceutique, en synthèse organique et électronique, nécessitant un acide de très haute pureté, elle est concentrée dans les pays ayant accès à l'énergie thermique à bas coût à l'instar de la chine. En effet, dans les procédés thermiques actuels seuls 20 % du phosphore produit sont convertis en acide phosphorique.

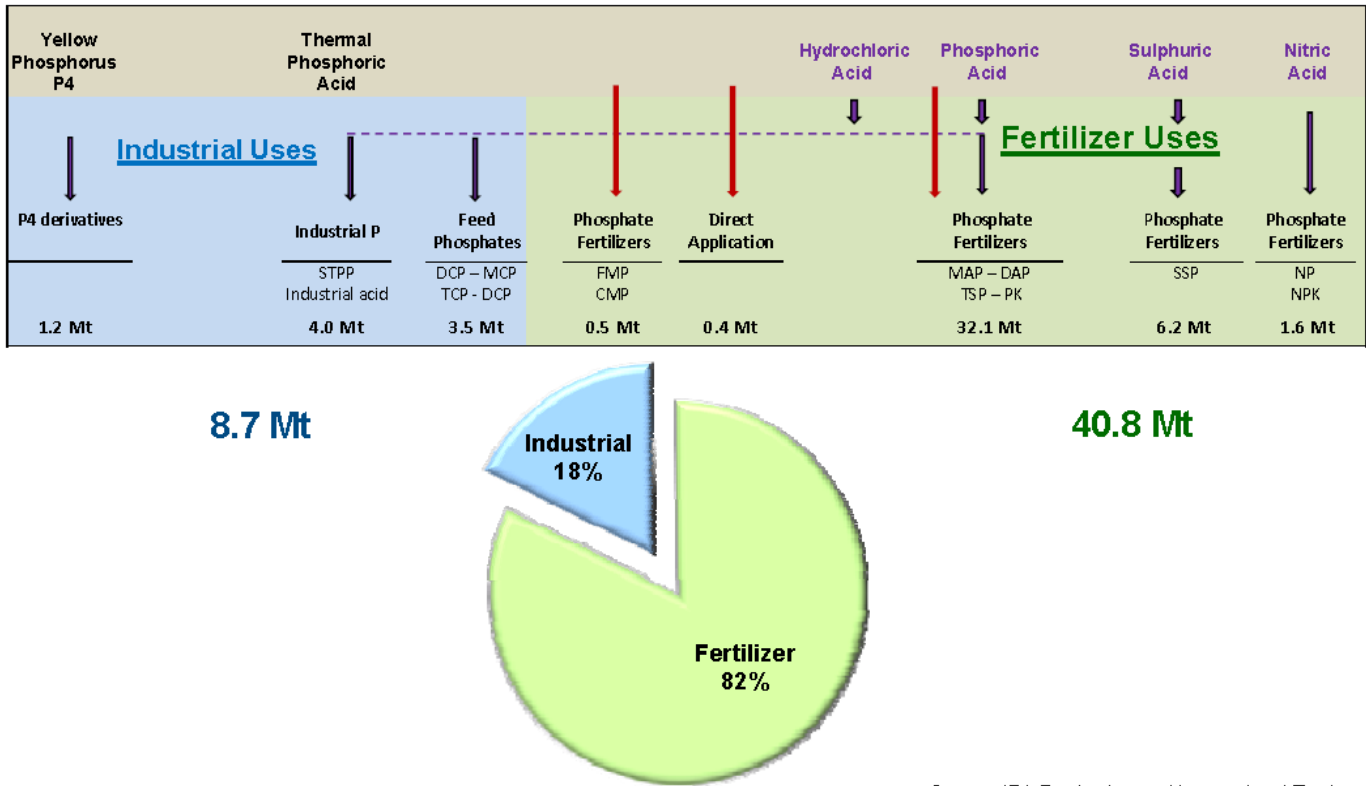
La figure 11 donne la consommation globale du phosphate par filière d'application. Ainsi, le plus grand marché du phosphate étant la filière d'acide phosphorique de voie humide et engrais, consommant environ 91% de la production mondiale du phosphate.

L'acide phosphorique est destiné à plus de 80% pour la filière des engrais alors qu'uniquement moins de 20% qui destinée pour les applications techniques et alimentaire. La figure 12 donne la segmentation globale du marché d'acide phosphorique.



Source: IFA Production and International Trade

Figure 11: Consommation du phosphate par filière d'application (IFA, 2021).



Source: IFA Production and International Trade

Figure 12: Segmentation du marché d'acide phosphorique (IFA, 2021).

I.4. Le cadmium dans l'industrie des phosphates et dérivés

I.4.1. L'enjeu cadmium

Les engrais phosphatés sont préparés principalement par l'intermédiaire de l'acide phosphorique. Ce dernier est aussi utilisé dans la fabrication de compléments alimentaires, dans l'industrie chimique et pour des besoins industriels divers. L'acide phosphorique est généralement obtenu par l'attaque des minerais naturels de phosphate tricalcique par de l'acide sulfurique. Outre l'élimination du phosphogypse, cette opération s'accompagne par l'extraction de différents cations initialement présents dans le phosphate. Ces cations peuvent être valorisables tels que les terres rares, l'uranium, le vanadium, ou toxiques tel que le cadmium, le mercure, l'arsenic, le plomb, etc.

Lors de la fabrication industrielle des qualités d'acide phosphorique technique, alimentaire ou ultra pure, l'élimination du cadmium est une opération incontournable et fait partie intégrante du procédé de purification d'acide phosphorique utilisé, à l'instar du procédé d'extraction liquide-liquide, du procédé d'extraction par résines échangeuses d'ions, du procédé de séparation par membranes, etc. Pour la filière des engrais phosphatés, selon l'IFA, la consommation mondiale devrait atteindre 57,8 millions de tonnes P_2O_5 (formule chimique du pentoxyde de phosphore) à l'horizon 2025 par rapport à une consommation de 48,3 millions de tonnes P_2O_5 en 2016 soit un taux de croissance annuel moyen de 2% entre 2016 et 2025 (IFA, 2021). La figure 13 illustre les prévisions de croissance de la consommation mondiale d'engrais phosphatés.

Parallèlement, la population mondiale devrait augmenter de 32% à l'horizon 2050, atteignant près de 9,8 milliards d'habitants. En même temps, la superficie de terres arables par habitant devrait diminuer de 22% à l'échelle mondiale pour s'établir autour de 0,17 hectares par habitant, notamment en raison de l'intensification des phénomènes d'urbanisation et d'industrialisation, d'après l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et l'Organisation Mondiale de la santé (WHO) (FAO/WHO, 2011). Par conséquent, afin de répondre au défi alimentaire mondial, un accroissement de la production d'engrais phosphatés ainsi que des rendements à l'hectare sont nécessaires pour être en mesure d'augmenter la production agricole. A ce contexte, auquel s'ajoute les considérations normatives, législatives et commerciales par rapport à la teneur en cadmium dans les fertilisants, la réduction de la teneur du cadmium dans les engrais phosphatés est devenue plus que jamais une opération nécessaire voire incontournable pour alimenter durablement le marché. Ainsi, l'élimination du cadmium peut se faire au niveau de différents stades de la chaîne de valeur du P, en l'occurrence l'enrichissement de la roche de phosphate, la production d'acide phosphorique et la production des engrais. Evidemment, les aspects économique et écologique sont critiques et déterminants dans le choix final de tout procédé développé qui, risque d'augmenter le prix des phosphates et dérivés et pourrait restreindre leur volume dans le marché.



Figure 13: Prévisions de croissance de la consommation mondiale d'engrais phosphatés (IFA, 2021).

I.4.2. L'aspect législatif lié au cadmium

L'évaluation communautaire des risques, a souligné que le cadmium était un métal lourd susceptible d'être puisé dans le sol par les plantes et capable de s'accumuler progressivement dans l'organisme humain jusqu'à atteindre des niveaux toxiques pour les reins, organes les plus sensibles au cadmium. Pour les groupes sensibles de la population (diabétiques, patients souffrant d'affections rénales, végétariens et fumeurs), le cadmium constitue donc une substance pour laquelle l'exposition devrait être réduite autant que possible. C'est pour cette raison que son utilisation a été fortement limitée par la réglementation européenne REACH (European Commission Report, 2006).

Le cadmium est principalement présent dans l'alimentation, en particulier dans les produits végétaux tels que les céréales, légumes, racines et tubercules, qui proviennent de sols contaminés par les retombées des pollutions atmosphériques et les pratiques agricoles. Cependant, le tabac accumule ce métal en quantités élevées (Romkens et al., 2017).

Le phosphore est un élément nutritif essentiel pour les plantes, apporté aux cultures sous forme d'engrais de synthèse fabriqué à partir de phosphate naturel de calcium. Cependant, le phosphate naturel contient souvent du cadmium comme impureté, provenant du gisement dans lequel il a été extrait. Les procédés conventionnels de fabrication d'engrais ne permettent pas d'éliminer le cadmium du produit final. Pour cette raison, certains États membres de l'Union Européenne limitent la teneur en cadmium des engrais phosphatés.

Depuis 2003, la Commission européenne a exprimé le souhait de réduire la quantité de cadmium dans les engrais phosphatés. En 2016, elle a proposé un règlement pour limiter la quantité de cadmium dans ces engrais à 60 mg/kg P_2O_5 pour les trois années suivant la promulgation, puis à 40 mg/kg P_2O_5 pour les neuf années suivantes, avant d'atteindre définitivement 20 mg/kg P_2O_5 (European Commission Report, 2016). Le Parlement européen a approuvé ce règlement en octobre 2017, mais a prolongé la période de transition pour atteindre la limite finale de 20 mg/kg P_2O_5 de 12 à 16 ans (European Parliament Report, 2017). Cependant, les producteurs de minerai de phosphate, les fabricants d'engrais et les syndicats agricoles ont exprimé leur opposition à ce règlement, affirmant que ces limites rendront inutilisables la plupart des minerais phosphatés importés par l'Union européenne et favoriseront les pays producteurs de minerais peu chargés en cadmium, comme la Finlande et la Russie. Ils ont également soutenu que cette mesure entraînerait une augmentation des prix des engrais en raison de la réduction de l'offre de matières premières ou de la mise en place de procédés de décadmiation pour la fabrication des engrais.

La nouvelle réglementation 2019 sur les engrais (European Union Report, 2019), vient remplacer la précédente réglementation de 2003 (European Commission Report, 2003), et fixe une norme harmonisée de 60 mg/kg de P_2O_5 dans les engrais phosphatés au niveau de l'Union Européenne, et ce à compter du 16 Juillet 2022. En perspective, une révision de la norme 60 mg/kg de P_2O_5 est envisageable à partir du 16 juillet 2026, uniquement sur la base d'une nouvelle proposition législative émanant de la Commission Européenne, qui devra tenir compte des technologies disponibles, des preuves scientifiques, et des considérations liées à la sécurité d'approvisionnement, le tout devant être approuvé à la fois par le Parlement Européen et le Conseil Européen avant qu'une nouvelle proposition de réglementation ne soit adoptée.

Plusieurs États membres de l'Union européenne ont mis en place des normes nationales pour limiter la teneur en cadmium des engrais phosphatés dans le but de protéger la santé humaine et l'environnement. Les États membres qui bénéficiaient déjà de dérogations pourront continuer à bénéficier de leurs normes nationales respectives, même avec la nouvelle réglementation de 60 mg/kg P_2O_5 à partir de 2022 dans toute l'Union européenne. Les pays qui souhaitent maintenir leurs normes nationales existantes ou en introduire de nouvelles pour des raisons scientifiques liées à la protection de l'environnement ou du milieu de travail pourraient notifier à la Commission les normes envisagées et les motifs de leur adoption après l'adoption de la réglementation. Le tableau 8 présente à titre indicatif les normes nationales adoptées par plusieurs pays nonobstant la nouvelle réglementation de 60 mg/Kg P_2O_5 à partir de 2022.

Tableau 8: Normes nationales de Cadmium dans les engrais, adoptée par plusieurs pays.

Pays	Limites en Cd (mgCd/KgP2O5)	Cd input dans le sol		Références
		Tons	g/ha.a	
Belgique	90 (volontaire)	5.5	3.7	(Pearse, 1995)
Danemark	45	2.6	0.9	(WHO, 2000)
France	-	92	3.2	(Scoullou et al., 2012)
Finlande	22	-	<0.1	(Pearse, 1995)
Allemagne	60 (volontaire)	20.4	1.7	(EFMA, 1995)
Irlande		9	1.8	(Scoullou et al., 2012)
Pays-Bas	-	3	4.5	(Moolenaar & Lexmond, 1998)
Norvège	35	-	-	-
Portugal	44	-	1.4	(MFG, 1996)
Espagne	-	30	1.5	(Scoullou et al., 2012)
Suède	-	1.1	0.5-0.8	(Pearse, 1995)
Suisse	115	0.5	1.2	(WHO, 2002)
Royaume-Uni	115	11.3	0.9-2.1	(Pearse, 1995)

I.4.3. Le cadmium dans les phosphates

Les plantes ont besoin de phosphore pour se développer et ce nutriment leur est généralement fourni par l'application d'engrais phosphatés sur les sols cultivés. Ces engrais sont produits à partir de roches de phosphate naturelles qui peuvent contenir des concentrations significatives de cadmium, en fonction de leur origine, comme cela est indiqué dans le tableau 9 (Roberts, 2014).

Tableau 9: Concentration en Cd (mg/kg) dans différentes roches sédimentaires ou ignées (Roberts, 2014).

Pays	Dépôt	Teneur moyenne en Cd (mg/Kg)	Plage de variation
Phosphates sédimentaires			
Chine	Kaiyang	<2	-
Jordanie	El-Hasa	5	3-12
	Shidyia	3	-
Maroc	Boucrâa	38	32-43
	Khouribga	15	3-27
	Youssoufia	23	4-51
Sénégal	Taiba	87	60-115
Syrie	Kneifiss	3	-
Togo	-	58	48-67
Tunisie	-	40	30-56
Etats Unis	Centre Floride	9	3-20
	Floride du Nord	6	3-10
	Idaho	92	40-150
	Caroline du Nord	38	20-51
Autres pays	-	12	<1-100
Moyenne	-	21	<1-150
Phosphates ignés			
Brésil	Araxa	2	2-3
	Catalao	<2	-
Afrique du sud	Phalaborwa	1	1-2
Russie	Kola	1	<1-2
Autres pays	-	1	1-5
Moyenne	-	2	<1-4

Les concentrations de cadmium dans les phosphates naturels peuvent varier considérablement en fonction de leur source. Les gisements de roches sédimentaires ont une teneur moyenne en cadmium d'environ 21 ppm, tandis que les roches ignées ont une teneur moyenne de seulement 2 ppm. Les niveaux de cadmium peuvent être beaucoup plus élevés dans les phosphates commerciaux, atteignant des valeurs maximales supérieures à 100 ppm.

Les phosphates naturels extraits en Finlande, en Russie, en Brésil et en Afrique du Sud sont des roches ignées, c'est-à-dire formées dans les profondeurs de la terre. Ces roches ont de très faibles teneurs en cadmium (moins de 5 ppm). Par contre, les phosphates naturels que l'on trouve en Afrique du Nord et de l'Ouest, ainsi qu'au Moyen-Orient, sont des roches sédimentaires, c'est-à-dire formées au fond des mers par la décomposition de matières organiques. Ces roches ont généralement des teneurs en cadmium beaucoup plus élevées. En Afrique du Nord et de l'Ouest (Maroc, Tunisie, Togo, Sénégal), les valeurs, à part les gisement Marocains de Khouribga et Gantour, sont souvent supérieures à 60 mg Cd/kg P₂O₅, tandis qu'au Moyen-Orient (Jordanie, Syrie), où les roches sont pourtant également d'origine sédimentaire, la teneur en cadmium est nettement moindre, se situant aux alentours de 20 mg Cd/kg P₂O₅.

Les pays d'Afrique du Nord et du Moyen-Orient sont actuellement les principaux fournisseurs du marché de l'UE.

En combinant différentes sources de phosphates naturels, un approvisionnement continu en engrais phosphatés ayant une teneur maximale de 60 mg Cd/kg P_2O_5 pourrait être garanti par ces pays producteurs. Toute limite inférieure entraînera la nécessité de mettre au point des traitements de décadmiation au cours de la chaîne de bénéficiation du phosphate brut, qui sont onéreux et compliqués, ou carrément le développement de nouveaux procédés de décadmiation appliqués au phosphate, à l'acide phosphorique voire aux engrais, dont le succès bien que prometteur, est incertain à court terme pour des raisons de coût, d'intégration à la chaîne de valeur produit, de conformité qualité et de limitation de capacité.

I.4.4. Transfert du cadmium dans la chaîne de transformation du phosphate

Le phosphate brut extrait au niveau de la mine est d'abord envoyé à la chaîne de bénéficiation prévue pour l'enrichissement du phosphate en P_2O_5 à travers l'élimination des argiles, les silicates et les carbonates. Elle est constituée des opérations de criblage, de débouage, de lavage, de broyage et de flottation. Les schémas de bénéficiation changent en fonction de la qualité du phosphate brut de départ ainsi que le profil de phosphate marchand cible.

La plupart des procédés de fabrication des engrais phosphatés sont des procédés de voie humide, et ce pour des raisons de coût, de facilité de transport et de réduction des émissions de poussières. La figure 14 représente typiquement au Groupe OCP la chaîne de transformation du phosphate depuis la mine jusqu'à la valorisation chimique et export.

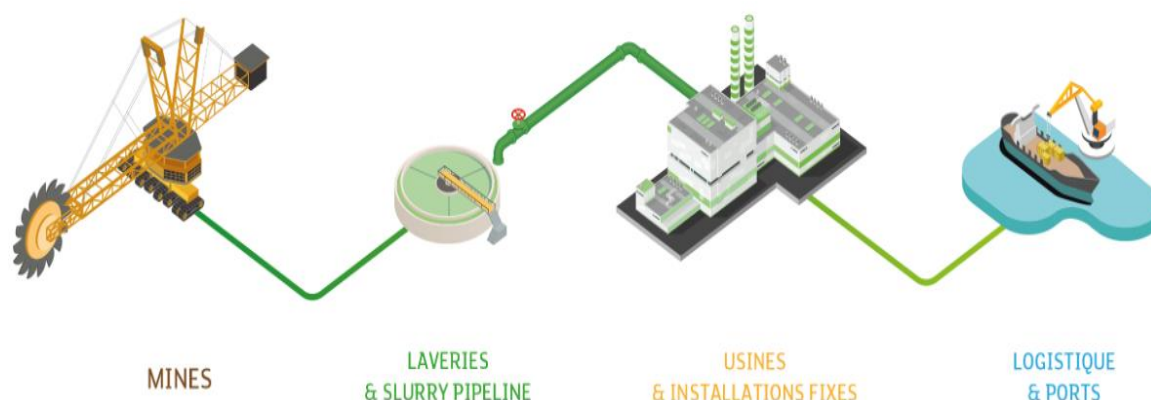


Figure 14: Chaîne de valeur de valorisation du phosphate (Site officiel OCP SA).

L'acide phosphorique étant le produit source du P dans les engrais, il est produit par la réaction du phosphate avec de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique dépendamment du procédé envisagé.

Il est couramment utilisé dans la fabrication de divers engrais, qu'ils soient liquides ou solides. Les types d'engrais les plus importants comprennent les superphosphates simples et triples (SSP et TSP), ainsi que les phosphates d'ammonium, qui sont des engrais binaires contenant de l'azote (N) et du phosphore (P), notamment le Monoammonium Phosphate (MAP) et le Diammonium Phosphate (DAP). Le procédé de fabrication des engrais DAP et MAP consiste à neutraliser l'acide phosphorique avec de l'ammoniac. Les plus courants sont le DAP 18-46-0 (18% N - 46% P_2O_5 - 0% K_2O) et le MAP 11- 52-0 (11% N - 52% P_2O_5 - 0% K_2O).

Au Maroc, la production est assurée par le Groupe OCP, premier producteur mondial de phosphate naturel (PN) avec une production annuelle de 37,6 millions de tonnes, et des capacités de production annuelles respectives en acide phosphorique et en engrais de 6,1 et 8,8 millions de tonnes (Figure 15).

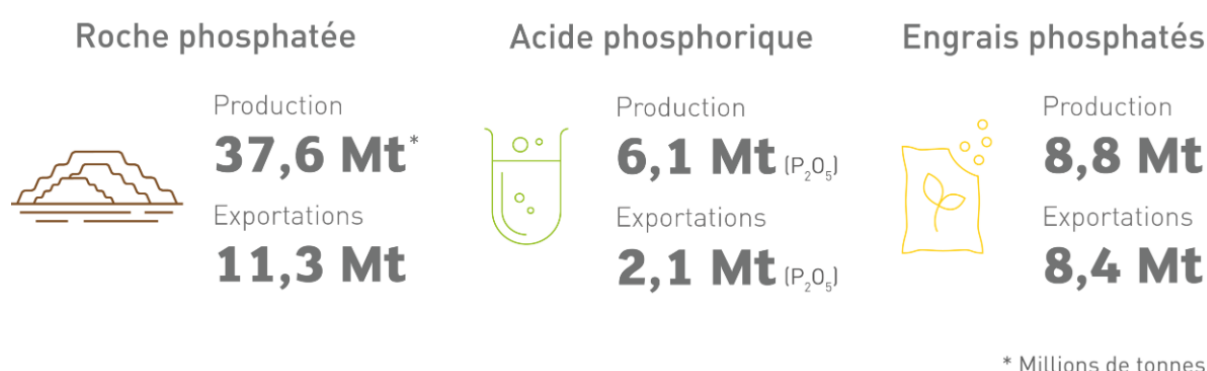


Figure 15: Capacités de production et d'export du Groupe OCP SA (Site officiel OCP SA).

L'engrais SSP est formé par l'acidulation du phosphate par de l'acide sulfurique; tout le Cd se trouvant au départ dans le phosphate se trouve dès lors dans le SSP et tous les engrais NPK fabriqués à l'aide du SSP. De même, tout le Cd du phosphate passe aux engrais NPK produits directement par attaque nitrique du phosphate (voie nitrophosphate). La teneur en Cd dans les engrais NPK fabriqués à l'aide du SSP peut être influencée par tout ajout d'acide phosphorique, de phosphate, d'engrais MAP et DAP, jugé utile pour ajuster les teneur N, P et K des engrais NPK.

L'acide phosphorique fait partie intégrante de la production des engrais MAP, DAP, TSP et parfois NPK. Les engrais MAP et DAP sont fabriqués par l'ammoniation de l'ACP. La majeure partie de la production d'acide phosphorique se fait par voie humide par voie sulfurique.

En fonction de la qualité chimique de la roche, le type de procédé utilisé (Dihydrate ou Hémihydrate) et les conditions spécifiques du procédé, environ 50 à 90% du Cd du phosphate est transféré à l'acide phosphorique (Van Kauwenbergh, 2001). Pour la voie Dihydrate, environ 90% du Cd passe dans l'acide phosphorique, le reste est transféré au gypse (sulfate de calcium dihydrate). Pour la voie Hémihydrate environ 50% du Cd passe dans l'acide phosphorique, le reste est transféré au sulfate de calcium hémihydrate.

La figure 16 représente un bilan industriel réel, que nous avons récemment réalisé dans le cadre de la présente thèse, quantifiant le transfert du cadmium dans la chaîne de transformation du phosphate par voie humide par attaque sulfurique selon le procédé Dihydrate (Samrane & Bouhaouss, 2022a).

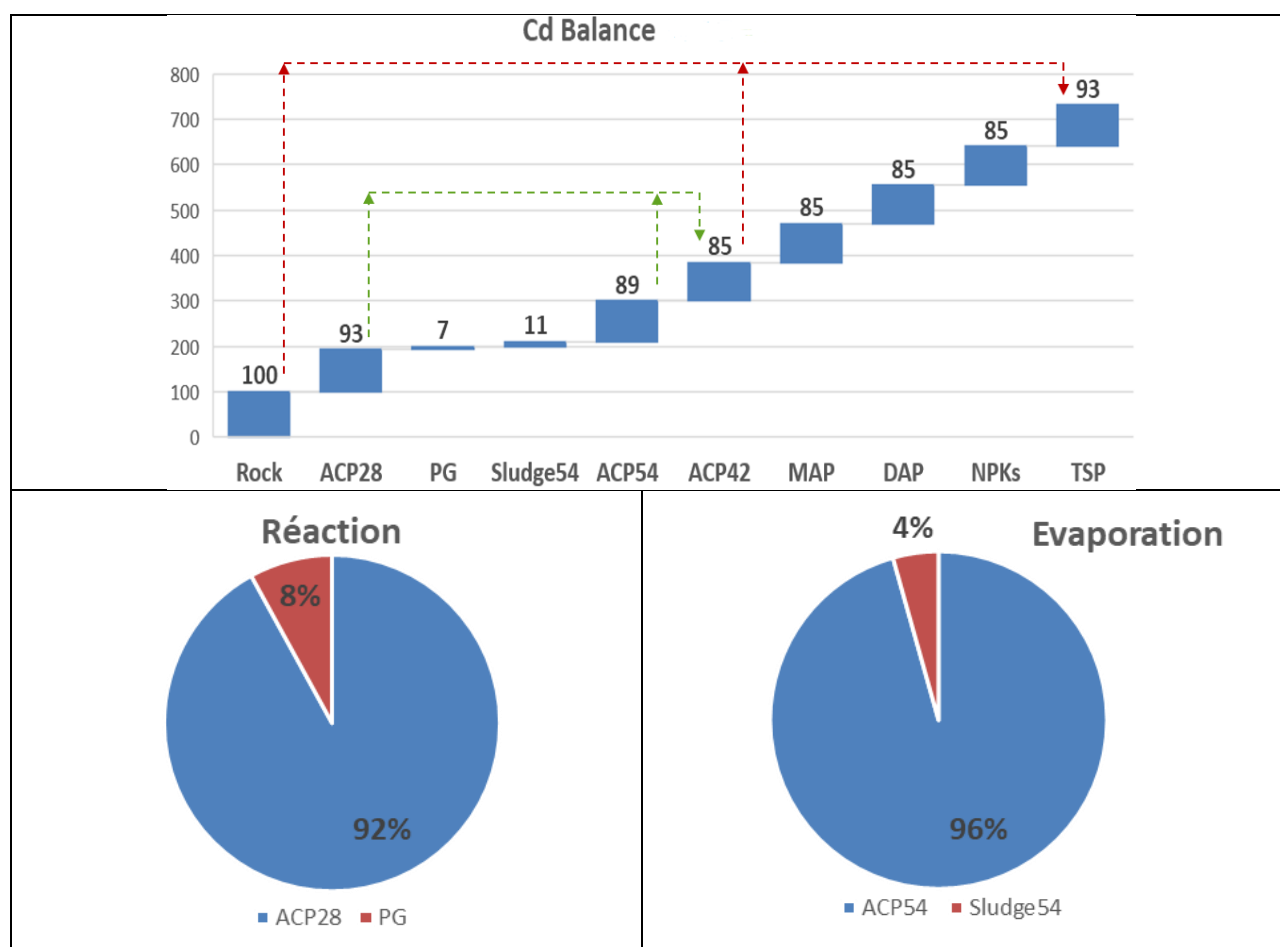


Figure 16: Bilan industriel du transfert du cadmium dans la chaîne de valeur (Samrane & Bouhaouss, 2022a).

Les engrais MAP et DAP contiendront tout le Cd de l'acide phosphorique utilisé pour leur fabrication. Quand l'acide phosphorique utilisé pour produire du DAP est clarifié et les boues sont éliminées, la teneur en Cd est diminuée dans le DAP. Pour les engrais MAP et TSP, les teneurs en Cd peuvent parfois être plus élevées quand les boues de clarification sont utilisées dans leur fabrication.

L'engrais TSP en particulier peut contenir plus de Cd que l'acide phosphorique utilisé dans sa fabrication. Au fait, le TSP est produit en utilisant le phosphate et l'acide phosphorique. Un TSP typique étant 0-46-0. Habituellement, le même phosphate est utilisé pour produire l'acide phosphorique et le TSP, ainsi en fonction des caractéristiques du phosphate, de l'acide phosphorique et de la quantité en P_2O_5 soluble dans l'eau dans le produit TSP cible, le rapport massique entre le phosphate et l'acide phosphorique utilisés est variable. Par conséquent, une partie du Cd est amené par le phosphate tandis que la grande partie est amenée par l'acide phosphorique, qui comme indiqué précédemment peut varier de 50 à 90% par rapport au Cd du phosphate.

La figure 17 donne le schéma de transfert du cadmium à partir du phosphate marchand aux produits dérivés dépendamment des procédés de fabrication d'acide phosphorique et d'engrais.

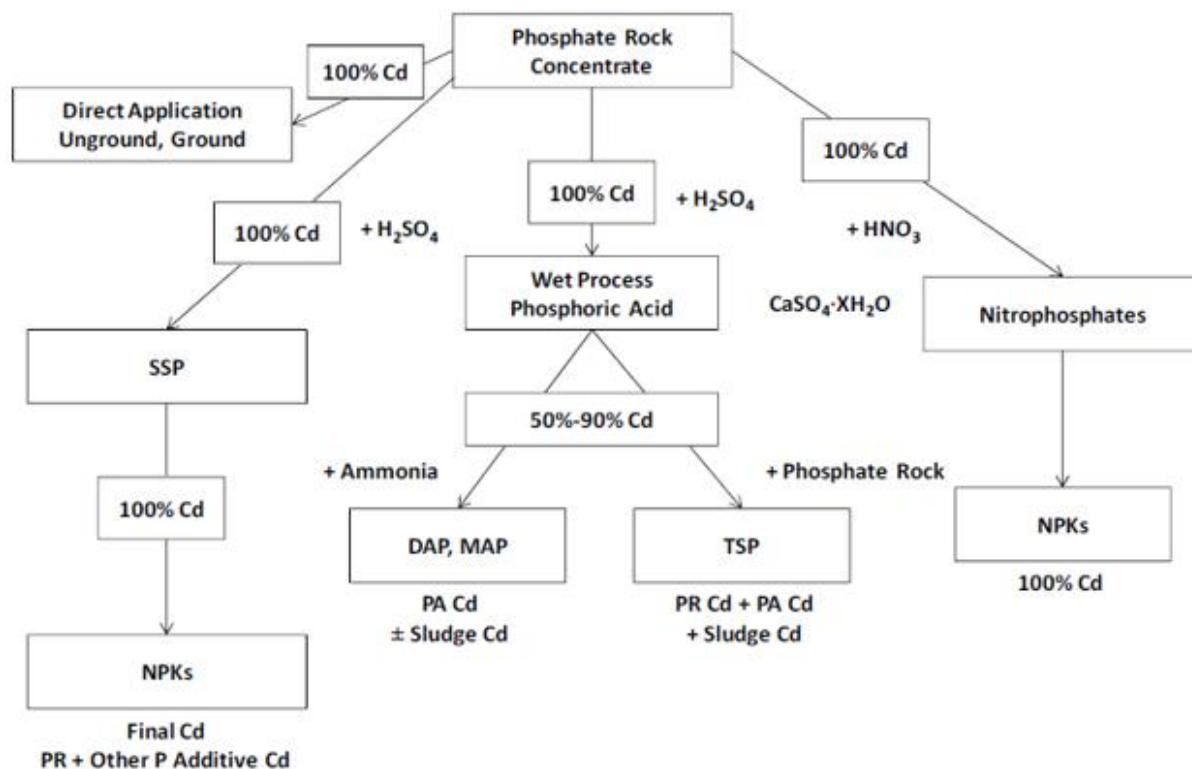


Figure 17: Schéma de transfert du cadmium de la roche phosphatée aux engrais (IFDC, 2013).

I.4.5. Mobilité et biodisponibilité du cadmium en milieu terrestre

Les niveaux de cadmium présents naturellement dans les couches superficielles des sols cultivés varient entre 0,2 et 0,4 mg/kg (Bourrelier et al., 1998). Dans certains cas de pollution, tels que l'épandage de boues contaminées, ces niveaux peuvent dépasser 150 mg/kg (Alloway, 1995).

Le cadmium est considéré comme étant relativement mobile par rapport à d'autres métaux en traces, comme le cuivre ou le plomb, dans les sols (Bourrelier et al., 1998). Cependant, sa disponibilité pour le transport ou l'immobilisation, ainsi que sa phytodisponibilité aux interfaces solution/solide et solution/plante, dépendent de nombreux paramètres biogéochimiques liés à la nature du sol, au contexte microbiologique et aux formes chimiques du cadmium dans la solution du sol et associé à la phase solide. Par conséquent, la répartition du cadmium dans le système et son impact ne peuvent être expliqués simplement par la connaissance de la concentration totale de cet élément dans le milieu.

Les principales formes du cadmium présentes dans la solution du sol comprennent le Cd^{2+} , CdSO_4 , CdCl^+ et CdHCO_3^+ , en l'absence de ligands organiques (Sposito, 2008). Le cadmium peut former des complexes de coordination avec les acides organiques carboxyliques tels que l'acide citrique, oxalique, et malique, qui sont souvent présents dans les couches superficielles des sols cultivés. Ces associations altèrent son comportement aux interfaces et peuvent faciliter son entraînement avec la phase liquide dans certaines conditions, notamment lors de la formation de complexes stables.

Le carbonate de cadmium a une très faible solubilité dans les sols calcaires, ce qui limite la concentration de cadmium en solution. Dans ces sols, les carbonates tels que (CaCO_3 , (Ca_xMg_y) CO_3 ...) jouent également un rôle important dans la sorption de l'élément et contrôlent sa distribution et sa mobilité (McBride, 1980). D'autres constituants solides du sol, tels que la matière organique et les argiles (avec une affinité croissante de kaolinite à illite à smectite), ont également une influence sur le comportement du cadmium aux interfaces solide/solution. Le pH et la composition cationique de la solution du sol, y compris les cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} , sont également importants dans la régulation de ces réactions.

La capacité des plantes à absorber le cadmium varie considérablement en fonction de l'espèce végétale considérée, de la disponibilité en cadmium biodisponible dans le sol, et de divers facteurs biophysicochimiques tels que le pH. La répartition du cadmium dans la plante est inégale et la feuille est souvent l'organe cible privilégié. Le facteur de transfert racinaire du cadmium aux plantes varie de 0,1 à 10, ce qui est généralement supérieur à celui de la plupart des autres métaux traces (Alloway, 1995). Par ailleurs, il existe une importante variabilité de ce paramètre entre les différentes espèces végétales.

La relation entre l'affinité des constituants du sol pour le cadmium et le pH est un facteur important qui influence l'adsorption de ce métal. De même, l'accumulation de cadmium dans les plantes est largement influencée par le pH du sol, ainsi que d'autres caractéristiques du sol telles que la concentration totale de cadmium, la teneur en matière organique, la présence d'argiles et d'hydroxydes de fer, la présence de carbonates, et la concentration cationique de la solution. Par exemple, l'augmentation de la concentration de calcium dans le sol diminue l'absorption du cadmium par les plantes en raison de la compétition entre le calcium et le cadmium (Grant et al., 1999).

Le transfert du cadmium dans les plantes est lié à la capacité élevée de translocation des racines vers le reste de la plante, que ce soit par transport actif, transport via les métaux essentiels ou absence de séquestration dans les racines. Les phytochélatines (PC) seraient responsables de la capture intracellulaire du cadmium. Les PC sont de petits peptides riches en sulfures (γ Glut-Cyst) $_{n-X}$ ¹, qui ont une forte affinité pour les métaux divalents tels que le Cd^{2+} . Les isoformes des phytochélatines varient en fonction des végétaux et dépendent de la nature de l'acide aminé (X) (Jumarie et al., 2001).

Lorsqu'il y a présence de cadmium, ces peptides sont fortement synthétisés par une enzyme du cytoplasme. La formation d'un complexe Cd-PC permet de réduire la toxicité du cadmium, ce complexe étant 1000 fois moins toxique pour la plupart des enzymes des végétaux que l'ion libre Cd^{2+}

Lorsqu'il est présent dans des concentrations naturelles, le cadmium affecte les plantes en retardant le développement des jeunes pousses, en provoquant une chlorose et en perturbant la photosynthèse (Das et al., 1997). La chlorose résulte d'une perturbation du métabolisme foliaire du fer et du zinc. La présence de cadmium dans le milieu de culture entraîne ainsi une réduction de l'absorption de fer et une modification du rapport fer/zinc dans la feuille.

Les plantes possédant de hautes compétences pour stocker les métaux peuvent être employées pour assainir les eaux des rivières et des sols en milieu naturel. Ce processus, connu sous le nom de phytoremédiation, est actuellement l'objet d'études en vue de son optimisation par la biologie moléculaire. Certaines espèces telles que la moutarde indienne (genre Brassicaceae), les saules et les peupliers ont une capacité importante à accumuler les métaux tels que le cadmium, le chlore, le nickel, le zinc et le cuivre, et pourraient être utilisées pour extraire ces métaux du sol via un processus de phyto-extraction (Vandecasteele et al., 2002).

I.5. Conclusion

Le cadmium est naturellement présent à l'état de traces dans un large éventail de types de roches qui composent la croûte terrestre. Le cadmium est particulièrement enrichi dans certains gisements de charbon, de zinc et de roches phosphatées. La croissance de la production mondiale du cadmium reflète une demande faible sur ce métal. Le levier de la demande en cadmium étant les batteries (accumulateurs cadmium-nickel).

La croissance rapide de la productivité agricole et le système alimentaire mondial sont des moteurs majeurs du développement de l'industrie du phosphate et dérivés, qui représente aujourd'hui une partie très importante de l'économie mondiale. Afin de relever le défi alimentaire mondial, une augmentation de la production d'engrais phosphatés et des rendements à l'hectare est nécessaire pour pouvoir augmenter la production agricole.

La nouvelle réglementation 2019 fixe une norme harmonisée de 60 mg/kg de P_2O_5 dans les engrais phosphatés au niveau de l'Union Européenne, et ce à compter du 16 Juillet 2022. En perspective, une révision de la norme 60 mg/kg de P_2O_5 est envisageable à partir du 16 juillet 2026, uniquement sur la base d'une nouvelle proposition législative émanant de la Commission Européenne, qui devra tenir compte des technologies disponibles, des preuves scientifiques, et des considérations liées à la sécurité d'approvisionnement.

Dès lors, l'élimination du cadmium à partir du phosphate et/ou d'acide phosphorique est devenue plus que jamais une opération nécessaire pour approvisionner durablement le marché en engrais phosphatés à bas cadmium. De toute évidence, les aspects économiques et durables sont très importants et décisifs pour décider de la technologie d'élimination du cadmium à implémenter. À court terme, la meilleure pratique serait de réduire le cadmium à la source par la consommation des phosphates pauvres en cadmium.

A moyen et long termes, des technologies industrielles rentables semblent être impérativement requises et mises en œuvre à l'échelle industrielle au niveau du traitement minier et de transformation chimique des phosphates, ce qui serait coûteux et risquerait d'augmenter le prix des phosphates, de l'acide phosphorique et des engrais, et pourrait ainsi restreindre leur volume dans le marché.

Chapitre II :

**ETAT DE L'ART DES PROCEDES
DE DECADMIATION A PARTIR DU PHOSPHATE ET D'ACP**

II.1. Introduction

Plusieurs procédés de décadmiation d'ACP ont été développés autour des techniques telles que la précipitation, l'extraction liquide-liquide, les résines échangeuses d'ions, la flottation ionique et l'électrolyse. En ce qui concerne la décadmiation de la roche du phosphate les techniques explorées se limitaient au traitement thermique et à la lixiviation acide (MFG, 1996).

Sur le plan industriel, la mise au point de procédés viables, économiques et intégrés industriellement pour l'élimination du cadmium du phosphate et dérivés, était toujours un défi de taille que l'industrie de phosphate devrait relever, d'autant plus que l'on tend vers une exigence de marché de plus en plus stricte pour ce qui concerne la teneur en cadmium dans les engrais, en outre de l'augmentation des coûts de la matière première et d'énergie, la grande concurrence sur le marché des phosphate et dérivés, ainsi que le positionnement des phosphates ignés comme étant des phosphates naturels pauvres en cadmium et en métaux lourds.

Face à ces divers enjeux, il est évident que l'aspects économique est déterminant pour décider du choix du procédé d'élimination du cadmium du phosphate et dérivés. A court terme, pour l'élimination du cadmium du phosphate et dérivés, la meilleure pratique serait de réduire le cadmium à la source, et ce en privilégiant la consommation et la valorisation des phosphates pauvres en cadmium. Cependant à moyen et long termes, des solutions industrielles devraient être impérativement développées au niveau de la mine et la transformation chimique des phosphates, ce qui risque d'augmenter le prix des phosphates et dérivés, et pourrait de ce fait restreindre leur volume dans le marché.

A l'heure actuelle, l'état de l'art bibliographique et le benchmark industriel concernant la l'élimination du cadmium du phosphate et l'ACP font référence à plusieurs travaux. Les techniques les plus prospectées jusqu'à lors pour le cas du phosphate, mettent en œuvre le traitement thermique, la flottation, la lixiviation chimique et le traitement biologique. Pour le cas de l'ACP, nous trouvons les techniques de cocrystallisation, l'extraction liquide-liquide, les résines échangeuses d'ions, l'adsorption, la biosorption, l'électrolyse, la précipitation chimique par des additifs chimiques, ainsi que la flottation ionique.

Pour toutes ces solutions prospectées, le coût reste le facteur déterminant pour aller à l'industrie. D'autres facteurs sont aussi important à prendre en compte à savoir, l'aspect écologique, la gestion des co-produits et le potentiel d'extrapolation à échelle industrielle tant qu'au niveau capacité qu'au niveau intégration à la chaîne de valeur existante.

II.2. Le traitement thermique du phosphate

L'élimination du cadmium des minerais de phosphate par calcination est régie par les propriétés physiques connues du cadmium métal et de l'oxyde de cadmium. Le cadmium peut être éliminé de la roche phosphatée par calcination plus efficacement à des températures comprises entre environ 850°C et 1150°C, dans une atmosphère oxydante, inerte ou dans des conditions réductrices, dans cet intervalle plus la température est élevée plus l'élimination du cadmium sera efficace. Cette calcination est régie par les propriétés physiques du cadmium métal qui s'évapore à 765°C et de l'oxyde du cadmium s'évaporant à 900-1000°C (Britel et al., 1991).

Du point de vue thermodynamique, des calculs d'équilibre et de spéciation du cadmium durant la combustion du charbon ont été effectués dans une plage de température 25°C-1500°C, de pression 1 atm et d'excès d'air 1,2 (Liu et al., 2010). La distribution d'équilibre des espèces cadmium est présentée à la figure 18. Le chlorure gazeux (CdCl_2) est la principale espèce du cadmium entre 500 et 900°C. À des températures plus élevées, le CdSiO_3 , puis dans une moindre mesure le CdAl_3O_4 et le CdO sont les espèces dominantes, ce qui explique que la volatilisation du Cd diminue avec le temps en raison des réactions chimiques à haute température.

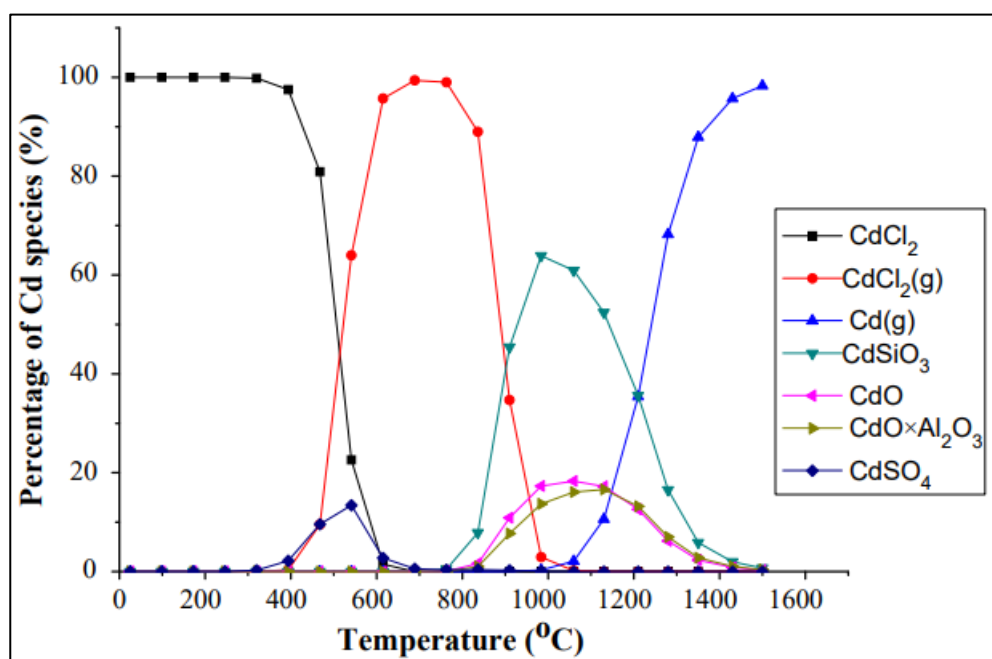


Figure 18: Equilibre de distribution des espèces cadmium durant la combustion du charbon (Liu et al., 2010).

II.2.1. Le traitement thermique sous atmosphère oxydante

Les procédés de calcination sous atmosphère oxydante existant actuellement à l'échelle industrielle pour le traitement des minerais de phosphate, ne permettent pas l'élimination du cadmium à un niveau acceptable (Chik et al., 1991).

Des procédés de traitement thermique à haute température sous atmosphère contrôlée ont été proposés dans ce but. Ainsi, nous trouvons le procédé de traitement thermique en présence de sels de chlorure, du chlore, d'acide chlorhydrique ou des composés chlorés organiques et minéraux, permettant à la calcination de s'opérer à une température aussi basse que 700°C et extraire le cadmium sous forme de chlorure de cadmium (Figure 19), mais cela entraîne une corrosion excessive (Wang et al., 2017). La réaction du chlorure avec le cadmium lors du traitement thermique à haute température étant similaire à celle du plomb (Yoo et al., 2005). Elle s'écrit:

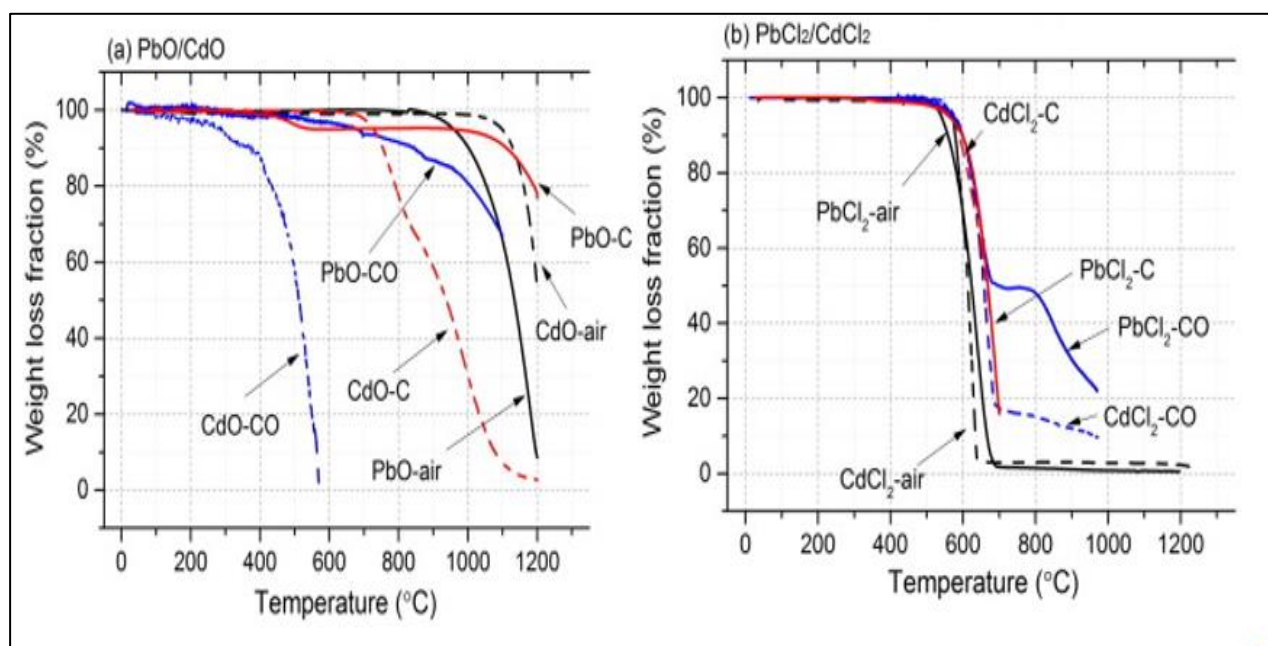
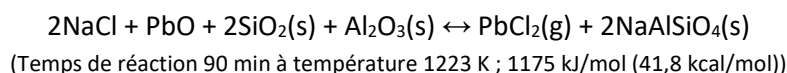


Figure 19: Impact du chlore sur l'élimination du cadmium par voie thermique (Wang et al., 2017).

(a) : Elimination du Cd et Pb par traitement thermique en atmosphères oxydante et réductrice.

(b) : Elimination du Cd et Pb par traitement thermique en atmosphères oxydante et réductrice, en présence de composés chlorés.

Des recherches importantes ont été menées dans le domaine de la calcination du phosphate, conduisant au dépôt de plusieurs brevets (Angevine & Leyshon, 1977; Baechle & Plessen, 1984; Chik et al., 1991; Hundebol, 1985). A titre d'exemple, le procédé CERPHOS d'OCP (Centre d'études et de Recherches des Phosphates Minéraux), permet l'élimination du cadmium par calcination en deux étapes (Figure 20), une première calcination à température élevée sous atmosphère légèrement oxydante à réductrice à une température supérieure ou égale à 750°C, suivie d'une seconde étape de calcination sous atmosphère nettement oxydante comprise en 750 et 850°C (Chik et al., 1991).

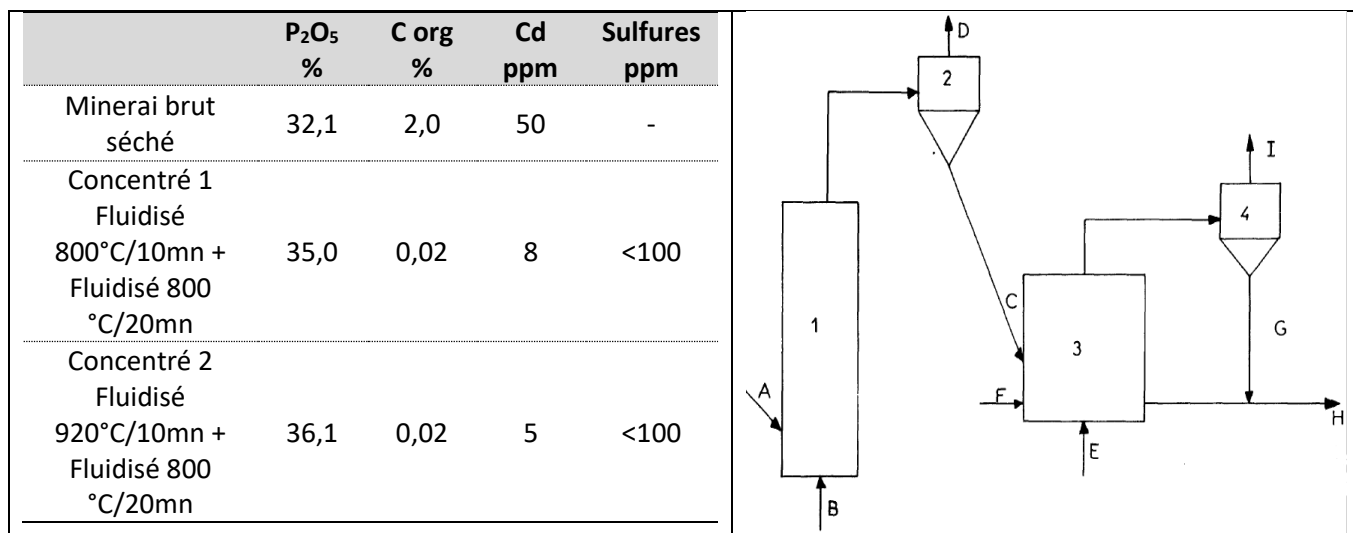
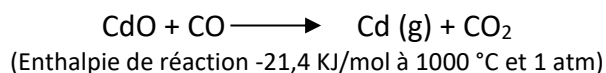


Figure 20: Procédé Cerphos de décadmiation du phosphate par voie thermique (Chik et al., 1991).

II.2.2. Le traitement thermique sous atmosphère réductrice

Les procédés de calcination sous atmosphère réductrice sont les principaux procédés d'élimination du cadmium par voie thermique à partir des phosphates, ils sont fondés sur le principe de réduction-volatilisation à haute température (1000 à 1100°C) (Hundebol, 1985). En effet, à ces températures, le maintien d'une atmosphère réductrice à très légèrement oxydante (présence ou non de matières organiques dans le minerai) permet la réduction sous forme de cadmium métal selon la réaction suivante :



Les procédés de calcination sous atmosphère réductrice s'effectuent en quatre sections distinctes. Le minerai ou le concentré de phosphate humide est d'abord séché et préchauffé avant d'alimenter le réacteur de réduction avec une volatilisation du cadmium à haute température sous atmosphère contrôlée. Le produit décadmié alimente ensuite une série d'échangeurs de chaleur solide-gaz où il est refroidi. Dans ces procédés, les gaz de traitement quittant le réacteur à haute température sont épurés après refroidissement, avant d'être rejetés à l'atmosphère (Angevine & Leyshon, 1977) .

Le traitement thermique du phosphate à différentes températures (700-900°C) sous H₂S gaz, montre l'extraction du cadmium de la structure de l'apatite essentiellement sous forme de CdS. Dans ce cas, les ions OH⁻ ou F⁻ de l'apatite sont remplacés par des ions S²⁻ provenant de la décomposition du gaz H₂S (Britel et al., 1991). Il semble que la seule installation construite au monde pour éliminer le cadmium à partir du phosphate, d'une capacité de traitement de 75 t/h, a été installée par la compagnie Nauru Phosphate Corporation sur l'île de Nauru, et a permis de réduire la teneur en cadmium du phosphate Nauru de 600 à moins de 120 mg/kg P, le coût exact de la calcination n'est pas connu (Van Kauwenbergh, 2001).

Un autre aspect lié aux procédés de traitement thermique du phosphate pour éliminer le cadmium, consiste au traitement et à l'élimination du cadmium dans les gaz de sortie. L'épuration de ces gaz de traitement générés à haute température, notamment en vue de récupérer leur chaleur et de la recycler dans le procédé, peut être réalisée par adsorption du Cd sur des produits poreux à base de silicate et/ou d'alumine (Uberoi & Shadman, 1990).

D'autres travaux ont été consacrés à l'étude des interactions à haute température entre les composés métalliques volatils d'une part, et différents adsorbants solides d'autre part, et ce en vue de l'épuration des gaz issus aussi bien de la combustion du charbon et du fuel lourd, que ceux de l'incinération des déchets industriels et domestiques (Nounah, 1992) et (Lee & Johnson, 1980).

C'est ainsi que des composés aluminosiliceux poreux ont été testés pour l'élimination de vapeurs de métaux toxiques tels que le plomb, contenus dans les gaz générés par les procédés de combustion-incinération (Uberoi & Shadman, 1990). Les résultats obtenus ont montré que le plomb se combine avec certains adsorbants comme la kaolinite, pour former des aluminosilicates de Pb (Figure 21), produits très stables et insolubles dans les acides faibles.

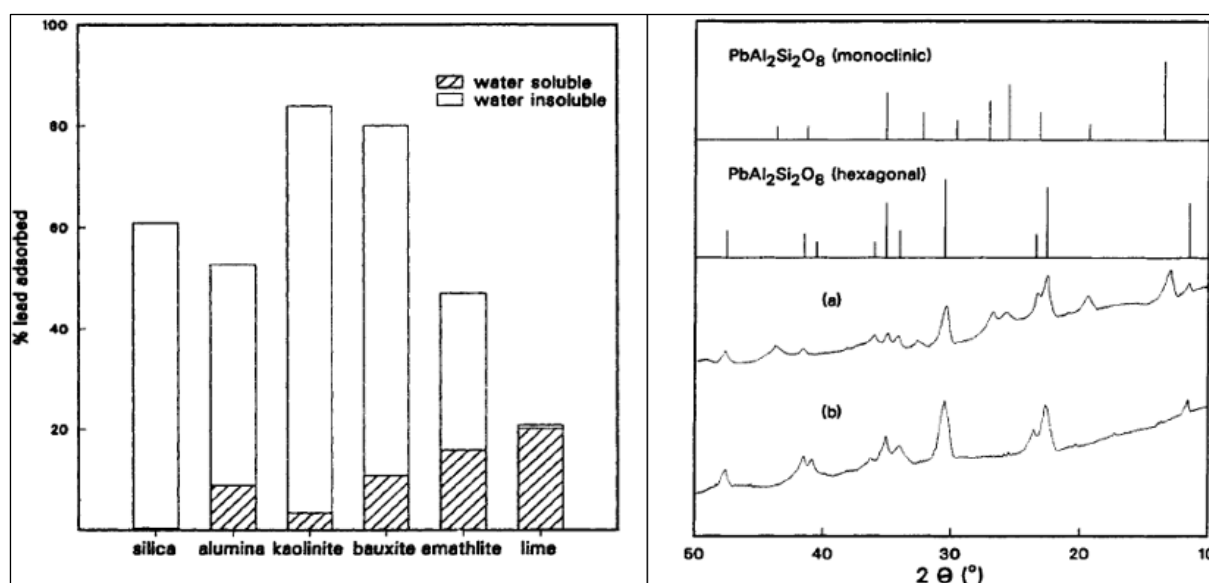


Figure 21: Condensation réaction à 700°C du $PbCl_2$ sur matériaux naturels poreux (Uberoi & Shadman, 1990).

Graphique à droite : DRX du Kaolinite (a) et Bauxite (b) après d'adsorption du Pb.

Graphique à gauche : Pourcentage d'adsorption du Pb par type de matériau poreux.

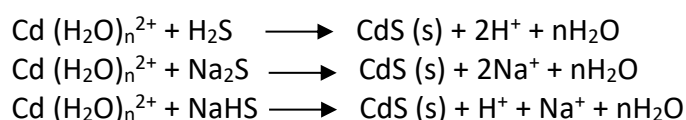
De même, des études ont montré la fixation du Pb et du Cd sur différents adsorbants (bauxite, zéolithe, chaux, sable et alumine) au cours de la combustion-incinération en lit fluidisé (Punjak et al., 1989). Leurs résultats indiquent des efficacités d'élimination de ces éléments comprises entre 30 et 97% suivant le métal, l'adsorbant et la température considérée (600 à 900°C). Par ailleurs, les études thermodynamiques effectuées par ces auteurs montrent la possibilité de formation de certains composés de Cd tels que $CdSiO_3$ et $CdAl_2O_4$, à des températures inférieures respectivement à 850°C et 950°C, par réaction entre le cadmium (sous ses différentes formes et notamment sous forme de $CdCl_2$) d'une part, et la silice et l'alumine d'autre part.

II.3. Elimination du cadmium par précipitation

La méthode de purification de l'acide phosphorique qui repose sur la précipitation implique la formation de composés solides de métaux lourds dans des conditions thermodynamiques optimales. Le cadmium, par exemple, peut être précipité sous forme de divers composés tels que des hydroxydes ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), des carbonates (CdCO_3) ou des sulfures (CdS). Bien que cette approche soit prometteuse pour éliminer les métaux lourds, elle n'a pas encore été mise en œuvre à grande échelle en raison de la complexité de la technologie requise (réacteurs, filtres, agitateurs, etc.). En outre, les coûts d'investissement et de maintenance élevés de cette méthode entraîneraient une augmentation considérable du coût de production de l'acide.

II.3.1. La précipitation du cadmium par les sulfures minéraux

Les sulfures minéraux tels que Na_2S et NaHS , sont connus pour par forte solubilité et par leur pouvoir précipitant vis-à-vis de la plupart des éléments métalliques dont le cadmium, et ce sous forme de sulfures métalliques. A titre d'illustration, ci-après un exemple de réactions chimiques pour l'élimination de cadmium par les sulfures minéraux :



Les sulfures de métaux précipités, en particulier le sulfure de cadmium, est extrait par filtration après précipitation (Lewis, 2010). Les variables les plus importantes régissant la précipitation de cadmium, sont le pH initial et la température. Néanmoins, la solubilité du sulfure de cadmium CdS augmente en fonction de l'acidité du milieu et la température. Ainsi, à température donnée, la solubilité du CdS augmente avec la concentration en P_2O_5 de l'ACP par suite à l'augmentation de l'acidité, le CdS devient complètement soluble quand la teneur en P_2O_5 dépasse 20%. Le tableau 10 et la figure 22 donnent les constantes d'équilibre des différentes réactions chimiques des sulfures ainsi que leur spéciation en fonction du pH.

Tableau 10: Constantes d'équilibre des réactions chimiques des sulfures (Ennaassia et al., 2002).

$\text{H}_2\text{S} \xrightleftharpoons{K_2^0} \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$K_2^0 = (\text{H}^+)(\text{HS}^-)/(\text{H}_2\text{S}) \quad \text{p}K_{p1} = 6.99 \text{ at } 25^\circ\text{C}$
$\text{HS}^- \xrightleftharpoons{K_1^0} \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$K_1^0 = (\text{H}^+)(\text{S}^{2-})/(\text{HS}^-) \quad \text{p}K_{p2} = 17.4 \text{ at } 25^\circ\text{C}$
$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \xrightleftharpoons{K_s^0} \text{CdS}(\text{s})$	$K_s^0 = (\text{Cd}^{2+})(\text{S}^{2-})$
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+} + \text{H}_2\text{S} \xrightleftharpoons{K_s^{*0}} \text{CdS}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + n\text{H}_2\text{O}$	$K_s^{*0} = (\text{H}^+)^2(\text{H}_2\text{O})^n/(\text{Cd}^{2+})(\text{H}_2\text{S})$
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} \xrightleftharpoons{K_{\text{H}_2\text{S}}^0} \text{H}_2\text{S}$	$K_{\text{H}_2\text{S}}^0 = (\text{H}_2\text{S})/P_{\text{H}_2\text{S}}$
$K_s^{*0} = K_1^0 K_2^0 / K_s^0$	

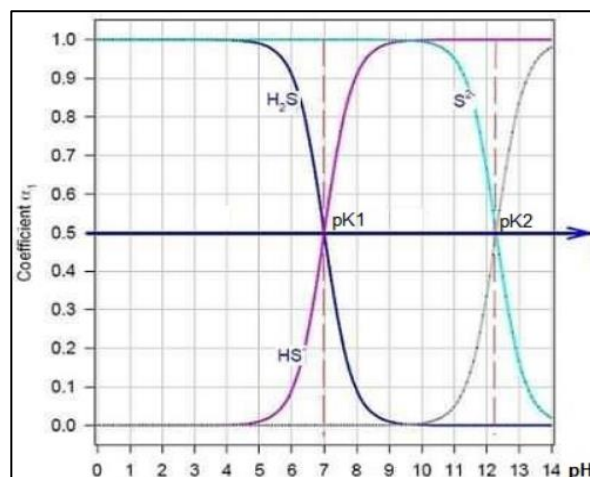


Figure 22: Diagramme de spéciation de H_2S en fonction du pH.

Les premières techniques d'élimination du cadmium de l'ACP par les sulfure minéraux, étaient basées sur la précipitation de CdS avec H_2S ou un sel de sulfure soluble (Mitsui Toatsu Chem. Inc, 1975) et (Mitsui Toatsu Chem. Inc, 1978). Dans certains brevets, une surpression a été utilisée pour obtenir de faibles concentrations résiduelles en cadmium. L'entreprise Allemande Chemische Fabrik Kalk GmbH (Mitsui Toatsu Chem. Inc, 1975), a signalé un rendement d'élimination de la teneur en cadmium de l'ACP de 75%, soit de 65 ppm à 13 ppm en utilisant une surpression de 5 bars à 20°C, le précipité a été séparé par filtration.

D'autres brevets, font état d'une neutralisation partielle de l'acide avant l'ajout de la source de sulfure (Plessen et al., 1983). L'entreprise Suédoise Boliden AB (Boliden AB, 1980) a développé un procédé permettant une réduction de la teneur en cadmium de l'ACP de 62% H_3PO_4 m/m, soit de 20 ppm à 2,5 ppm après neutralisation avec NaOH à 60 °C avec un rapport molaire Na/P de 1/10 (mol/mol). Elle a également mis au point un autre procédé utilisant H_2S , Na_2S , $NaHS$ ou les dithiosters. Le précipité est séparé par filtration après ajout de l'acétone (Berglund, 1984). La compagnie Allemande Hoechst AG (Boliden AB, 1980) a rapporté l'élimination du cadmium de l'ACP Odda, soit un ACP produit par la voie nitrique (30-35% HNO_3 , 20-28% H_3PO_4 , 7-10% CaO), après neutralisation avec de l'ammoniac jusqu'à pH de 1. La teneur en cadmium a été réduite de 6 à 0 ppm.

Aussi, l'élimination du cadmium (0,5 mM) a été étudiée à partir de solutions d'ACP par précipitation de CdS avec Na_2S (0,1 M ou 1 M) (Ennaassia et al., 2002). Le calcul de l'efficacité de la précipitation du cadmium en terme de concentration résiduelle en cadmium a montré que l'efficacité d'élimination diminue avec l'augmentation du niveau d'acidité (soit H_3PO_4 ou H_2SO_4), ainsi qu'avec la température. Une augmentation du rapport molaire du sulfure/cadmium a amélioré l'efficacité de la précipitation (Figure 23). Ainsi, l'élimination du cadmium à partir des solutions d'ACP par précipitation de CdS est réalisable, mais la force motrice de précipitation n'est pas très forte et un grand excès d'ions S^{2-} (ou H_2S) est nécessaire. En outre, à forte concentrations de H_3PO_4 et/ou un excès modéré d'ions S^{2-} , la cinétique de précipitation de CdS est lente en raison du phénomène de sursaturation et/ou l'existence de particules colloïdales de CdS .

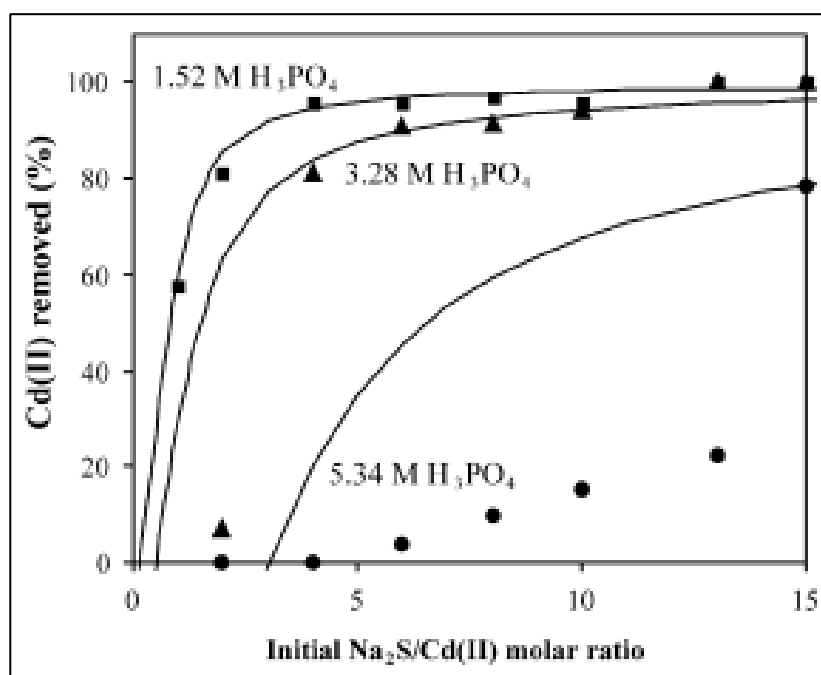


Figure 23: Elimination du Cd à 20°C en fonction du rapport molaire Na₂S/Cd et de la concentration d'ACP (Ennaassia et al., 2002).

Dans d'autres travaux de recherche, la précipitation du cadmium, d'arsenic et des ions sulfates a été étudiée à partir d'ACP par ajout du Na₂S (Abdalbake, & Shino, 2004). Les résultats ont montré que la précipitation de Cd croît avec l'augmentation de la concentration de sulfure de sodium, la concentration appropriée de sulfure de sodium est de 4Kg/1000Kg (Figure 24). La précipitation du Cd diminue en augmentant la température de 20 à 60°C, la température optimale étant de 30°C. De même, la précipitation est rapide, avec un temps d'agitation d'environ 10 minutes.

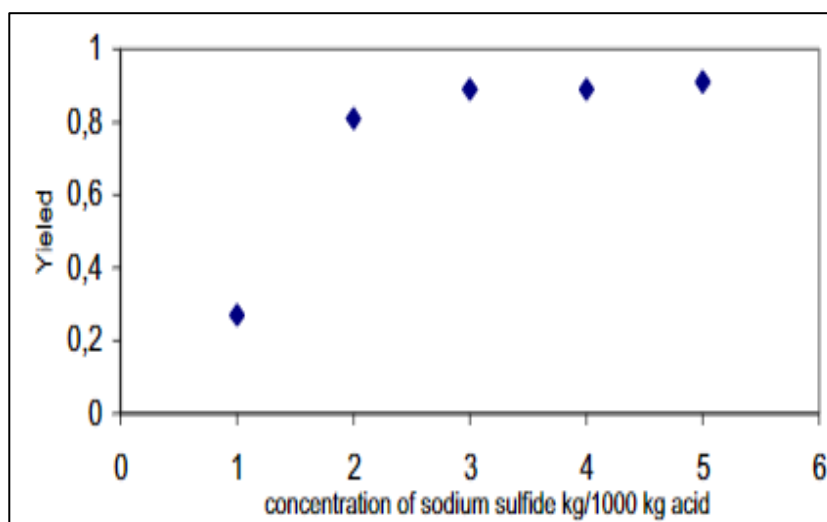


Figure 24: Effet de la concentration en Na₂S sur l'élimination du cadmium (50°C, 35% H₃PO₄, Cd 110 ppm) (Abdalbake, & Shino, 2004).

La principale contrainte de la précipitation du cadmium par les sulfures, réside dans le fait que le H₂S est un acide faible avec une faible solubilité et une pression de vapeur plus élevée sous des milieux d'ACP. Ainsi, travailler sous une pression plus élevée est nécessaire pour réduire les émissions de H₂S de l'ACP. Un brevet récent déposé au nom du Groupe OCP, présente une voie innovante d'élimination du cadmium par précipitation par les sulfures, intégrée à la production industrielle des engrais ammoniophosphatés, et consistant à augmenter le pH de l'ACP pour augmenter la solubilité de l'H₂S puis la précipitation du Cd sous forme sulfure de cadmium (Khouloud et al., 2017).

II.3.2. La précipitation du cadmium par les sulfures organiques

Par rapport à l'utilisation des sulfures organiques pour la précipitation des métaux lourds, notamment le cadmium, il y a lieu de noter que plusieurs recherches ont lieu dans ce domaine, ainsi des réactifs organiques tels que le trisodique de l'acide trithiocyanurique (TMT-15) (Figure 25), le trithiocarbonate de sodium (Na₂CS₃), le polythiocarbonate de sodium (Thio-Red II), ont été évalués comme agents de précipitation des métaux lourds dans deux milieux différents, à savoir l'engrais liquide de type 10-34-0 (N- P₂O₅-K₂O) et l'ACP (Norwood & Kohler, 1990).

Pour l'engrais liquide, le trithiocarbonate de sodium a précipité au moins 94% de l'arsenic, du cadmium, du cuivre, du mercure, du plomb et 54% du zinc présents dans l'engrais liquide. Les réactifs TMT15 et Thio-Red II ont également précipité au moins 94% du cuivre et du mercure, mais ont précipité très peu de cadmium, de plomb et d'arsenic. Aucun de ces trois réactifs n'a précipité le manganèse et le chrome.

Pour l'ACP, les résultats obtenus ont montré moyennant l'ajout du trithiocarbonate de sodium, la possibilité de précipiter le mercure, le cuivre et le plomb, et dans une moindre mesure, le chrome et le cadmium. Le ThioRed II a également précipité le mercure, le cuivre et plomb, mais n'a pas précipité le cadmium, le manganèse, le chrome et le zinc. Le rendement de précipitation du cadmium obtenu était respectivement de 11% et 38% avec l'addition du Thio-Red II et du Na₂CS₃, tandis que l'addition du TMT-15 a conduit à la précipitation de l'acide trithiocyanurique. De plus, l'élimination des métaux lourds n'était pas grandement affectée par la variation de la quantité du TMT-15, et que seule une élimination mineure du cadmium a été obtenue.

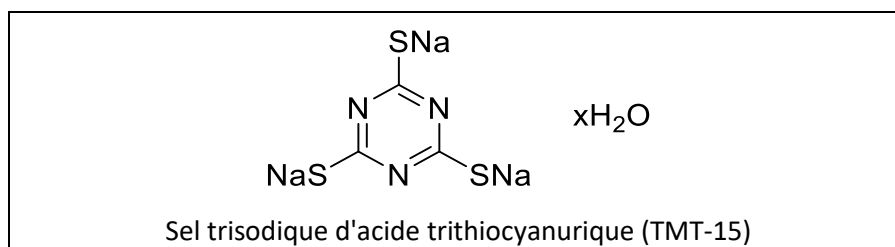


Figure 25: Composé de sulfure organique pour la précipitation du cadmium (Norwood & Kohler, 1990).

En général, les procédés de précipitation du cadmium par la voie des sulfures organiques diffèrent entre eux par la nature de l'agent précipitant et le mode de séparation du précipité. Les sulfures organiques utilisés sont généralement des réactifs coûteux et génèrent des rejets cadmiés peu concentrés, mais permettent par la même occasion l'élimination d'autres impuretés à affinité au soufre tels que le zinc, le cuivre, l'arsenic, le plomb, le mercure et le zirconium.

II.3.3 Précipitation du cadmium par composés organiques

Historiquement, le premier rapport relatant de la précipitation du cadmium par la 8-hydroxyquinoléine fût publié en 1937 par Ronald Fleck. Une étude des effets de pH montre que le complexe dimérique $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ précipite entre pH 5,5 et 14 (Fleck, 1937).

II.3.3.1. Précipitation du cadmium par les dithiophosphinates

Les agents précipitants du cadmium les plus prouvés sont les dithiophosphinates. Ainsi un procédé a été breveté en 1985 par Laurence Bierman permet la décadmiation de solution d'acide phosphorique en utilisant des composés organophosphorés en solution dans le kérosène comme agent complexant, en permettant la précipitation du cadmium (36,4 ppm) à partir de solution contenant entre 1% à 52% massique en P_2O_5 (30% étant la valeur optimale) (Bierman et al., 1985). L'extraction a atteint entre 96 et 98% d'efficacité en présence de diisobutyl-dithiophosphate.

Au même titre, la précipitation totale du Cd en utilisant le sodium di-(n-octyl) phosphinate a été étudiée à partir d'une solution synthétique de Cd à 5,9 mM en milieu nitrique à un pH de 4,7 (Esalah et al., 2000). Il a été démontré que pour faire entièrement précipiter le Cd, il faut un rapport de 2 entre la quantité de sodium di-(n-octyl) phosphinate et celle de Cd. D'autres travaux ont montré que le sodium diisobutyldithiophosphate (AEROPHINE 3418A) (Figure 26) permet également de faire précipiter 100% de Cd en milieu sulfurique (Rickelton, 1998). Les conditions optimales trouvées pour une totale précipitation du Cd sont un pH de 5, une température de 60°C durant 5 min d'agitation, et une concentration en AEROPHINE 3418A de 1130 g/tonne de solution.

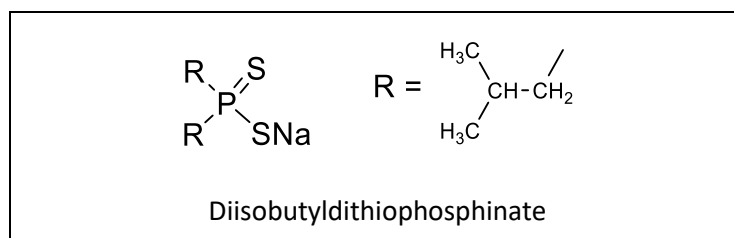


Figure 26: Composé dithiophosphate utilisé pour la complexation du cadmium (Rickelton, 1998).

Industriellement, des additifs tels que les dithiophosphates et les dithiophosphinates, et qui sont des réactifs habituellement utilisés dans les procédés de flottation des minerais métalliques, ont connu une large application, ils sont efficaces pour réduire voire éliminer le cadmium de l'ACP. Néanmoins, les complexes organiques formés sont instables, facilement décomposable, très fins et difficilement séparables. Sur le marché, il existe plusieurs produits testés au stades laboratoire et industriel, ayant montré un fort potentiel de décadmiation de l'ACP. A titre non exhaustif on cite, Aerophine 3478 A, Aeropromoter 3477, Reagent S9575, Aerophine 3412, Accophos 800, Accophos 830. Parmi les procédés référencés il y a lieu de citer :

- ✓ Le procédé Hoechst (Plessen et al., 1984) utilisant du dithiophosphate et/ou dithiophosphonate et/ou dithiophosphinate associés à divers agents d'adsorption, pour éliminer jusqu'à 98,8 % du cadmium contenu dans une solution d'ACP à 20 % (m/m) P_2O_5 , ayant un pH de 1. Le rejet cadmié étant à 1% de cadmium ;
- ✓ Le procédé Cytec (Nagaraj & Merred, 2004) utilisant des composés organophosphorés de types diorganyl dihiitophosphonic et diorganyl dithiophosphoric.

II.3.3.2. Précipitation du cadmium par divers composés organophosphorés

Des études menées pour l'élimination du cadmium en milieu sulfurique ont montré que l'utilisation du décanoate de sodium permet de faire précipiter sélectivement le cadmium contenu dans une solution synthétique de Ni-Cd en milieu sulfurique (Mauchauffée et al., 2008). En effet, en partant d'une solution contenant 5,9 g/L de Ni et entre 5,6 et 16,8 g/L de Cd, il est possible en une seule étape de récupérer 99% de Cd et pas plus de 5% de Ni. Les conditions optimales pour obtenir la meilleure précipitation sont un pH de 5,5, un rapport molaire [décanoate de sodium]/[Cd] de 2, et un temps de contact de 2h après l'addition de solution de décanoate de sodium.

Aussi, la précipitation du cadmium par une solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol/L a été étudiée à partir d'une solution synthétique d'acide sulfurique, en présence ou non de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Provazi et al., 2011). Dans des conditions optimales de pH = 0,5 et en présence d' H_2O_2 , il y a eu une précipitation moyenne à hauteur de 38% du cadmium, due à la co-précipitation des autres métaux présents en plus forte concentration, qui contraint la précipitation des métaux présents en plus faible concentration, tel que le cadmium.

Dans une autre étude, l'addition d'acide oxalique conduit à la précipitation d'oxalate de cadmium tri-hydrate $[CdC_2O_4.3H_2O]$ à partir d'une solution nitrique de $Cd(NO_3)_2$ (Gavris et al., 2010). Ainsi dans une plage de pH entre 1 et 6,5, et une température de 78°C, une précipitation de 70% du cadmium a été obtenue. Par ailleurs, la décomposition de l'acide ascorbique, en présence de cadmium dans des solutions de sulfate, nitrate ou chlorhydrate, conduit à la précipitation du métal sous forme d'oxalate métallique $Cd(C_2O_4).3H_2O$ (Orioli et al., 2002).

Pour ce qui concerne l'utilisation des composés organiques à base de pyridine (Figure 27), une étude a montré que l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique (PDCA) est un bon chélatant pour la précipitation du cadmium présent sur des surfaces solides (Hong & Chen, 1996). En effet, le PDCA est capable à la fois d'extraire le cadmium d'une surface solide et successivement de le faire précipiter sous forme solide, par variation de température. De plus, ce dernier peut être également régénéré par la suite en augmentant le pH de la solution. Un analogue thiolate du PDCA, la DTPY (pyridine-thiol), permet une précipitation de 99% du cadmium en solution d'acide acétique tamponnée à pH = 4 (Matlock et al., 2001).

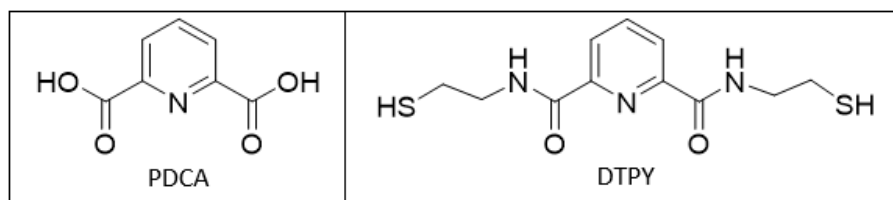


Figure 27: Composés à base de pyridine pour la précipitation du cadmium (Matlock et al., 2001).

Aussi, l'utilisation de Cyanex 302 (Figure 28) encapsulé dans un gel d'alginate (Alg) permet l'extraction du cuivre et du cadmium (32 mg/L) avec des rétentions comprises entre 100 et 150 mmol/Kg Alg pour des concentrations de H_3PO_4 de 1,0 M à 7,0 M (Ocio et al., 2006).

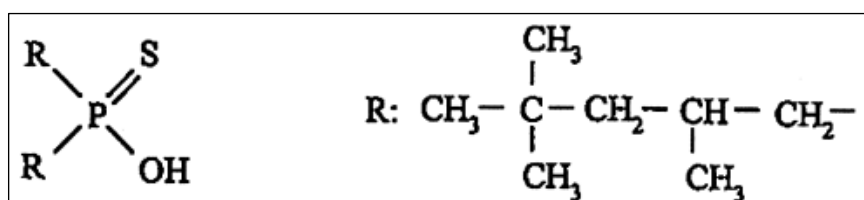


Figure 28: Cyanex 302 (acide bis [2,4,4-triméthylpentyl] monothiophosphinique) (Ocio et al., 2006).

Les composés hydroxybisphosphorés ont montré de très bonnes capacités de complexation des métaux lourds, en particulier du cadmium (Silvestre et al., 2001). L'efficacité de ces composés dépend de la nature du radical carboné R (Figure 29). Récemment, deux nouveaux composés hydroxybisphosphorés ont mis au point, s'agissant de polymères de coordination basés sur les interactions entre les bisphosphonates possédant une chaîne $R = CH_2$ -imidazole, l'anion oxalate et le cadmium (Niu et al., 2015). Egalement, des chercheurs ont réussi la synthèse de deux nouveaux complexes de cadmium et d'hydroxybisphosphonates avec $R = CH_2$ -pyridine ayant des propriétés de fluorescence intéressantes (Hu et al., 2008). Aussi, l'acide diméthylviolurique, a été aussi démontré bon complexant du cadmium (Banik et al., 2015).

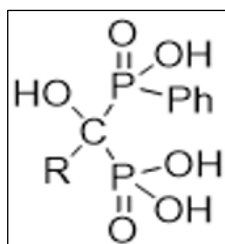


Figure 29: Composés hydroxybisphosphorés.

Les composés soufrés sont connus par leur aptitude à complexer les métaux « mou » par interaction orbitale (Figure 30). De la même manière que le mercure ou le plomb, le cadmium présente une affinité particulière avec les dithiocarbamates qui peuvent être considérés comme des pinces moléculaires pour le métal.

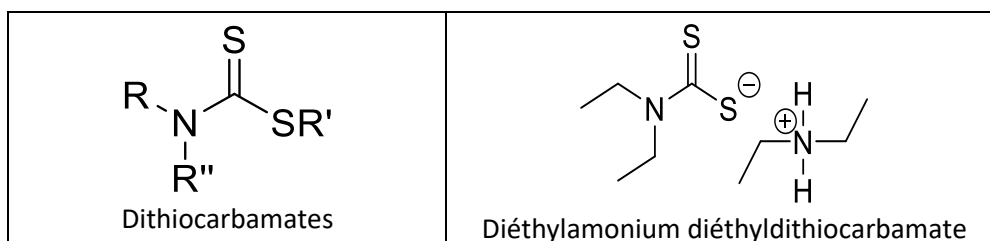


Figure 30: Composés soufrés utilisés pour l'élimination du cadmium.

Des sels de diphenyl dithiocarbamate solides, Ph_2NCSSM , ou leurs solutions aqueuses ont été utilisés pour éliminer les ions cadmium de l'ACP à 65% m/m H_3PO_4 (soit 47% P_2O_5). Le précipité contenant du cadmium a été séparé par filtration (Unie van Kunstmestfabrieken BV, 1984).

II.4. Elimination du cadmium par adsorption

II.4.1. Adsorption du cadmium sur des matériaux naturels

Pour l'adsorption du cadmium sur des matériaux naturels, il y a lieu de citer que des polymères naturels à faible coût tels que le chitosan et la lignine, ont montré de très bonnes capacités d'adsorption du cadmium (Babel & Kurniawan, 2003). Pour le cas du chitosan, la capacité d'adsorption du cadmium, selon des études réalisées pour un pH entre 4 à 8 (Figure 31), varie de 3,8 mg/g de chitosan naturel (Jha et al., 1988), à 250 mg/g de chitosan réticulé (Hsien & Rorrer, 1995).

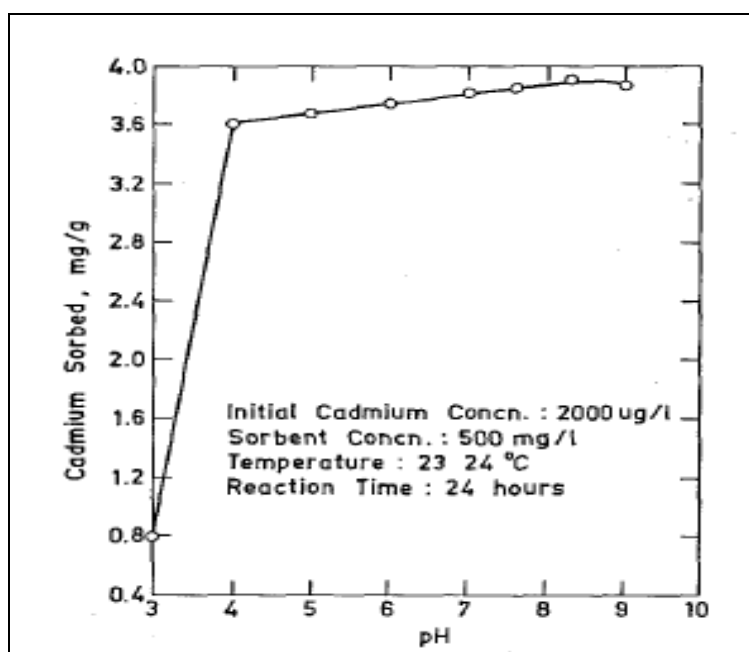


Figure 31: Cinétique et effet pH sur l'adsorption du cadmium par le chitosan naturel (Jha et al., 1988).

De même, des biosorbants lignocellulosique (Kraft et organosolv) ont été étudiés vis-à-vis des effets de pH et des cinétiques d'extraction du cuivre et du cadmium (Figure 32). Ainsi, une étude a montré une meilleure capacité de la lignine Kraft pour l'adsorption du cadmium et du cuivre en faisant varier le pH entre 2 et 9,5 (Harmita et al., 2009).

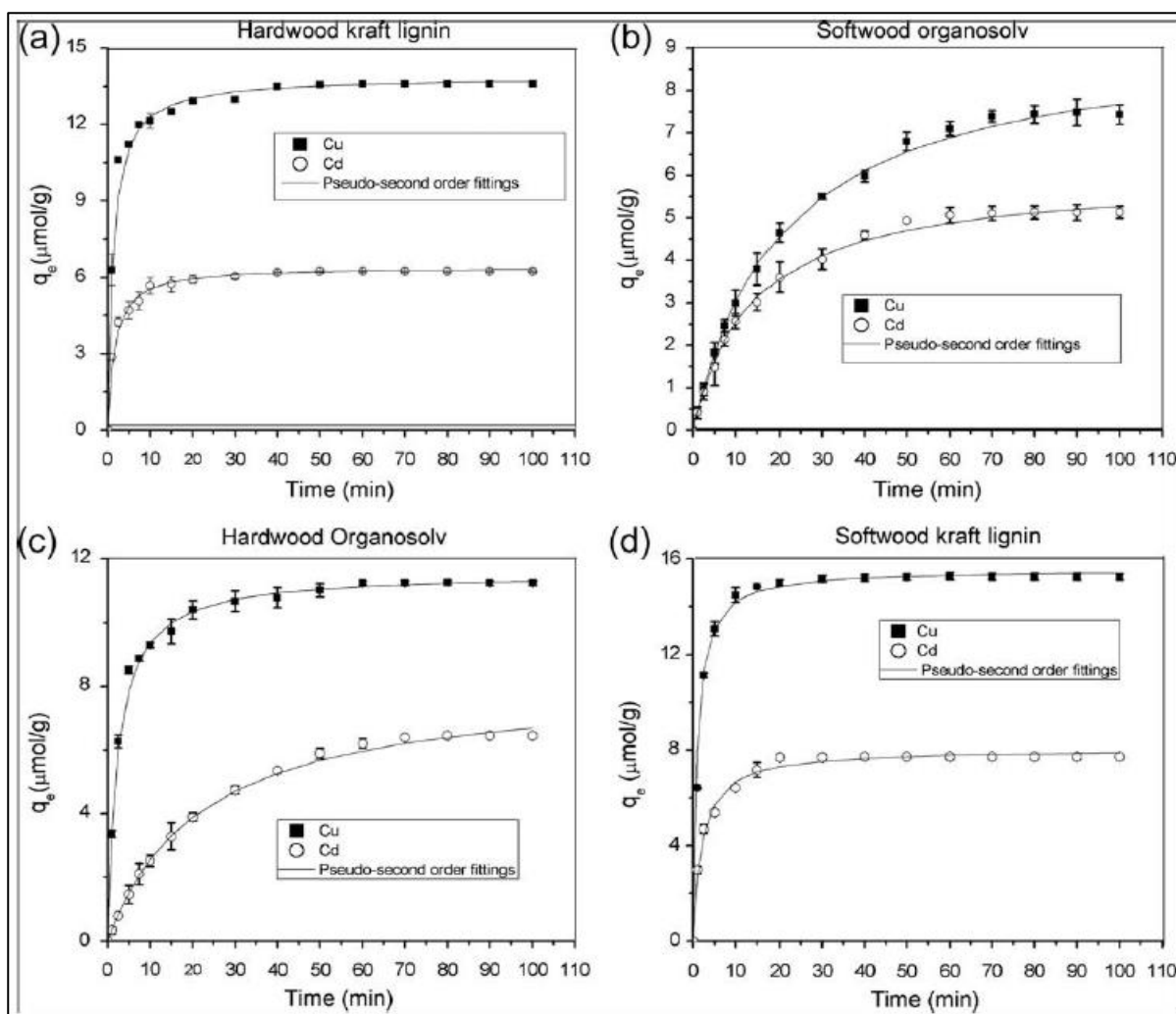


Figure 32: Cinétique d'adsorption du cadmium et du cuivre sur des biosorbants lignocellulosique (Kraft et organosolv) (Concentration Cd 5 mg/l ; Concentration Biosorbants 1 g/250ml ; 0.01 M NaCl ; pH= 6,5) (Harmita et al., 2009).

a : Adsorption du cadmium sur bois dur de la Lignine Kraft.

b : Adsorption du cadmium sur bois mou de l'Orgaosolv.

c : Adsorption du cadmium sur bois dur de l'Orgaosolv.

d : Adsorption du cadmium sur bois mou de la Lignine Kraft.

Egalement, des mousses naturelles (tourbes), matériaux organiques complexes contenant majoritairement de la lignine et de la cellulose ont connu un intérêt pour la décadmiation. Le tableau 11 rapporte une étude comparative de l'efficacité d'extraction des métaux lourds par des tourbes Eutrophique (mousse pauvre en cellulose mais riche en acide humique et acide fulvique) et oligotrophique (mousse plus acide que l'Eutrophique) avec des capacités variant de 20 à 23 mg/g de mousse en fonction du pH (1,5-3) (Gosset et al., 1986).

Tableau 11: Effet du pH sur la capacité d'adsorption des métaux lourds sur des tourbes (Gosset et al., 1986).

	Tourbe Eutrophique				Tourbe Oligotrophique			
	Valeurs de pH pour				Valeurs de pH pour			
Cation Metal	10% extr.	50% extr.	90% extr.	Capacité maximale (mmol/Kg)	10% extr.	50% extr.	90% extr.	Capacité maximale (mmol/kg)
Cu	0,2	2,2	4,0	190	1,8	2,5	3,6	190
Cd	1,5	3,0	5,6	180	2,0	3,3	4,7	200
Zn	1,5	3,1	6,7	170	2,0	3,3	4,7	200
Ni	0	1,2-1,6	4,5	190	0	1,6-2,0	4,0	200

Les zéolithes sont des aluminosilicates peu chères (0,03-0,12\$/kg). Parmi ces composés inorganiques, les clinoptilolite et chabazite ont été étudiées pour l'adsorption de métaux lourds à partir d'effluents aqueux avec de bonnes sélectivités vis-à-vis du plomb et du cadmium (Figure 33). Les capacités d'adsorption obtenues varient de 1,2 mg/g à 137 mg/g en fonction de la nature, de la taille, du prétraitement des zéolithes et de la température d'extraction (Maliou et al., 1992).

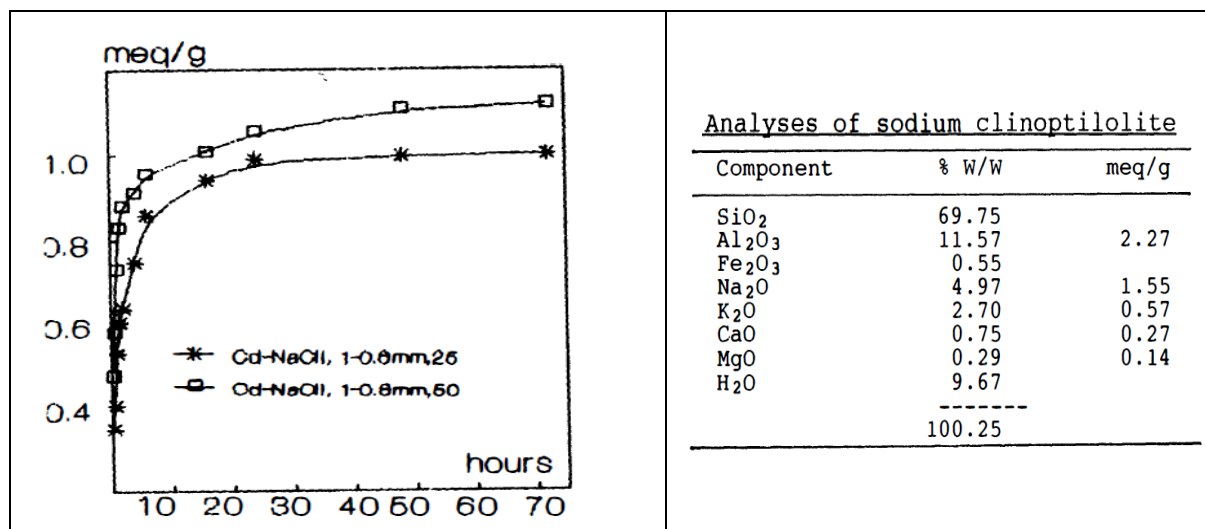


Figure 33: Cinétique d'adsorption du cadmium sur la clinoptilolite en fonction de la température (Concentration Cd 0,01M ; T = 25 et 50°C ; Grain 0,6-1 mm ; Conc clinoptilolite 50 g/L) (Maliou et al., 1992).

II.4.2. Adsorption du cadmium sur des matériaux de synthèse et modifiés

Par rapport à l'adsorption du cadmium sur des matériaux de synthèse, un diorganyl-O,O-ester d'acide dithiophosphorique (RO)₂PSSH, adsorbé sur du charbon actif ou de la silice (20-60% m/m (RO)₂PSSH sur l'adsorbant) a été utilisé pour éliminer les ions cadmium d'une solution à 40% m/m H₃PO₄. Le ligand complexant le cadmium, et l'adsorbant peuvent également être ajoutés séparément à la solution H₃PO₄ (Schimmel & Gradl, 1984). Pour la flottation, après réduction de l'ACP (Fe²⁺/Fe³⁺ > 6), un diorganyl-O,O-ester d'acide dithiophosphorique a été ajouté à l'ACP. Le précipité contenant du Cd a été éliminé par flottation (Bessiere et al., 1986).

D'autres travaux de recherche ont rapporté la synthèse de sphères de silice mésoporeuse (SMS) permettant l'extraction de métaux lourds parmi lesquels le cadmium (Figure 34). Ces particules fonctionnalisées avec des motifs acide stéarique et 3-(2-aminoéthylamino)propyldiméthoxyméthylsilane, permettent une extraction efficace du cadmium de 97% à pH de 6-7, à partir de solutions aqueuses en contenant de 20 et 200 mg/L (Zhu, 2015).

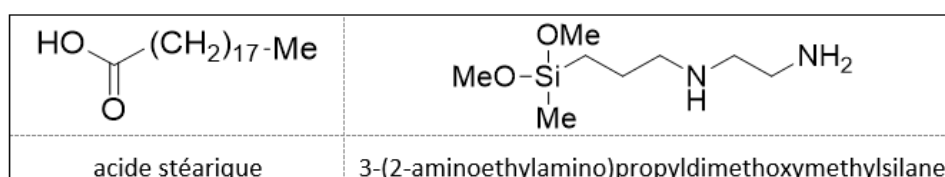


Figure 34: Composés de synthèse pour l'adsorption du Cd sur la silice mésoporeuse (SMS) (Zhu, 2015).

De même, des nanoparticules magnétiques recouvertes de valine ont permis d'extraire jusqu'à 97% du cadmium contenu dans une solution aqueuse à 25 mg/L à pH = 5, en utilisant 0,2 g/L de nanoparticules (Singh et al., 2015). Aussi, des études ont montré des capacités d'adsorption du cadmium à partir d'une solution de cadmium à 1 mg/L sur des nanotubes de carbone, sur des nanofibres de carbone, ou sur des cendres volantes modifiées par oxydation thermique respectivement de 2,02; 1,98; 1,22 et 1,58 mg/g, et ce dans les conditions optimales d'extraction de pH 7 (Ihsanullah et al., 2015). Dans une autre étude concernant l'extraction de cadmium à l'aide de perles composites formées d'alginate de calcium modifié et d'Acacia Saligna (CAM-ASPCB), et de Delbergia Sisso (CAM-DSPCB) (Mahajan & Sud, 2015), une élimination totale du cadmium a été observée pour une solution aqueuse à 5 mg Cd/L pour 50 mg de composé utilisé. Pour le cas d'une concentration en métal de 500 mg Cd/L, les capacités d'adsorption maximales respectives sont 31,33 et 30,13 mg/g pour un pH optimal de 6.

Les polymères synthétiques ont également trouvé leur place dans le domaine de la recherche d'élimination du cadmium (Liu et al., 2004; Singh & Mishra, 2009; Zhai et al., 2007). Il s'agit de polymères de synthèse à empreintes moléculaires, capables de mimer le principe de reconnaissance observé dans la nature. Ces polymères sont obtenus en faisant polymériser des complexes formés de l'ion ciblé (ion gabarit) et du monomère. Après polymérisation, l'ion gabarit est éliminé au profit de cavités ayant la forme et la taille de l'ion à extraire. Ces polymères sont ainsi plus affins et sélectifs. Les différentes expériences d'extraction de cadmium ont été menées sur des solutions aqueuses et non sur des solutions d'acide phosphorique. Par exemple, un polymère basé sur un motif diazoaminobenzène (Figure 35) a montré une capacité d'absorption maximale de 92,3 $\mu\text{mol/g}$, et ce à partir d'une solution à 2 μM en cadmium à un pH optimal de 6 et 500 mg du polymère utilisé (Liu et al., 2004).

Un autre polymère synthétisé basé sur un motif sulphophénylazo dihydroxynaphtalène disulphonate (Figure 35) a montré une capacité d'absorption maximale de 270 $\mu\text{g/g}$, et ce à partir d'une solution de 350 $\mu\text{g Cd/L}$ à un pH optimal de 6 et 25 mg du polymère utilisé (Singh & Mishra, 2009). Dans une autre étude, un polymère à partir de monomère (2Z)-N,N'-bis(2-aminoethyl)but-2-ene diamide (Figure 35) a donné une capacité d'adsorption de 32,56 mg/g et une efficacité de 95% pour 50 mg d'IIP (ion impregnated polymer) utilisé, à un pH optimal de 6 (Zhai et al., 2007). Les expériences ont été menées sur des solutions possédant une concentration en cadmium de 1 $\mu\text{g/L}$. En plus de leur forte sélectivité pour le cadmium, ces polymères sont recyclables avec une perte d'efficacité relativement faible (moins de 5%).

Des adsorbants chélatant de type iminodiacetate de cellulose, synthétisés à partir de cellulose naturelle, ont été testés avec de bons résultats pour la séparation Cd/Pb/Cu (Izatt et al., 1988). De même, des matériaux organiques de type Xanthate de cellulose ou d'amidon ont été synthétisés et utilisés pour le traitement d'effluents aqueux, avec élimination quasi-quantitative du cadmium (Wing et al., 1975) (par exemple 56200 $\mu\text{g/L}$ initial et 9 $\mu\text{g/L}$ final après traitement à pH = 3).

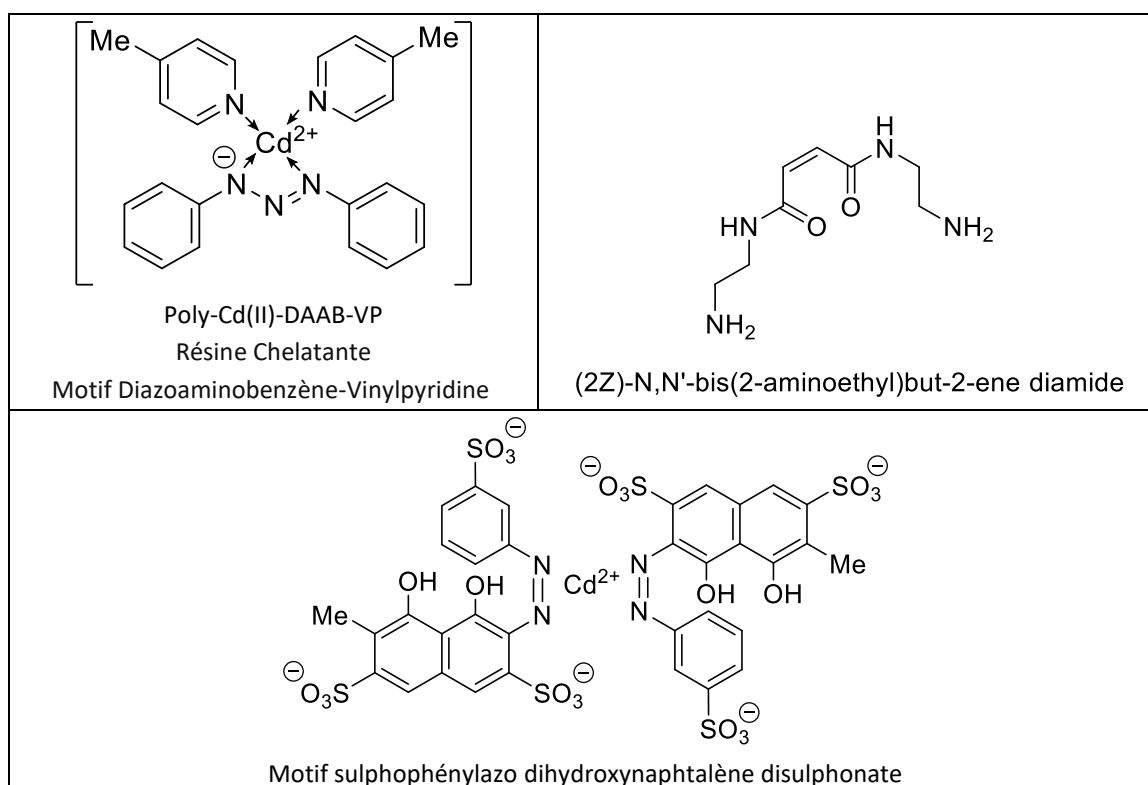


Figure 35: Polymères de synthèse utilisés pour l'adsorption du cadmium.

Pour ce qui concerne l'utilisation du charbon actif, l'élimination du cadmium par du charbon Giridih (GC) fut largement étudiée avec une capacité d'adsorption de 0,91 mg/g de GC. Cette adsorption décroît au-delà d'un pH de 10, car elle est due à la formation de complexes hydroxy solubles (Bhattacharya & Venkobachar, 1984). Aussi, l'acide phosphorique en solution (1 M) peut être purifié par filtration sur charbon actif, bentonite et charbon de noyaux d'olives avec un taux d'élimination d'impuretés de 65% (Zermane & Meniai, 2012). Le tableau 12 récapitule les principaux travaux d'adsorption du cadmium de l'ACP sur différents matériaux naturels modifiés.

Parmi les procédés développés à l'échelle laboratoire pour l'adsorption du cadmium sur le charbon actif, il y a le procédé ELICAD, ce procédé consiste à éliminer le cadmium d'ACP par adsorption sélective sur un matériau activé qui, après saturation peut être régénéré par un traitement physico-chimique approprié. Le procédé permet également d'éliminer d'autres métaux traces comme l'arsenic, le mercure, le nickel, le cuivre, le zinc, le vanadium, le chrome et le plomb et très probablement l'uranium (European Commission Report, 2016). Pour un rendement d'élimination du cadmium de 90%, selon les estimations de 2009, le coût d'investissement lié à ce procédé devrait être inférieur à 1,2 million d'euros pour une installation traitant 1200 tonnes d'ACP par jour, en conséquence l'augmentation du prix des engrais serait de l'ordre de 12 à 32 Euros/tonne P_2O_5 (European Commission Report, 2016). Cependant, ces chiffres devaient être affinés lors de la phase pilote, ayant été prévue en 2010, mais à ce jour et par manque de financement, aucun pilote n'a été construit pour la validation du procédé (European Commission Report, 2016).

Tableau 12: Liste non exhaustive des travaux de recherche de l'adsorption du cadmium de l'ACP sur différents matériaux naturels modifiés (Kouzbour et al., 2019).

Adsorbent	Adsorbent dose (g)	H ₃ PO ₄ concentration (% P ₂ O ₅)	Initial Cd concentration (mg.L ⁻¹)	Temperature (°C)	pH	Cd removal rate (%)
K10 Montmorillonite modified by EDTA	2	51.65	15	39.85	-	≈ 45
<i>Posidonia oceanica</i> impregnated kaolinite	2	51.65	15	39.85	-	30
K10 Montmorillonite modified by iron oxide	2	51.65	15	39.85	-	27
Coal from olives pits	1	3.62	11	23	1.50	≈ 25
	1	6.77	11	23	1.44	30.45
	1		11	23	1.15	11.72
Activated carbon	1	6.77	11	23	1.44	16.25
	2	6.77	11	23	1.44	18.94
	3	6.77	11	23	1.44	19.06
Activated bentonite	0.5-2.5	30	-	20-70	1.25-2.50	89
Activated carbon-Sodium diethyldithiocarbamate	12	10	5.2	50	-	63.46
	12	28	9.6	50	-	23.96
Activated carbon-Sodium dodecyl sulphate	12	10	5.2	50	-	44.23
	12	28	9.6	50	-	0

II.5. Elimination du cadmium par extraction liquide-liquide

Le procédé d'extraction liquide-liquide ou par solvant est l'une des méthodes utilisées pour purifier l'ACP brut. Cette technique, qui consiste à extraire les impuretés de l'acide par l'utilisation de solvants, a été d'abord employée dans le traitement de minerai d'uranium par l'industrie nucléaire (Kumar et al., 2011).

Cette technique repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles pour assurer la séparation et la purification. Pour le cas de la purification de l'ACP, les principaux solvants utilisés commercialement sont les alcools primaires à longue chaîne, les éthers ainsi que les dérivés alcoylés de l'ACP tel que le tributylphosphate (TBP) (Magda et al., 2010; Ye & Li, 2013; Ziat et al., 2002).

De nos jours, il existe plusieurs travaux dans la littérature spécialisée qui décrivent l'extraction du cadmium à partir de milieux divers par le procédé d'extraction liquide-liquide (Jha et al., 2012). Le tableau 13 rapporte les principaux travaux de recherche de l'extraction par solvant du cadmium à partir des milieux sulfatés et chlorés.

Tableau 13: Liste non exhaustive des travaux de recherche d'extraction du cadmium des milieux sulfatés et chlorés par extraction par solvants (Jha et al., 2012).

Media	Name of extractant	Diluents	Remarks	Ref.	Media	Name of extractant	Diluents	Remarks	Ref.
Sulfate	D2EHPA, Cyanex 272 and Cyanex 471X	Escaid 120 or Solvesso 150	Evaluated different solvents for the extraction of Cd from solution containing Zn, Cu and Pb. The studies showed the possibilities of separation of metals under optimum condition.	Cox et al., 2002	Chloride	D2EHPA	Tetrahedron	In chloride and perchlorate media, Cd (II) forms two species of composition $CdA_2(HA)_2$ and $CdA_2(HA)_3$ in the organic phase respectively.	Casas et al., 1986
	D2EHPA	Kerosene	Zinc is extracted at pH 2.0 followed by cadmium extraction at pH 3.7.	Owusu, 1998		Cyanex301	Kerosene	In(II) and Cd(II) are extracted in the organic phase forming InA_3 and CdA_2 complexes and loaded metals stripped by HCl media.	Avila-Rodriguez et al., 1998
	TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272	Kerosene	Percentage extraction of Cd (II) increases with increasing equilibrium pH of the aqueous phase and extractant concentration with different extractants.	Reddy et al., 2004		Cyanex 302 (HA)	Kerosene	Species formed during extraction of Cd in the organic phase are $CdA_2(HA)$ and $CdA_2(HA)_2$.	Almela and Elizalde, 1995
	D2EHPA	Kerosene	Quantitative extraction of Cd was feasible from 4.45 mM Cd feed sol ⁿ in single stage at eq ^m pH 4.5, times 2 min and O/A ratio 1:1 with 0.15 mM D2EHPA.	Kumar et al., 2009		Cyanex 923	Kerosene	Extraction studies for Cd (II) along with other metal ions made with Cyanex 923.	Gupta et al., 2001
	D2EHPA, Cyanex 272	Shell D 70, Escaid 102	1 M D2EHPA is used as extractant for separation of Cd. Under optimized condition 99.7% of the Cd can be recovered.	Nogueira and Delmas, 1999		TOA	Benzene	Stability constant of chloro complex of divalent metals viz. Cd and other ions in the organic phase reported.	Sato et al., 1982
	D2EHPA- TBP, HEHEHP	-	D2EHPA-TBP and HEHEHP has improved selectivity for Zn(II) over Cd(II).	Keng et al., 2008		Aliquat336	Benzene	Extraction of Mn, Co, Cu, Zn & Cd was seen, all the complexes formed in org. phase are in a tetrahedral arrangement.	Sato et al., 1984
	D2EHPA	-	Solvent is suitable for separation of Cd from Ni-Cd mixed concentrated solution.	Galan et al., 1998		Aliquat336	Chloroform	Extraction of Hg(II) from iodide sol ⁿ , and Cu (II), Zn(II) and Cd(II) from HCl solution shows that extraction order is: $Hg_{(Iodide)} > Hg_{(Chloride)} > Cd > Zn > Cu$.	Daud and Catrall, 1981
	PIA-8	Heptane	Extracted metal species is $CdR_{2.3}HR$ for cadmium.	Nagaosa and Binghua, 1997		Adogen 364	Kerosene	Distribution equilibria of Cd(II) and metals viz. Zn (II), Fe(III) & Ge(III) etc. were reported using commercial trialkylamine.	Rodríguez de San Miguel et al., 2000
	3,5-diisopropylsalicylic and 1-octanethiol		The separation between $pH_{0.5}$ values for Cd and Zn is about 1.0 pH and about 2.0 pH between Cd and Ni for the extraction of 0.05 M metal sulphate solution.	Preston and du Prez, 1994		TOPO	Benzene	During extraction of Cd, Zn and Hg with TOPO, the stability constants for metals estimated.	Sato and Nakamura, 1980
	TIBPS and DIPSA	Xylene	TIBPS addition to DIPSA causes a strong synergistic shift in the extraction of Cd. 0.5 M TIBPS and 0.5 M DIPSA at O/A ratio 2:3 in 3 stages quantitatively recoveries of 99.8% Cd and 99.99% pure Ni was obtained.	Preston et al., 1994		Primary Amine N1923, Cyanex923 and Cyanex925	n-heptane	Synergy effect on the extraction of Zn(II) is : $N1923 + Cyanex925 > N1923 + Cyanex923$. Order is reversed in case of Cd (II).	Luo et al., 2004
	D2EHPA AND MEHPA	Kerosene	Extraction of Zn and Cd increased by an increase of pH, MEHPA prevents selective extraction of Zn from aqueous media containing Zn and Cd.	Keshavarz et al., 2004		Cyanex923, Cyanex272, TOPS99	Kerosene	Cyanex923 showed selective separation of Cd(II) from Ni(II) and Co (II).	Reddy et al., 2005
	DC18C6	Dichloro methane	Extraction and transport are selective with respect to Ni^{++} , Cr^{+++} , Fe^{++} cation. Transport kinetics are explained by two-film theory, applied to the liquid	Zouhri et al., 1995		N-alkyl and N, N-dialkyl-pyridine carboxamides	Toluene	Effective extractant for recovery of cadmium at pH<2.	Tomaszewska et al., 2007

II.5.1. Extractants à base d'alcools

Pour le cas d'alcools, des études ont montré que le n-hexanol, le n-butanol et le n-octanol permettent d'extraire en trois étapes jusqu'à 87 % de l'ACP contenu dans une solution 9,2 M H_3PO_4 , contenant 0,001 % de cadmium, 2,6 % de fer, 0,0012 % de cuivre et 0,7 % de fluor (Figure 36). Cet ACP peut être purifié par extraction à l'eau distillée, permettant ainsi l'obtention d'ACP sans aucune trace mesurable de cadmium (Amin et al., 2010).

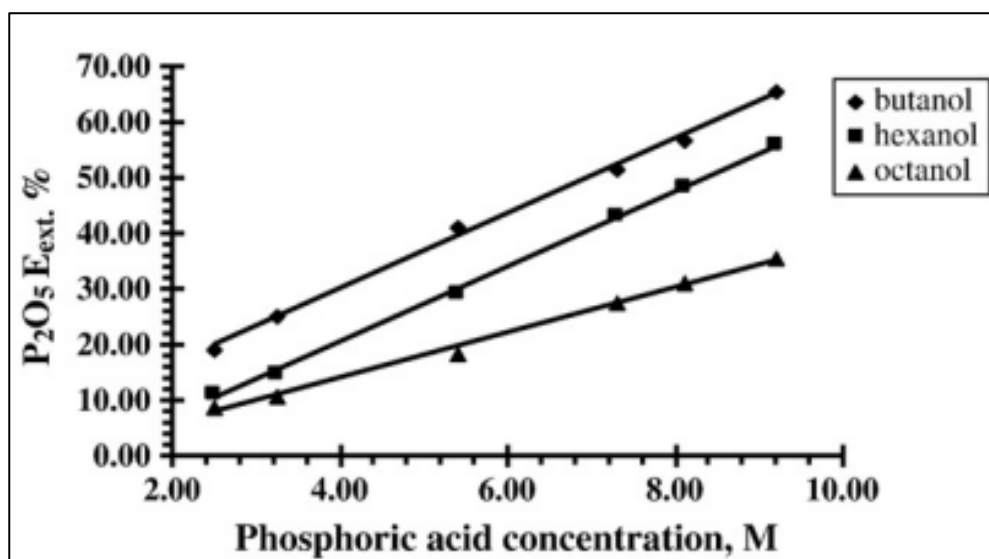


Figure 36: Effet de la concentration d'ACP sur le rendement d'extraction du P_2O_5 .
(O/A= 1; T ambiante; alcools purs) (Amin et al., 2010).

Le n-octanol peut être utilisé en mélange avec du t-butyl phosphate pour permettre l'extraction de 91% de P_2O_5 contenu dans une solution à 36% massique en P_2O_5 , comme montré par (Ye & Li, 2013). Ce mélange de solvant est facilement recyclable. Le 2-octanol, 2-ethylhexanol, 3-methylhexanol, 5-methylhexanol sont d'autres solvants permettant d'extraire l'acide phosphorique comme le recense le brevet de (Takahara, 1975).

II.5.2. Extractants à base d'éthers

Pour les éthers, le diisopropyl éther s'est avéré être un solvant d'extraction de l'acide phosphorique, permettant d'obtenir des rendements d'extraction de 65 % d'une solution d'acide phosphorique comprise entre 48% et 62% en P_2O_5 comme le montre le brevet de (Schallert & Fite, 1967).

II.5.3. Extractants à base d'organophosphorés

Pour les dérivés alcoylés de l'ACP tel que le tributylphosphate (TBP), il s'agit dans ce cas des solvants connus pour l'extraction liquide-liquide utilisée à la purification de l'ACP. Le procédé utilisant le tributylphosphate nécessite des quantités importantes de solvant par rapport à la quantité d'ACP à purifier, ce qui implique des installations de grande taille et des coûts d'investissement considérables.

Il est nécessaire d'utiliser des solvants ayant une capacité d'extraction supérieure à celle des dérivés alcoylés, tout en étant utilisables à l'échelle industrielle, afin d'améliorer le rendement du procédé (Ziat et al., 2002). A ce propos, six agents chélatants commerciaux à savoir, LIX 54 (a β -diketone dérivé), LIX 860 (salicylaldoxime), LIX 622 (dérivé d'oxime), l'acide dinonylnaphthylsulfonique, l'acide dinonylnaphthyldisulfonique et Duraphos APO153 ont été investigués en tant que candidats pour l'extraction des ions de cadmium de l'ACP.

Avec le Duraphos APO 153, une extraction du cadmium de 20% via l'ACP de qualité réactif a été observée avec ou sans agent synergique. Duraphos a ensuite été appliqué à des acides phosphoriques de qualité industrielle. L'agent n'a pas réussi à extraire le cadmium. En effet, l'échec est attribué à l'hypothèse que des substances humiques (l'acide fulvique) présentent dans les échantillons de qualité industrielle piégeant le cadmium en le rendant indisponible pour l'extraction par l'agent appliqué (Norris et al., 1992).

L'extraction du cadmium à partir de l'ACP à différents concentrations (0,4 à 7,3 M) par le réactif commercial Cyanex 301 dans le toluène a été étudiée (Ocio et al., 2004). Les résultats expérimentaux ont permis d'expliquer la formation du complexe CdR_2 , où R représente le bis(2,4,4-triméthylpentyle) dithiophosphinate. Les valeurs correspondantes de la constante d'extraction augmentent avec la concentration totale d'ACP. Ainsi, avec une solution Cyanex 301 de concentration 1,2 mM, plus de 80% du cadmium peuvent être extraits de l'ACP 3 M (Figure 37). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par (Tjioe, Durville, et al., 1989) pour l'extraction du Cd de l'ACP obtenu par le procédé Nissan, en utilisant d'autres acides alkyldithiophosphiniques, à savoir l'acide diphényldithiophosphinique (DPP) et l'acide dicyclohexyldithiophosphinique (DCP), dissous dans différents solvants organiques à 90°C. Ces auteurs ont proposé la formation du complexe CdR_2 comme une espèce responsable pour l'extraction du cadmium. Ainsi, ils ont constaté que la valeur de la constante d'extraction augmente avec la concentration de l'ACP.

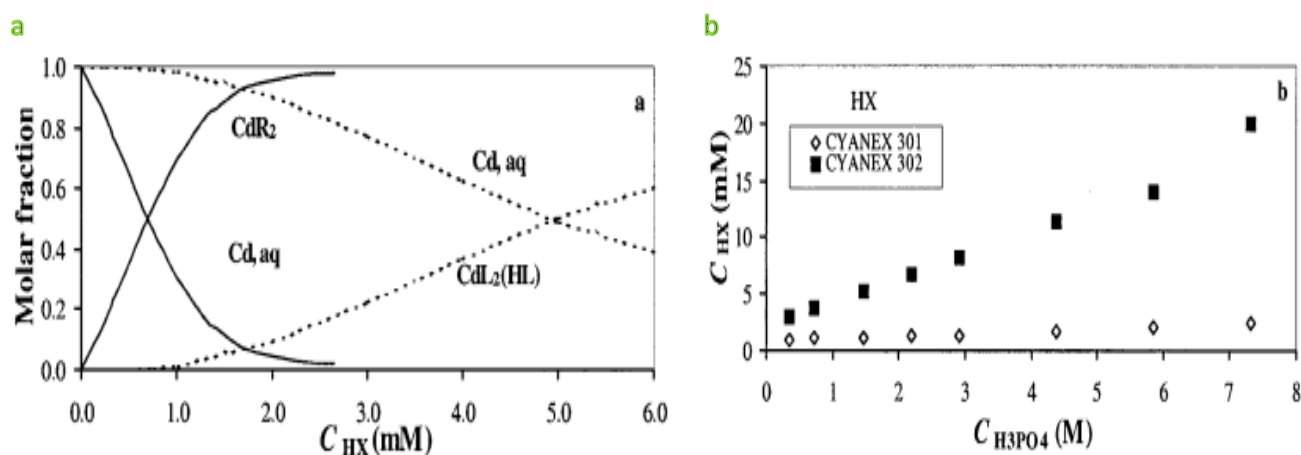


Figure 37: Comparaison du HR-Cyanex 301 et HL-Cyanex 302 pour l'extraction du Cd de l'ACP (Ocio et al., 2004).

(a) : Distribution des espèces Cd en fonction de la concentration totale en extractant à 4,4 M d'ACP.

(b) : Concentration totale en extractant nécessaire à une extraction quantitative (99%) en fonction de la concentration d'ACP. HX désigne à la fois HR (lignes continues) et HL (lignes pointillées).

L'extraction de cadmium à partir de l'ACP à différentes concentrations (0,7 à 8,8 M) par le réactif commercial Cyanex 302 dans du kérosène a été étudiée (Almela et al., 1998). Les résultats expérimentaux ont montré la formation de l'espèce $CdR_2(HR)$, où HR représente l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyle) monothiophosphinique (Cyanex 302) dans la phase organique (Figure 38). En effet, Une faible concentration de Cyanex 302 (≈ 15 mM) dans la phase organique est suffisante pour extraire plus de 90% du cadmium à partir de solutions d'ACP jusqu'à 6M.

D'autre part, l'augmentation de la valeur du constante d'extraction avec la concentration en ACP peut être attribuée à une augmentation du coefficient d'activité du cadmium.

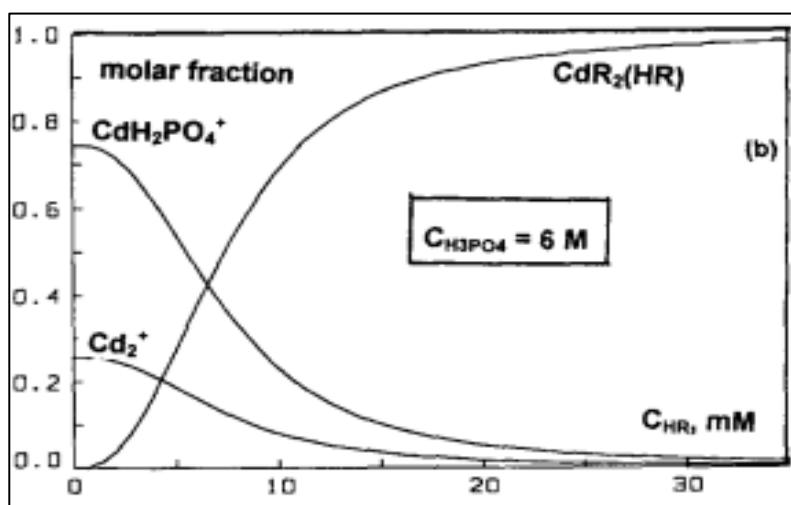


Figure 38: Diagramme de distribution des espèces cadmium en phases aqueuse (ACP) et organique en fonction de la concentration totale de l'extractant (Cyanex 302) (Almela et al., 1998).

D'autres travaux ont étudié l'utilisation d'une solution à 10% d'un dialkyl-O,O-ester d'acide dithiophosphorique (RO)2PSSH dans du kérosène pour éliminer les ions cadmium de l'ACP à 40-70% H_3PO_4 (Hoechst AG, 1983d; Kaza Phosphor Ind, 1982). La réextraction de la phase organique chargée a été effectuée avec des solutions de HCl à 30% ou de HBr à 48%. En plus du diorganyl-O,O-esters d'acide dithiophosphorique (RO)2PSSH, des O-esters de l'acide dithiophosphorique R(RO)PSSH, et des acides diorganyl dithiophosphoriques R2PSSH, ont été également testés pour l'extraction des ions cadmium de l'acide Odda (30-35% HNO_3 , 20-28% H_3PO_4 , 7-10% CaO) (Hoechst AG, 1983c, 1983b, 1983d).

Tous les composés organophosphorés précités ci-dessus, ne sont pas stables dans les solutions d'ACP et se décomposent plus ou moins au-delà de 80°C. Pour une application à des températures élevées (50-80°C), l'ajout d'une grande quantité d'un composé réducteur est nécessaire (Schimmel & Gradl, 1984). Environ 1% en poids de la poudre de Fer a été utilisée pour éliminer le cadmium de l'ACP à 72% H_3PO_4 et à 70°C.

II.5.4. Extractants à base d'amines

Les composés aminés, utilisés seules ou par synergisme, ont suscité un grand nombre de publications pour l'extraction du cadmium (Figure 39) (El-Shahawi et al., 2015; Jia et al., 2008; Nazari et al., 2005; Ortiz et al., 1999; Skorovarov et al., 1998; Wassink et al., 2000). Par exemple, une étude propose un procédé d'extraction en utilisant l'alamine 336 (mélange d'amine tertiaires possédant une chaîne aliphatique en C_8 et C_{12}), sous forme chlorure ou thiocyanate en solution dans un mélange de diluant aromatique/aliphatique. En milieu salin ($NaCl$, $NaNO_3$, $NaSO_4$), il a été démontré que la sélectivité au cadmium par rapport au zinc, nickel et cobalt augmente en diminuant la force ionique, mais elle reste faible vis-à-vis du zinc. Le maximum d'extraction obtenu est 28 g Cd/L et 18 g Zn/L (Wassink et al., 2000).

Une autre étude décrit un procédé d'extraction utilisant l'Alamine 336 en solution dans du kérosène B65 contenant 1,5% v/v d'isododécanol, avec un rendement d'extraction de 85% (et un rendement moyen de 68% lors d'une utilisation sur 20 cycles répétitifs avec recyclage du solvant organique) (Nazari et al., 2005). La solution utilisée est une solution d'ACP à 51% P₂O₅ contenant 0,05 g/L de cadmium. Aussi, une méthode d'extraction spécifique du cadmium (par rapport à l'uranium), basée sur l'utilisation de l'Aliquat 336 (sel d'ammonium possédant des chaînes alkyles C₈ et C₁₀) en solution dans du kérosène et d'isododécanol (30 %v), a permis de récupérer des phases organiques contenant jusqu'à 0,17 mM de cadmium après traitement d'une solution d'acide phosphorique 30% P₂O₅ contenant 50 mg Cd/L (0,45 mM), soit un rendement d'élimination de 38%. L'Aliquat 336 a été régénéré par lavage à l'eau (Ortiz et al., 1999).

Egalement, l'extraction du cadmium a été étudiée en utilisant un mélange amine primaire N1923 (0,2 M) et d'acide 2-éthylhexylphosphonique (EH/DEHP) [2-éthylhexanol (2-EH) et diéthylhexyl phtalate (DEHP)] en solution dans l'heptane. Ce mélange a permis d'obtenir un rendement proche de 50%, et d'être sélectif par rapport au zinc avec une faible concentration en N1923 (ratio [EH/DEHP]/N₁₉₂₃ < 0,4). La solution utilisée pour l'expérience est une solution aqueuse de cadmium de concentration 0,02 mol/L à pH = 1,50 et contenant 1,5 mol/L de NaCl (Jia et al., 2008).

Une autre technique basée sur la formation de [CdI₄]²⁻ et utilisant des sels d'hydrochlorure de procaine immobilisés sur des mousses polyuréthane a été aussi développée. Cette méthode est optimale pour un pH autour de 6-7 avec des solutions de cadmium à 10 µg/L pour obtenir des facteurs de séparation supérieurs à 320 (El-Shahawi et al., 2015).

D'autres travaux ont montré que la tri-octylamine (TOA) est un très bon extractant organique pour éliminer le Cd présent dans l'acide phosphorique en milieu chlorhydrique. Ce dernier est connu pour extraire en tant qu'échangeur anionique lorsqu'il est protoné en milieu acide, d'où l'intérêt de travailler en présence d'acide chlorhydrique. De plus, le cadmium a un fort potentiel à former des espèces anioniques avec le chlore, qui peuvent par la suite être aisément extraient par la TOA. Ainsi nous pouvons obtenir 100% d'extraction du cadmium en 10 min avec 30% de TOA dans le kérosène pour 30% d'H₃PO₄ en présence de 10% d'HCl (Skorovarov et al., 1998).

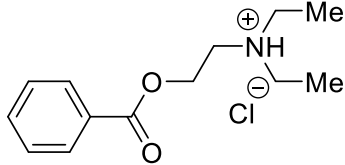
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ avec R = octyl/dodécyl Alamine 336	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{R} \quad \text{N}^+ \quad \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ avec R = octyl/décyl Aliquat 336
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{R}_2 \end{array}$ avec nbr total C = 19-23 Amine primaire N1923	 Hydrochlorure de procaine

Figure 39: Composés aminés utilisés pour l'extraction du cadmium.

II.5.5. Extractants à base d'hétérocycles

Les composés hétérocycliques azotés, soufrés et oxygénés ont été également prospectés et étudiés pour la complexation de métaux lourds comme le cadmium (Figure 40). Pour ne citer que quelques exemples remarquables de l'extraction du métal par ce type de ligands, les hétérocycles azotés sont particulièrement adaptés à l'extraction liquide/liquide du cadmium, dans des solvants de type chloroforme, acétonitrile ou benzène. Pour les composés monodentatés, dont la complexation n'implique que les azotes hétérocycliques, les plus efficaces sont : β -Picoline>pyridine>quinoléine (Bajo & Wyttenbach, 1977). Les ligands α,α' -diimine tels que les 2,2'-bipyridine-6,6'-disubstituées (Br, OC₆H₁₃, NH₂, NHC₁₂H₂₅) sont de bons extractants du cadmium. Par exemple, la 6-amino-6-dodecylamino-2,2'-bipyridine a été étudiée comme transporteur de cadmium à travers une membrane liquide (Fritz et al., 1966), de même que la 1,10-Phénanthroline (Moyers & Fritz, 1976).

Les pyrazolones ont également fait l'objet d'étude dont la 1-phényl-3-méthyl-4-acyl-5-pyrazolone de Sato pour une extraction synergique du cadmium en présence de TOPO (Sato et al., 1988), ainsi que le 1-phényl-3-méthyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) de Brunette en synergie avec des sels d'ammonium quaternaire. Des travaux ont montré aussi que l'extraction par synergisme de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one et de nitrate de méthyl-tri-*n*-octylammonium dans le chloroforme ou le toluène était un bon système d'extraction sélective du cadmium et du zinc (Torkestani et al., 1997). D'autres travaux ont montré que des métaux lourds, parmi lesquels le cadmium, pouvaient être extraits par Kelex 100 et 10% de décanol dilué dans du kérosène JET A1 avec des rendements allant jusqu'à 71 % et avec une forte sélectivité à partir de solution 5,5 M H₃PO₄ (30% P₂O₅). La gamme de pH étudiée s'étend de 0,4 à 3,0 où l'extraction y est maximale. La solution contient au départ 0,5 mM de cadmium (Mellah & Benachour, 2006).

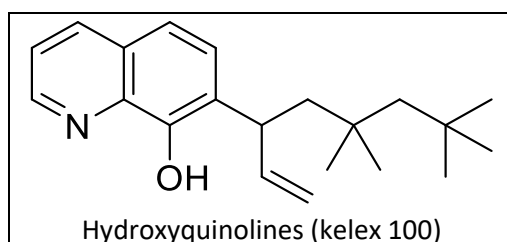


Figure 40: Composé hétérocyclique azoté utilisé pour l'extraction du cadmium.

Une étude a testé différentes *N,N*-dialkyl-pyridine-carboxamides, sur lesquelles l'amine est placée en ortho, méta ou para pour l'extraction du cadmium en milieu chlorhydrique (Tomaszewska et al., 2007). En effet, il est prouvé que ces molécules diluées dans du toluène soient d'excellents extractants pour éliminer le cadmium d'une solution d'acide chlorhydrique à pH<2. De plus, l'extraction est améliorée avec la distance entre l'amide et l'azote du noyau pyridine, c'est -à-dire lorsque l'amide est en position 3 ou 4. Parmi l'ensemble des pyridine-carboxamides testées, la *N,N*-dihexyl-pyridine-3-carboxamide (DH3) et la *N,N*-dihexyl-pyridine-4-carboxamide (DH4) permettent d'atteindre 100% d'extraction du Cd pour une solution d'HCl de 1M.

II.6. Elimination du cadmium par résines échangeuses d'ions

Pour l'élimination du cadmium par échange ionique, des résines échangeuses de cations ou d'anions peuvent être utilisés, sachant que les résines échangeuses de cations devraient être non sélectifs pour d'autres cations (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) (Koopman et al., 1999). L'échange d'ions nécessite une élimination préalable des substances insolubles, à savoir les matières solides en suspension et les matières organiques, qui pourraient autrement colmater les résines échangeuses d'ions et réduire la durée de vie du lit de résines; c'est souvent un aspect omis quand il s'agit de l'application industrielle de ce procédé. La régénération des résines génère de grands volumes de solution à faible concentration en cadmium.

Les résines échangeuses d'ions ont été utilisées depuis les années 1970 pour l'épuration d'ACP (Riemann & Walton, 1970; Walton, 1965). Elles ont été utilisées notamment pour la récupération d'uranium et l'élimination du magnésium, du cadmium, du vanadium, du chrome ainsi que d'autres impuretés (Anthony & Booker Nicholas, 1989; Chisso Corp, 1979; Kabay et al., 1998, 2003; Lin & Schorr, 1997; Reyes et al., 2001; Tjioe, Duijn, et al., 1989). Le tableau 14 récapitule des exemples de résines utilisées pour l'extraction du cadmium de l'ACP.

Il existe deux types de résines, à savoir les résines ordinaires (non greffées) et les résines modifiées. Les résines dites modifiées peuvent être distinguées en trois catégories à savoir :

- ✓ Les résines chélatantes obtenues par formation de liaisons chimiques covalentes entre le réactif organique et le support (chelating resin with grafted groups) ;
- ✓ Les résines ordinaires modifiées obtenues par formation de liaisons ioniques entre le réactif et le groupement fonctionnel d'une résine échangeuse d'ions (modified resins) ;
- ✓ Les résines imprégnées obtenues par imprégnation et adsorption physique du réactif organique sur le support (impregnated resins).

Tableau 14: Liste non exhaustive des travaux de recherche de l'extraction du cadmium de l'ACP par extraction par résines échangeuses d'ions (Kouzbour et al., 2019).

Resin	Resin dose (g)	H ₃ PO ₄ concentration (%P ₂ O ₅)	Initial Cd concentration (mg.L ⁻¹)	Temperature (°C)	Sorption time (h)	Removal efficiency or capacity
Duolite C264	20	30	29	60		98.28
Duolite C264	15	28.61	15	60	24	86.67
Diphonix	0.1	6.77	50	50	2	9.38 mg.g ⁻¹
Dowex 50 W(X8)	0.1 0.1	6.77 20	50 50	50 50	2 2	28.02 mg.g ⁻¹ 7.89 mg.g ⁻¹
Amberlite XAD-8 impregnated with Cyanex 302	0.05	32.6	50	30	24	39.76%
Amberlite XAD-7 impregnated with Cyanex 301	1.4	20	10	25	-	11.1 mg.g ⁻¹
Amberlite XAD-7 impregnated with Cyanex 301	1.4	54	45	25	-	9.7 mg.g ⁻¹
Amberlite XAD-2 impregnated with Cyanex 301	0.5	20	10	25	24	4-4.5 mg.g ⁻¹ 35-40%

Les résines échangeuses d'ions de type ordinaire ont été utilisées dans l'ACP pour extraire certains éléments, notamment le magnésium. Ces résines permettent de réduire fortement la teneur en cet élément, néanmoins, celles-ci restent peu sélectives vis-à-vis d'autres cations notamment le calcium et présentent des capacités d'échange assez réduites. C'est pourquoi une large variété de résines modifiées a été développée.

Parmi les procédés les plus connus historiquement dans cette famille, il y a le procédé STAMICARBON qui permet des rendements de décadmiation de l'ACP supérieurs à 85%, en utilisant des résines anioniques fonctionnalisées en halogénures pour l'extraction d'halogénures de cadmium (Tjioe, Duijn, et al., 1989).

Pour ce type de résines, l'élimination du cadmium nécessite d'abord sa complexation aux composés de structure $[CdX_n]^{2-n}$ où X = Br, Cl, I et n varie de 1 à 4, qui présentent une forte affinité pour les résines anioniques, et sont donc fortement et assez sélectivement retenus. Atteindre le même degré d'élimination du cadmium nécessite une quantité beaucoup plus faible de bromure Br⁻ ou d'iodure I⁻ que de chlorure Cl⁻, mais elle est nécessaire de maintenir un milieu réducteur pour ce type d'extraction.

Un exemple typique du procédé d'échange d'anions pour l'élimination du cadmium sous forme de complexe de chlorure est celui testé à l'échelle Pilote par l'entreprise Norvégienne Hydro Agri Rotterdam BV, devenue par la suite filiale de Yara International, et ce dans le cadre du traitement de l'ACP obtenu selon le procédé de fabrication d'ACP Héli-Dihydrate HDH. Les études n'ont montré aucun colmatage des résines, malgré l'utilisation unique d'une pré-clarification d'ACP (Davister, 1996).

Le procédé HDH a été recommandé par Lin et Schorr (Lin & Schorr, 1997) comme étant un procédé respectant les considérations BAT (Best Available Techniques). Cependant, le procédé est limité aux acides phosphoriques dont le phosphate de départ a une teneur en cadmium maximale de 50 mg Cd/kg P.

Pour les résines chélatantes, leur application dans l'ACP permet une grande capacité d'échange par rapport aux résines ordinaires ; une forte sélectivité, vue l'affinité d'un ion métallique particulier à un groupement fonctionnel de la résine chélatante et la possibilité d'extraction de certains éléments de l'ACP tels que le cadmium, l'uranium, certaines terres rares, etc.

A titre d'exemple, l'influence de la concentration en ACP sur l'adsorption du cadmium a été étudiée en utilisant plusieurs résines chélatantes contenant des groupes phosphoniques ou diphosphoniques (RSPO, Diaion CRP200, Diphonix, Actinide-CU) et une résine échangeuse d'ions fortement acide Dowex 50W (X8) (Figures 41 et 42). Ainsi, il a été observé une forte diminution de l'élimination du cadmium au fur et à mesure que la concentration d'acide phosphorique augmentait de 0.1 à 1 M, alors que pour les concentrations d'acide plus élevées, la capacité d'adsorption a été maintenue à un niveau très bas. Ils ont conclu qu'il y avait un effet concurrent dû au proton. De plus, la résine échangeuse de cations fortement acide Dowex 50W (X8) a présenté une meilleure performance dans l'élimination de l'ion cadmium de l'ACP que les résines chélatantes contenant des groupes phosphoniques ou diphosphoniques (Kabay et al., 1998).

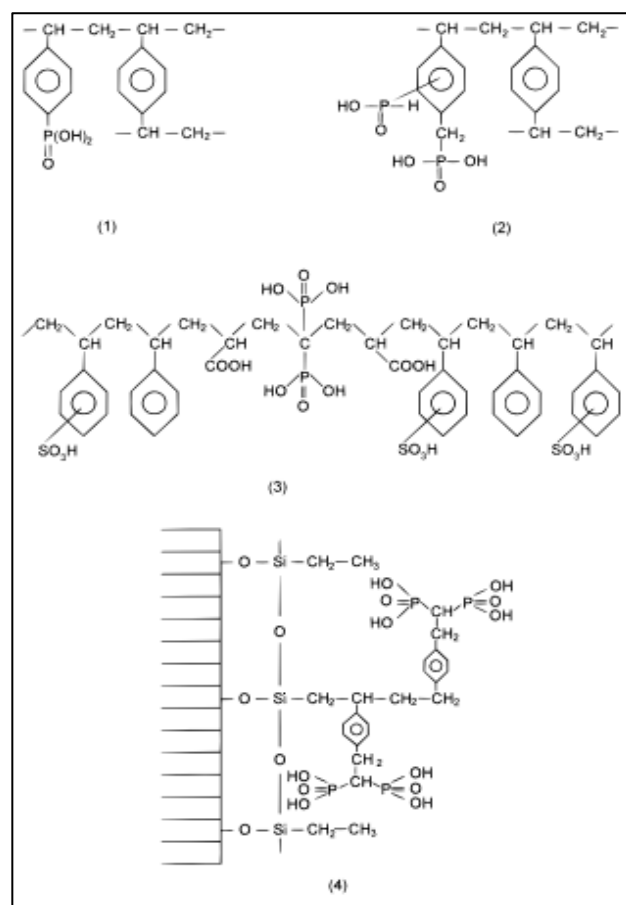


Figure 41: Résines chélatantes : RSPO (1), Diaion CRP200 (2), Diphonix (3) et Actinide-CU (4) (Kabay et al., 1998).

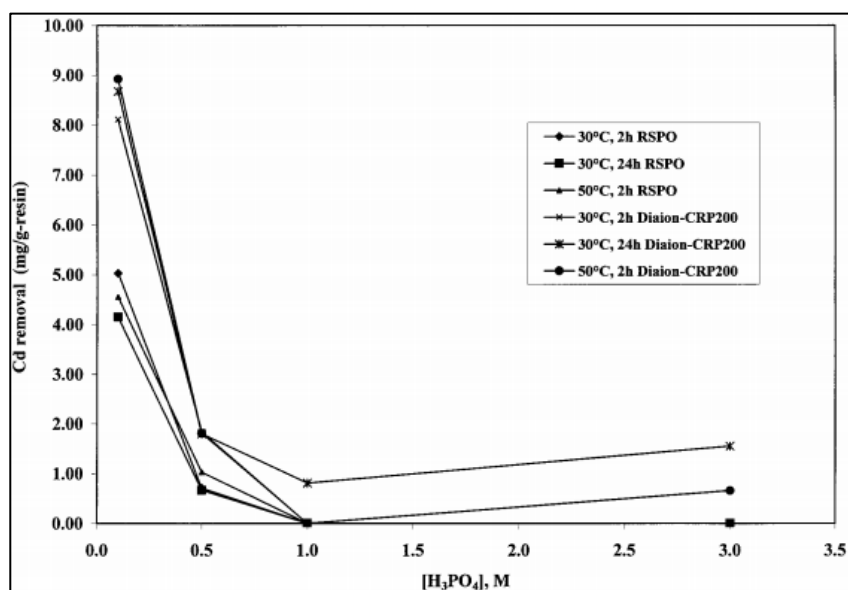


Figure 42: Capacité d'élimination du Cd en fonction du type de résine et de la concentration d'ACP (Kabay et al., 1998).

Pour le cas des résines imprégnées, le Cyanex 302 a été utilisé comme agent d'extraction pour la préparation de résines imprégnées de solvant (SIRs). L'imprégnation a été réalisée en employant des matrices macroporeuses de polymère Diaion HP-10 et HP-1MG. L'élimination du cadmium de la solution d'ACP a été étudiée en fonction du rapport d'imprégnation (0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 g Cyanex-302 / 1 g absorbant polymère) et du type de matrice.

Les résultats montrent que le rapport d'imprégnation de (2g Cyanex-302/1g polymère absorbant) a été obtenu comme valeur optimale pour l'élimination quantitative du cadmium de 99% à partir d'une solution de H_3PO_4 à 40% polymère (Figure 43). En raison de son caractère hydrophile, l'adsorbant polymère à base de Diaion HP-1MG présentait une élimination plus importante du cadmium que celle de HP-10 avec un taux d'imprégnation inférieur à (2g Cyanex-302/1g absorbant polymère) (Kabay et al., 2003).

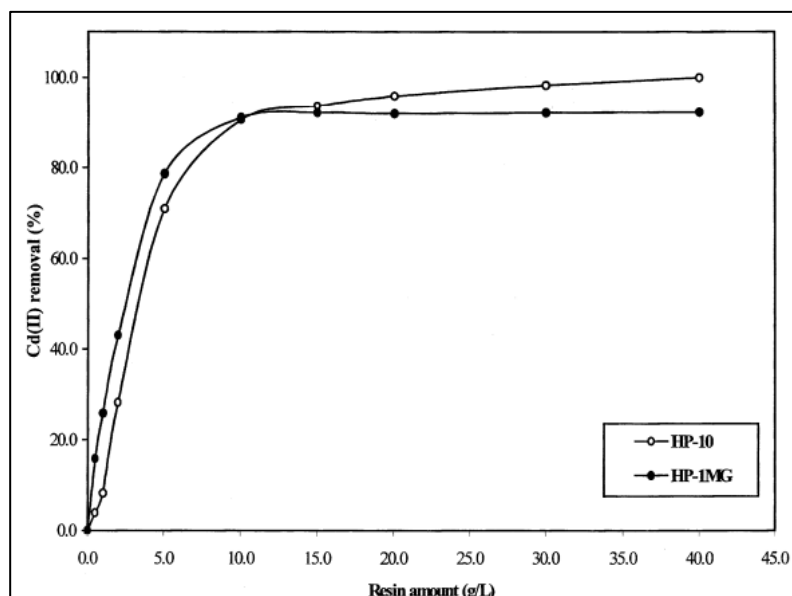


Figure 43: Effet de la quantité de résines imprégnées sur le rendement d'élimination du Cd (Kabay et al., 2003).

Dans d'autres travaux sur les résines imprégnées (Kabay et al., 1998), il y a eu une comparaison de l'influence de la concentration d'acide phosphorique sur l'extraction du cadmium en utilisant plusieurs résines Amberlite (XAD-2, XAD-4, XAD-7 et XAD-8) imprégnées de Cyanex 302 (extractant chélatant) (Tableau 15). Ainsi, il a été constaté une diminution de l'extraction du cadmium avec des concentrations croissantes d'ACP. A une concentration élevée en ACP, les résines à base de XAD-7 et de XAD-8 ont donné de meilleures performances que les résines à base de XAD-2 et de XAD-4, et ce dû au caractère hydrophobe des résines (XAD-2 et XAD-4) (Figure 44). D'autres travaux, ont comparé des résines Amberlite XAD-2 et XAD-7 imprégnées avec du Cyanex 301, 302 et 272. L'Amberlite (XAD-7-Cyanex 301) a donné de meilleurs résultats (Reyes et al., 2001).

Tableau 15: Caractéristiques physiques des polymères adsorbants (Amberlite) (Kabay et al., 1998).

	Adsorbant	Structure chimique	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (Å)	Intervalle de diamètres des pores (Å)	Porosité totale	
						(cm ³ pore/cm ³ -R ^a)	(cm ³ pore/g-R ^a)
Non Polaire	XAD-2	Styrene DVB	300	100	30-100	0,42	0,68
	XAD-4	Styrene DVB	725	48	30-100	0,45	0,96
Polaire	XAD-7	Acrylic	450	85	30-1800	0,55	0,97
	XAD-8	Acrylic	160	150	30-900	0,52	0,82

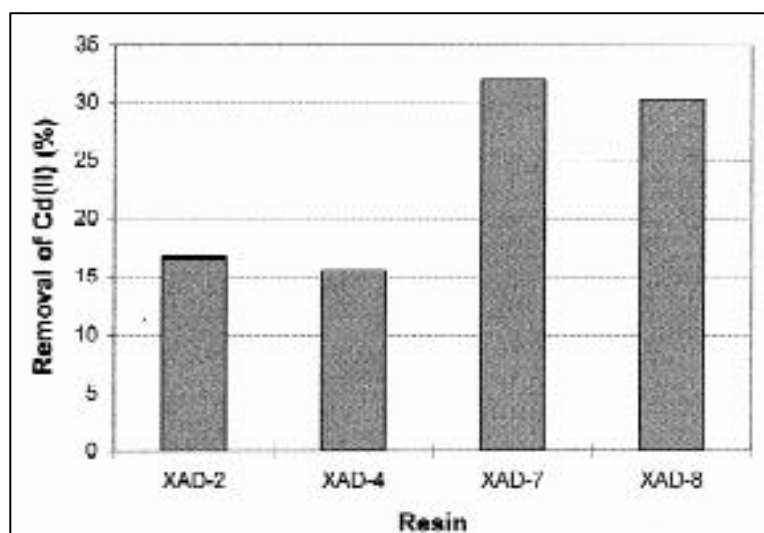


Figure 44: Elimination du cadmium par résines imprégnées Amberlite-Cyanex 302. (50 ppm Cd(II) dans ACP 40% H₃PO₄ (50 cm³), 30°C, 24 h, 0,05 g de résine).

II.7. Elimination du cadmium par électrodéposition

L'électrochimie offre différentes approches pour éliminer les cations métalliques d'effluents industriels. Ces cations peuvent être réduits à la cathode et souvent récupérés sous leur forme la plus valorisable, un film ou une poudre métallique, qui peuvent directement être vendus ou recyclés dans le procédé.

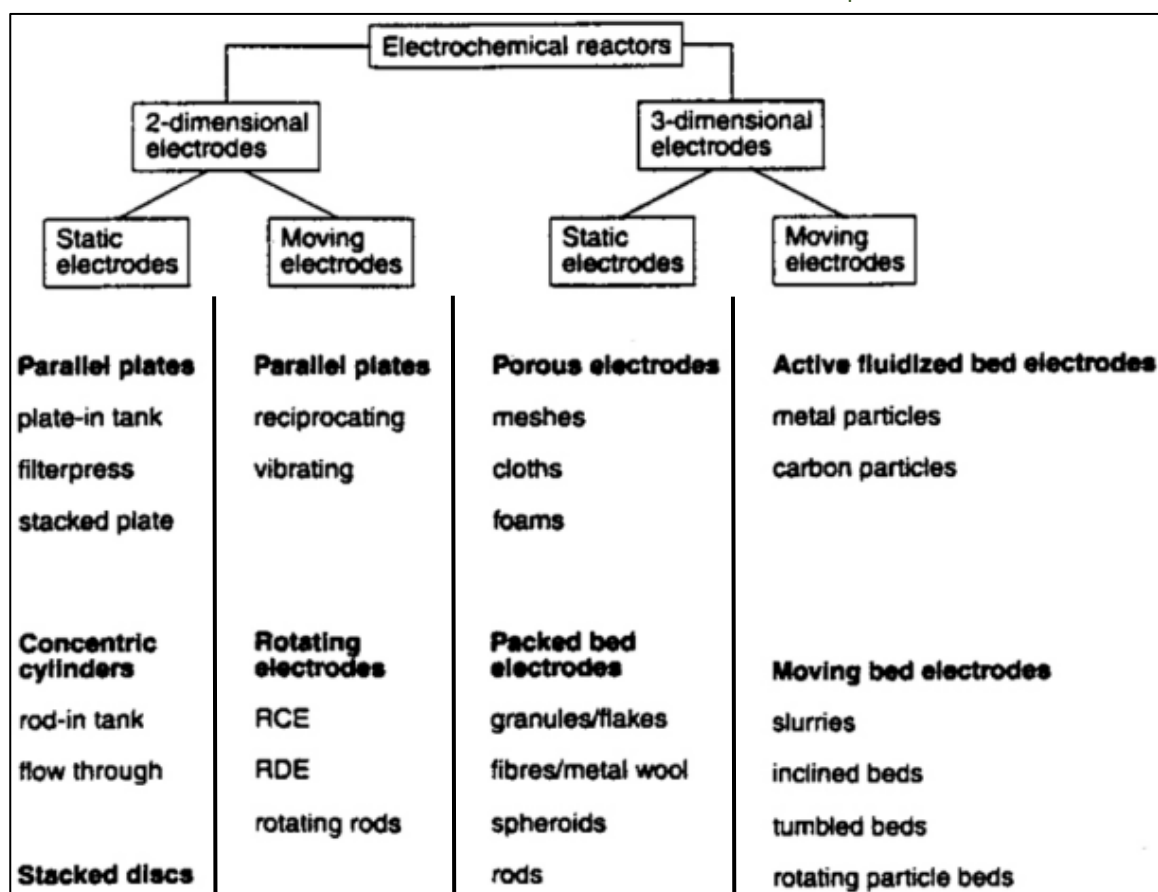
Cette technique a été rendue possible grâce aux développements de nouveaux designs de cellules d'électrolyses. Les différents procédés décrits concernent essentiellement des effluents industriels dilués, contenant 1-1000 mg/l de cations métalliques, et présentant pour certains une faible conductivité (Warnier, 2007). Dans ce cas, vu la faible concentration de l'espèce à réduire, la cinétique de réaction sera contrôlée par le transfert de masse. Dans ces conditions, la vitesse maximale de réduction de l'ion métallique est donnée par le courant limite de diffusion:

$$I_l = k_m \cdot A \cdot n \cdot F \cdot c^0$$

c^0 étant la concentration du cation métallique au sein de l'effluent industriel. Pour un effluent industriel donné, donc une concentration en ion métallique imposée, l'efficacité de l'électrodéposition ne peut être augmentée que par un accroissement du coefficient de transfert (k_m) et de la surface d'électrode (A). A cette fin, différents modèles de cellules ont été développés. Le tableau 16 reprend une liste non exhaustive de différents types de cellules, classées selon la géométrie à deux ou trois dimensions de l'électrode et la nature du mouvement relatif de l'électrolyte et de l'électrode (Warnier, 2007).

Parmi ces cellules, celles à électrodes bidimensionnelles (initialement utilisées) ne permettent pas d'atteindre des seuils résiduels de concentration en cations métalliques inférieurs aux limites légales actuelles sans induire une chute importante du rendement faradique. Pour satisfaire ces exigences, il faut en fait recourir, soit à un design permettant une amélioration du transfert de masse (Chemelec, RCE, Eco-cell), soit à l'utilisation d'électrodes tridimensionnelles ou à lit fluidisé (AKZO), spécifiquement conçues dans un souci de développer une surface spécifique d'électrode élevée et de favoriser ainsi les phénomènes de transfert de masse (Figures 45, 46, 47 et 48).

Tableau 16: Classification des réacteurs électrochimiques.



Appliquée au cadmium, l'électrodéposition est certes une technique ingénieuse pour éliminer le cadmium de l'ACP, car le cadmium est obtenu sous une forme concentrée sans utilisation de produits chimiques. Des expériences ont été effectuées sur l'élimination électrolytique du cadmium à partir des solutions concentrées d'ACP (De Jong & Schmal, 1985). Ces expériences ont été réalisées en utilisant une électrode à disque rotatif (2000 tr/min) et des électrodes parallèles à plaque plate (cathode et anode). Le graphite ou le plomb ont été utilisés comme cathode, le platine utilisé comme anode, alors que l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE). La réduction du cadmium ion a eu lieu à -750 mV SCE avec une efficacité de courant initiale de 100% qui, a par la suite chuté à une valeur de quelques pour cent après le dépôt d'une couche de cadmium sur la cathode, et ce dû à la surtension inférieure d'hydrogène de l'électrode revêtue en couche de cadmium par rapport une électrode propre.

La présence de cuivre dans la solution d'ACP a provoqué au niveau de l'électrode en graphite une augmentation considérable de la réduction de l'hydrogène à -500 mV SCE, tandis que l'électrode en plomb a donné une réduction d'hydrogène beaucoup plus faible à des potentiels plus positifs que -800 mV SCE. Dans une autre étude, l'utilisation de cellule d'électrolyse à lit fluidisé (Chamelles Cell) se révèle être un moyen efficace d'élimination et de séparation du cuivre et du cadmium par électrolyse à partir de solutions diluées contenant les deux ions (Boyanov et al., 1988). La cellule d'électrolyse à lit fluidisé est constituée d'un lit de billes de verre inertes, dans lequel sont immergées des électrodes, permettant ainsi des conditions de bon transfert ionique induisant ainsi une grande efficacité de récupération du cadmium à partir des solution de lixiviation diluées.

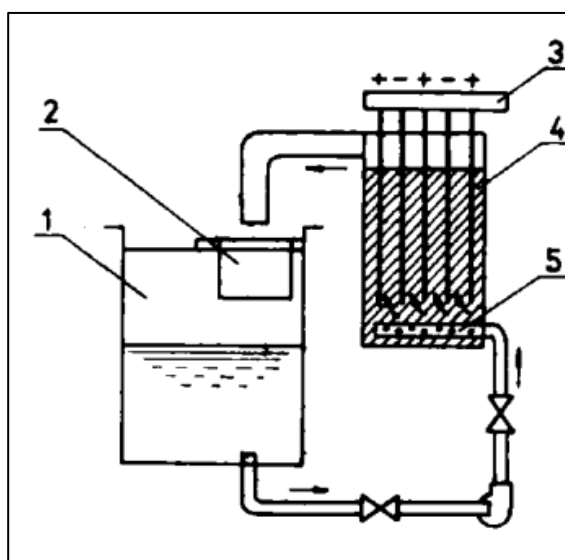


Figure 45: Cellule à lit fluidisé (Chamelles Cell).
1- Réservoir; 2- Filtre; 3- Busbars; 4- Lit fluidisé; 5- Distributeur).

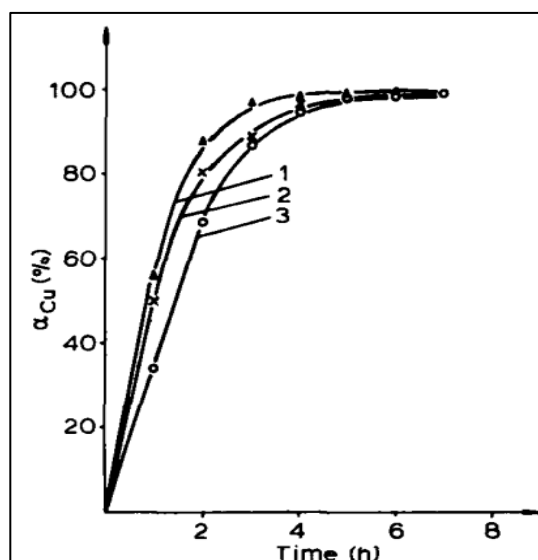


Figure 46: Elimination du Cd en fonction de la densité électrique

1- (100 A.m⁻²); 2-(60 A.m⁻²); 3- (30 A.m⁻²); Cd 0,1g/L; pH=2.

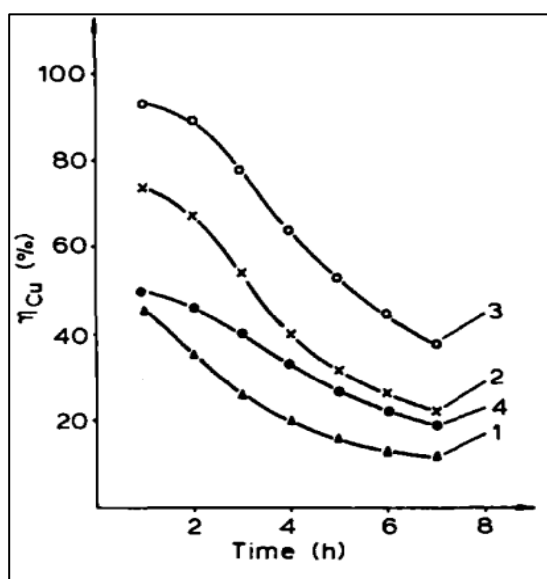


Figure 47: Rendement électrique de la cellule d'électrolyse.

1- (100 A.m⁻²); 2-(60 A.m⁻²); 3- (30 A.m⁻²);
4- (Sans fluidisation, 60 A.m⁻²); Cd 0,1g/L; pH=2.

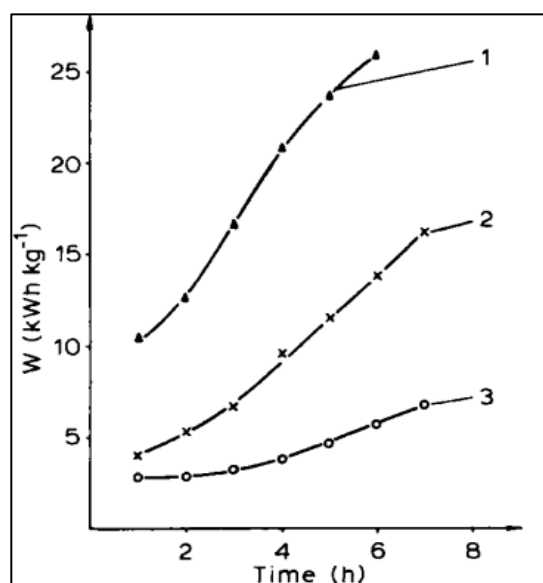


Figure 48: Consommation énergétique de la cellule d'électrolyse.

1- (100 A.m⁻²); 2-(60 A.m⁻²);3-(30 A.m⁻²); Cd 0,1g/L; pH=2.

II.8. Elimination du cadmium par cocrystallisation dans le sulfate de calcium

Le sulfate de calcium existe dans l'industrie d'acide phosphorique sous trois formes allotropiques à savoir, l'Anhydre (CaSO_4), l'Hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) et le Dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

L'existence de ces trois formes dans l'acide phosphorique séparément ou simultanément dépend essentiellement de trois paramètres : la température, la concentration d'acide phosphorique et le niveau de sulfates, soit l'excès d'acide sulfurique. Quand la température et les concentrations d'acide phosphorique et des sulfates augmentent, le sulfate de calcium évolue de sa forme dihydrate à sa forme anhydre.

Des travaux effectués par le Professeur Rosmalen à l'université de Delft vers la fin des années 1980 avaient montré que les trois formes cristallines du sulfate de calcium présentaient des propriétés d'incorporation d'impuretés dans leurs systèmes cristallins (Van Der Sluis et al., 1986; Witkamp & Rosmalen, 1987; Witkamp & van Rosmalen, 1991).

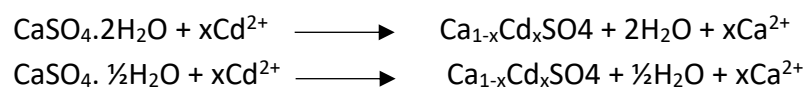
Ces travaux avaient notamment montré que c'était la forme Anhydre qui présentait le plus d'affinité par rapport à l'incorporation du cadmium. Ce résultat a été exploitée par les chercheurs du CERPHOS pour développer le premier procédé de décadmiation par cocrystallisation lors de la concentration d'acide phosphorique, en 1989.

En effet, la concentration d'acide phosphorique à 54% P_2O_5 , à partir de l'acide 29, se fait par évaporation sous vide à une température de 85°C. Les conditions créées lors de la concentration sont favorables à la formation des formes du sulfate de calcium les moins hydratés à savoir l'Hémihydrate et l'Anhydre.

Ainsi, Le procédé d'élimination du cadmium de l'ACP par cocrystallisation dans le sulfate de calcium, consiste en la substitution du cadmium au calcium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium. Cette substitution est plus importante dans le cas du sulfate de calcium de type Anhydre. Les procédés de cocrystallisation les plus connus, sont le procédé OTP (Office Togolais des Phosphates) (Becker, 1994) et le procédé Cerphos d'OCP. Le procédé OTP s'applique sur l'ACP concentré à des températures élevées, entre 100 à 120°C.

Le procédé Cerphos d'OCP, est le procédé de référence industrielle (Kossir, 1996). Ce procédé a été breveté en 1996, et consiste à l'élimination du cadmium de l'ACP concentré par cocrystallisation du cadmium avec dans le CaSO_4 Anhydre lorsque l'ACP concentré (50% -54% P_2O_5), y compris sa teneur en solides, est chauffé et ensuite traité avec de l'acide sulfurique puis avec du phosphate de calcium. Un ACP décadmié ayant une concentration en cadmium inférieure à 23 mg/kg P a été produit à partir d'ACP ayant une concentration initiale en cadmium de 170 mg/kg P (Davister, 1996). Le sulfate de calcium qui constitue le rejet cadmié obtenu à la fin du traitement de cocrystallisation, est séparé par décantation et/ou filtration.

En effet, le cadmium présente la plus forte affinité pour le CaSO₄ Anhydre, qui est 100 fois supérieure à son affinité vis-à-vis du gypse dihydrate (Hoechst AG, 1983a). Les conditions opératoires sont ajustées de manière à produire du sulfate de calcium anhydre à une température de 70 à 80°C. Le cadmium est éliminé selon les réaction suivantes :



Le rejet cadmié généré peut être traité ou stocké. Le Cerphos a mis au point un procédé permettant de traiter le rejet en vue de l'obtention du cadmium métal ou d'un rejet concentré en cadmium qui peut être stocké ou mis sur le marché (Ghayor & Smani, 1993). Cependant, Van Kauwenbergh (Van Kauwenbergh, 2001) a souligné qu'en évaluant les coûts, il fallait faire preuve de prudence dans l'application de la valeur économique des rejets contenant du cadmium comme moyen de réduire les coûts par tonne de P₂O₅ du procédé de cocrystallisation, et ce au vu de la décroissante marché du cadmium métal entre 1995 et 1999.

L'inconvénient de ce procédé est la production d'importante quantité de sulfate de calcium avec des pertes de P₂O₅ considérables dans le sulfate de calcium induite par l'opération de filtration des boues difficilement filtrables, induisant ainsi un surcoût significatif à la fois sur le coût de décadmiation de l'ACP, le coût investissements et les coûts d'exploitation à l'échelle industrielle.

II.9. Conclusion

L'état de l'art bibliographique et le benchmark industriel font référence à plusieurs travaux de recherches sur l'élimination du cadmium à partir du phosphate et d'ACP. Pour le cas du phosphate, la calcination est la seule méthode connue pour éliminer efficacement le cadmium du phosphate; elle est plus efficace à des températures comprises entre 850 et 1150°C, soit sous une atmosphère oxydante, inerte ou réductrice. La calcination en présence de sels de chlorure permet d'utiliser une température aussi basse que 700°C mais cela entraîne une corrosion excessive. Il apparaît que la seule installation de calcination au monde permettant d'éliminer le cadmium a été construite par Nauru Phosphate Corporation. Cette installation fonctionnait à une capacité de 75 tonnes/h, et a diminué la teneur en cadmium du phosphate de Nauru d'environ 600 à moins de 120 mg/kg avec un coût qui semblait avoir été élevé (> 20\$/tonne de phosphate). Cette installation a été par la suite arrêtée. Il y a eu également des recherches importantes sur l'élimination du cadmium par calcination du phosphate dans les années 1980 et certaines d'entre elles ont conduit à des brevets. Cependant à ce jour, il n'existe aucun procédé industriel de calcination économiquement viable, pour réduire la teneur en cadmium à partir du phosphate à des niveaux acceptables pour la fabrication d'ACP et d'engrais.

Par rapport aux technologie d'élimination du cadmium de l'ACP, nous trouvons principalement la cocrystallisation, l'extraction liquide-liquide par solvant, les résines échangeuses d'ions, l'adsorption, la biosorption, l'électrolyse, la précipitation chimique, ainsi que la flottation ionique. L'évaluation de ces diverses technologies montre que la co-cristallisation est la plus prometteuse et la plus mature. Cependant, lors de son application industrielle, il convient d'être prudent de l'aspect intégration dans la chaîne existante d'ACP ainsi que le surcoût induit par la gestion des rejets cadmiés d'autant plus la valeur très variable et décroissante du cadmium métal.

Pour les technologies d'extraction liquide-liquide et de résines échangeuses d'ions, il existe plusieurs travaux dans la littérature spécialisée qui décrivent leur potentiel pour l'extraction du cadmium à partir d'ACP. Cependant, industriellement il serait difficile d'imaginer d'implémenter ces technologies pour le but seul d'éliminer le cadmium, et ce pour des raisons de complexité des technologies, la nécessité de prétraitement d'ACP, la gestion de grandes quantités de co-produits, sans oublier les coûts élevés d'investissements et d'opération.

Pour ce qui concerne la précipitation du cadmium à partir d'ACP, deux principales voies ont été investiguées dans la littérature aux échelles laboratoires et industrielle. La première voie étant la précipitation par les sulfures minéraux ; cette voie qui a techniquement donné une grande satisfaction au vu de la faible solubilité du sulfure de cadmium en milieu ACP, a tout de même présenté certaines contraintes à l'échelle industrielle à savoir, la complexité des unités de fonctionnement du procédé, le dégagement important de H₂S, ainsi que des coûts d'investissement et de maintenance importants. Cependant, trouver une solution intensifiée à ces contraintes rendrait cette voie applicable industriellement.

La deuxième voie est la précipitation par complexation par des ligands organiques qui, peuvent être des sulfures organiques, des organophosphorés ou des amines. Cette voie est considérée potentielle et prometteuse, elle suscite actuellement beaucoup d'intérêt en matière de recherche et développement, et ce contenu de sa simplicité, la facilité de son intégration dans la chaîne existante de l'ACP, en plus de très faible coût d'investissement, elle n'engage pratiquement qu'un coût opératoire directement lié au prix du ligand utilisé.

La technologie d'adsorption, quant à elle, a déjà fait ses preuves pour le traitement de l'eau en tant que technologie prometteuse et émergente pour éliminer le cadmium et les métaux traces de l'ACP, compte tenu de sa facilité d'utilisation et de son faible coût. La littérature met en évidence un manque d'applications d'adsorption pour le cas d'ACP en conditions industrielles en termes de teneur en P_2O_5 et de température.

D'autres technologies telles que l'électrolyse, la flottation ionique et la séparation membranaire déjà prouvées pour des applications de purification, ont également été prospectées pour l'élimination du cadmium de l'ACP. Cependant à ce jour, les travaux réalisés à ce jour ont une faible maturité et n'encouragent pas d'aller vers ces technologies. Pour finir, le tableau 17 donne à titre indicatif des estimations économiques de différentes technologies d'élimination du cadmium de l'ACP.

Tableau 17: Estimation des coûts d'investissement et d'opération de différentes technologies d'élimination du cadmium de l'ACP pour une capacité journalière de 200t P_2O_5 /J (Davister, 1996).

Technologies	Conditions	Investissement en M\$	Coût d'opération en \$/t P
Cocrystallisation	Sans traitement des rejets	7	14
	Avec traitement des rejets	8	14-21
Précipitation		7	69
Extraction liquide-liquide	Avec prétraitement	9	73
Résines échangeuses d'ions	Prétraitement partiel	9	69

Dans la continuité de ce rapport de thèse, la partie expérimentale présente les travaux de recherche et développement que nous avons menés pour l'élimination du cadmium de l'ACP industriel, en considérant les voies jugées potentielles et prometteuses à la lumière de l'analyse des technologies effectuée dans la partie théorique, en l'occurrence, la cocrystallisation du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium, la complexation chimique du cadmium par des ligands organiques, l'adsorption du cadmium et d'autres métaux par des matériaux poreux et la précipitation chimique du cadmium par des sulfures minéraux.

PARTIE EXPERIMENTALE

**PROCEDES INTENSIFIES ET INTEGRES POUR L'ELIMINATION
DU CADMIUM DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE INDUSTRIEL**

Introduction

Cette partie expérimentale du rapport de thèse, décrit l'ensemble des travaux de recherche et de développement que nous avons menés pour l'élimination du cadmium de l'ACP industriel à la lumière de l'analyse des technologies effectuée dans la partie théorique. Elle est de ce fait composée de quatre chapitres à savoir :

- ✓ Chapitre I : Procédé de cocrystallisation du cadmium dans le sulfate de calcium ;
- ✓ Chapitre II : Procédé de complexation du cadmium par des ligands organiques ;
- ✓ Chapitre III : Procédé d'adsorption du cadmium et d'autres métaux par des matériaux poreux ;
- ✓ Chapitre IV : Procédé de précipitation chimique du cadmium par des sulfures minéraux.

Il est à rappeler que les différents essais de recherche entrepris relativement à chaque procédé ont été entrepris sur l'acide phosphorique industriel, soit en similarité avec le milieu industriel, et ce pour pouvoir tenir compte de l'impact du milieu industriel sur la viabilité et la performance des procédés. Le choix de l'acide phosphorique industriel en tant que matrice expérimentale est pour tenir compte de l'effet de la nature et la composition du milieu fortement acide, oxydant, protoné et à haute température sur la solubilité et la stabilité des ligands et des matériaux d'adsorption, ainsi que sur la sélectivité vis à vis des autres métaux présents dans l'acide phosphorique industriel.

Chapitre I :

PROCEDE DE COCRISTALLISATION DU CADMIUM DANS LE SULFATE DE CALCIUM

I.1. Introduction

Comme discuté au chapitre II de la partie théorique, l'évaluation des diverses technologies de décadmiation a montré que la co-cristallisation est la plus prometteuse et la plus mature. Cependant, lors de son application industrielle, il convient d'être prudent de l'aspect intégration dans la chaîne existante d'ACP ainsi que le surcoût induit par la gestion des rejets cadmiés d'autant plus la valeur très variable et décroissante du cadmium métal.

Le but de ce chapitre consiste donc, dans un premier temps, à établir une connaissance de base du principe de la cocrystallisation, s'agissant de l'incorporation du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium Anhydre par substitution isomorphique au calcium, et présenter deuxièmement, des résultats récents sur l'amélioration et l'intensification du procédé industriel existant de cocrystallisation, connu par son inconvénient de production d'importante quantité de sulfate de calcium avec des pertes de P_2O_5 considérables suite à l'opération de filtration des boues difficilement filtrables, induisant ainsi un surcoût significatif de décadmiation de l'ACP.

I.2. Principe de la cocrystallisation du cadmium dans le sulfate de calcium

Le procédé de cocrystallisation, consiste à l'élimination du cadmium cation (Cd^{2+}) par son incorporation dans le réseau cristallin du sulfate de calcium Anhydre et/ou Hémihydrate, et ce en substitution isomorphique au calcium cation (Ca^{2+}) pendant la recristallisation du sulfate de calcium Hémihydrate ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) au sulfate de calcium Anhydre ($CaSO_4$). Le principe de la cocrystallisation est le suivant :



La formation de $CaSO_4$ Anhydre s'opère selon un mécanisme de dissolution-recristallisation à partir du gypse et de l'Hémihydrate, dans des conditions process bien déterminées, en l'occurrence la teneur en P_2O_5 , la teneur en sulfates, la température et le temps de séjour. La figure 49 présente le diagramme de phases de Nordengren qui trace les courbes d'équilibre des trois formes de sulfates de calcium en milieu phosphorique en fonction du P_2O_5 , la température et le niveau des sulfates libres (Becker, 1988).

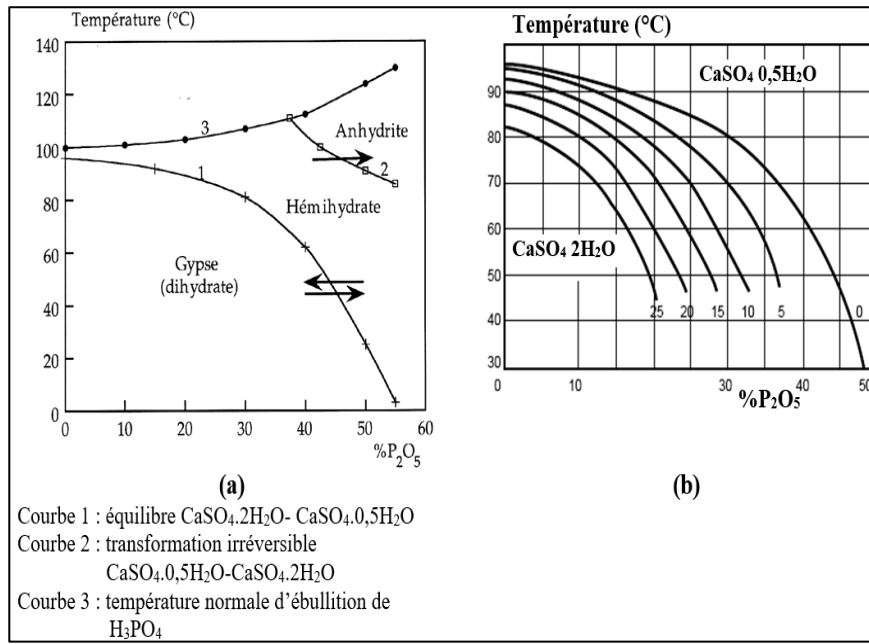


Figure 49: Diagramme de Nordengren des équilibres du sulfate de calcium en milieu ACP (Becker, 1988).

I.2.1. Thermodynamique de la cocrystallisation

L'incorporation du cadmium cation Cd^{2+} dans le réseau cristallin du sulfate de calcium se produit par substitution isomorphique aux ions Ca^{2+} (Witkamp, 1989). Le degré d'incorporation est donné par le coefficient de partage D qui prend en compte la concurrence d'affinité des ions Cd^{2+} et Ca^{2+} pour le même site du réseau cristallin (Samrane et al., 2018). D est défini comme suit:

$$D = \frac{[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}](\text{solution})}{[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}](\text{Cristal})} \quad (\text{i})$$

Une valeur constante de D signifie que la quantité de Cd^{2+} incorporé dans le cristal peut être influencée par la concentration en Cd^{2+} et en Ca^{2+} dans la solution. En thermodynamique, une expression a été dérivée pour D (Witkamp, 1989):

$$D = \frac{\gamma(\text{Ca}^{2+})_{\text{cristal}}}{\gamma(\text{Cd}^{2+})_{\text{cristal}}} * \frac{\gamma(\text{Cd}^{2+})_{\text{solution}}}{\gamma(\text{Ca}^{2+})_{\text{solution}}} * \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CdSO}_4)} * e^{(-\epsilon_{\text{el}}/RT)} * e^{(-\Delta\mu(\text{CdSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4)/RT)} \quad (\text{ii})$$

D comprend les coefficients d'activité γ de Cd^{2+} et de Ca^{2+} dans la solution et dans le cristal, les produits de solubilité du sulfate de calcium et de cadmium, l'énergie ϵ_{el} de déformation élastique du réseau cristallin du sulfate du calcium, ainsi que l'énergie libre requise pour la substitution isomorphique du réseau cristallin CaSO_4 par le réseau cristallin du CdSO_4 correspondant. Les coefficients d'activité représentent en fait l'écart par rapport à l'idéalité, qui peut également être exprimé en excès d'énergie libre ($\Delta G = -RT \ln \gamma$). Les changements d'énergie affectant les coefficients d'activité peuvent donc également être écrits en tant qu'exposant. Pour le sulfate de calcium pur, $\gamma(\text{Ca}^{2+})_{\text{cristal}}$ est égal à 1, alors que $\gamma(\text{Cd}^{2+})_{\text{solution}}$ est lié à l'énergie de liaison de Cd^{2+} dans le réseau cristallin du sulfate de calcium. Si tous les paramètres de (ii) étaient connus, D pourrait être calculé. Cependant, la plupart du temps, les valeurs de ces paramètres ne sont pas disponibles, ce qui empêche l'utilisation de l'équation (ii) pour la prédiction de la valeur D .

Il est difficile de prédire a priori la valeur D sur la base de (ii), mais sous certaines conditions, l'effet de certains paramètres peut devenir visible. Par exemple, à température et pression constantes, les termes exponentiels ainsi que le produit de solubilité restent constants. Si en outre l'incorporation du cadmium ne dépasse pas une valeur d'environ 1%, les coefficients d'activité dans le solide sont également inchangés. Dans ce cas, la valeur D dépend uniquement des coefficients d'activité dans la solution et donc uniquement de la composition de la solution. Bien qu'une prédiction a priori de D soit, comme on l'a dit, impossible, les valeurs de D expérimentalement obtenues peuvent être comprises en comparant les propriétés physiques et chimiques de Cd^{2+} et de Ca^{2+} . Le tableau 18, montre certaines propriétés thermodynamiques et physicochimiques des ions cadmium et calcium. Il est à noter que les rayons de Cd^{2+} et de Ca^{2+} sont presque égaux, ce qui permet de remplacer Ca^{2+} par Cd^{2+} sans introduire beaucoup de déformation du réseau. Nous nous attendons donc à ce que le terme de ϵ_{el} dans l'équation (ii) soit petit.

Tableau 18: Caractéristiques des ions cadmium et calcium .

Propriétés	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Unité	Réf.
Radius (8-coordination)	112	107	pm	(Huheey, 1975)
Hydration enthalpy	-1602	-1833	KJ/mol	(Y. Marcus, 1987)
Hydration enthalpy sulfate salt	18	52	KJ/mol	(Vieillard & Jenkins, 1986)
Pitzer constant sulfate salt				
$\beta^{(0)}$	0.2000	0.2053		
$\beta^{(1)}$	2.65	2.62		
$\beta^{(2)}$	-55.70	-48.07		
Solubility of sulfate salt	2.10^{-2}	6	Mol/Kg	(Pitzer & Mayorga, 1974)

I.2.2. Cinétique de la cocrystallisation

L'incorporation d'une impureté commence à la surface du cristal, elle est donc principalement influencée par les mécanismes de surface tel que la croissance du cristal (Witkamp, 1989). Les paramètres cinétiques influant sur l'incorporation du Cd^{2+} dans le cristal de sulfate de calcium, et dont la valeur D, sont (Melikhov, 1979):

- ✓ La vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium ;
- ✓ La vitesse d'adsorption du Cd^{2+} à la surface du cristal de sulfate de calcium ;
- ✓ Le degré de déshydratation du Cd^{2+} comparé à celui du Ca^{2+} ;
- ✓ La structure cristalline du cristal de sulfate de calcium durant la phase de croissance ;
- ✓ La présence d'impuretés ;
- ✓ La germination ;
- ✓ La concentration en acide sulfurique dans le milieu ;
- ✓ La température du milieu.

Les paramètres que nous avons considérés pour l'intensification et l'amélioration de la cocrystallisation sont les paramètres variants, à savoir la concentration en acide sulfurique et la température. Dans la partie annexes, nous donnons davantage explications sur les paramètres cinétiques régissant l'incorporation du cadmium dans le cristal de sulfate de calcium.

I.2.2.1. Influence de l'acide sulfurique sur la cocrystallisation

La concentration des ions Ca^{2+} est directement liée à la teneur en sulfate via le produit de solubilité du CaSO_4 . Plus la teneur en acide sulfurique est grande plus le sulfate de calcium est formé plus les ions Cd^{2+} seraient incorporés. Cette influence de la concentration en acide sulfurique sur l'incorporation des ions Cd^{2+} dans les cristaux AH est illustrée dans la figure 50 qui trace le taux d'incorporation du cadmium K_{Cd} en fonction de la concentration en acide sulfurique, et ce dans des conditions de solution d'ACP à 40% P_2O_5 , 0 à 15% m/m en acide sulfurique, 2% m/m en solide HH, 0 à 10% m/m en solide AH, et une température de 90°C.

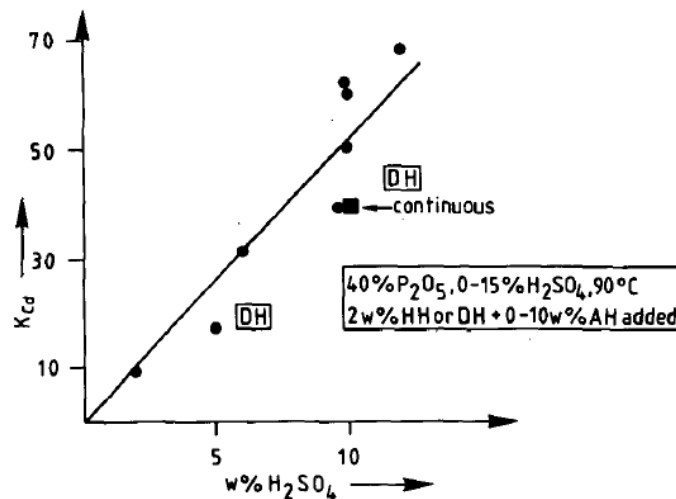


Figure 50: Influence de l'acide sulfurique sur l'incorporation du cadmium (Witkamp, 1989).

I.2.2.2. Influence de la température sur la cocrystallisation

La valeur D d'incorporation dans le réseau cristallin du sulfate de calcium, lors de la conversion HH-AH augmente avec la température, ce qui peut être lié aux taux de croissance plus élevés à des températures élevées. A titre d'illustration, la figure 51 montre le taux de conversion du sulfate de calcium HH au sulfate de calcium AH à différentes températures, dans des conditions de solution d'ACP à 40% P_2O_5 , 5% m/m en acide sulfurique, 5% m/m en solide HH, 1% m/m en solide AH, et une température de 90°C.

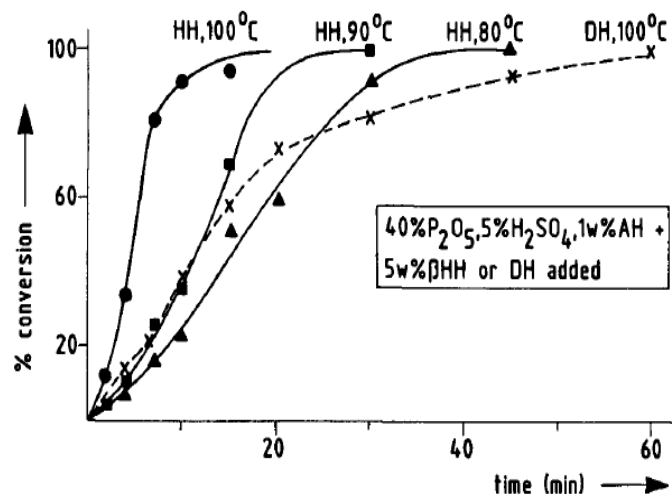


Figure 51: Influence de la température sur la conversion HH-AH (Witkamp, 1989).

I.3. Méthodologie

I.3.1. Le procédé industriel OCC d'élimination du Cd de l'acide phosphorique par cocrystallisation

Il existe de peu brevets concernant l'élimination du cadmium de l'ACP par cocrystallisation (Labiad & Samrane, 2022; NIR et al., 2014; Kossir, 1996; Ghayor & Smani, 1993; Weterings & Janssen, 1988). Dans le cadre de notre thèse de recherche, nous nous sommes focalisés sur le procédé industriel représenté dans la Figure 52 comme étant le seul exploité à l'échelle industrielle et que nous avons dénommé OCC (original cocrystallization process). Le but étant de dénicher les pistes d'intensification de ce procédé pour améliorer sa performance, sa capacité, son coût et son opérabilité. La figure 52 représente les principales caractéristiques et le schéma fonctionnel du procédé OCC.

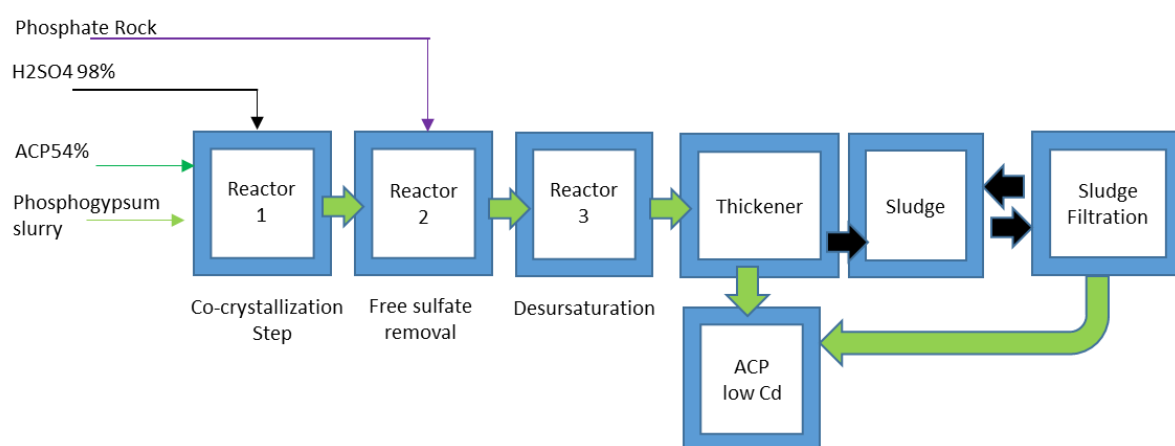


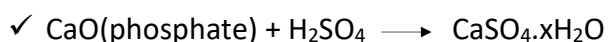
Figure 52: Schéma fonctionnel du procédé industriel OCC d'élimination du Cd à partir d'ACP par cocrystallisation.

Le procédé industriel d'élimination du cadmium de l'ACP52 (52% P_2O_5) par cocrystallisation consiste en l'incorporation du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium au cours de la cocrystallisation Hémihydrate/Anhydre. Le degré d'incorporation dépend de la sursaturation, qui dépend de l'excès d'acide sulfurique (El Moussaoui et al., 1997), de la teneur en acide sulfurique libre et de la concentration en ACP en tant que forces motrices de la cocrystallisation.

Industriellement, l'ACP52 qui est un ACP concentré obtenu par l'évaporation de l'ACP25, est chauffé à une température de 70 à 75 °C dans des conditions spécifiques de taux d'acide sulfurique libre et de solide, puis traité avec du phosphate naturel pour ajuster la teneur finale en sulfate libre. La teneur en acide sulfurique libre indique la quantité d'ions sulfate en excès par rapport aux ions calcium, et est exprimée en pourcentage poids de H_2SO_4 libre en solution. Ce pourcentage peut donc être positif pour les ions sulfate en excès ou négatif pour les ions calcium en excès. Le procédé comprend plusieurs étapes :

- ✓ L'étape de cocrystallisation: la bouillie de phosphogypse, formée d'ACP25 et 35% en phosphogypse sec, et de l'acide sulfurique concentré (98% en poids) sont ajoutés conjointement à l'ACP52 pour atteindre 6% en sulfate libre et 6% en solide. La température de cocrystallisation étant 70 à 75°C ;

- ✓ L'étape de désulfatation: après la décadmiation de l'ACP52 par cocrystallisation, les sulfates libres dont la teneur est de l'ordre de 6% sont ensuite réduites à 1% par précipitation, par l'ajout de phosphate sec finement broyé à une granulométrie inférieure à 160 µm. La désulfatation s'opère dans un réacteur de désulfatation agité (Free Sulfate Removal), chauffé à 90°C au moyen de la vapeur basse pression. La réaction mis en jeu étant :



Avec x égale 0,5 ou 2 en fonction de la température et la teneur en P₂O₅ ;

- ✓ L'étape de désursaturation étant l'opération qui fait suite à la désulfatation. Elle consiste à donner à l'ACP52 traité un temps de séjour supplémentaire dans un bac agité, pour compléter la cinétique des réactions, et permettre une désursaturation par refroidissement entraînant ainsi une réduction complémentaire en sulfate libre par précipitation des sels et complexes sulfatés ;
- ✓ Etape de décantation: la clarification se fait dans un décanteur pour permettre la séparation de l'ACP52 traité clarifié du solide riche en cadmium, appelé encore boues de décadmiation ;
- ✓ L'élimination de solide: les boues de décadmiation, sont filtrées sur un filtre presse pour augmenter le rendement de récupération de P₂O₅ et stocker les boues de décadmiation.

I.3.2. Limitations du procédé industriel de cocrystallisation OCC

Le procédé de cocrystallisation OCC présente un premier inconvénient de l'utilisation de la bouillie de phosphogypse comme source de solide requis pour la cocrystallisation du cadmium. Ce fait induit conséquemment une dilution de l'ACP52 traité au niveau de l'étape de cocrystallisation, par un apport d'une quantité de bouillie de phosphogypse composée de 75% d'ACP dilué (25% P₂O₅) et 35% de phosphogypse sec, ce qui dégrade et défavorise les conditions de recristallisation DH-HH et HH-AH.

Le deuxième inconvénient étant un taux de solide de 6% minimal requis au niveau de l'étape de cocrystallisation, pour avoir une cinétique de recristallisation acceptable et une cocrystallisation efficace du cadmium (Labiad & Samrane, 2022; Samrane et al., 2018). En effet, ce seuil d'entrée en taux de solide va en augmentant au cours des étapes de désulfatation (précipitation du sulfate de calcium) et de désursaturation (précipitation par refroidissement), pour atteindre un taux de solide final d'ACP52 très élevé de l'ordre de 20 à 25%, traduit par une grande génération des boues lors de la décantation d'ACP52 (Thickener).

La génération importante des boues dans le procédé de cocrystallisation OCC, entraîne inévitablement des difficultés de filtration à cause de l'augmentation de la densité et la viscosité, ainsi qu'une baisse importante du rendement P_2O_5 suite aux pertes P_2O_5 soluble eau lors de la filtration. Cette contrainte de filtration des boues impacte directement la capacité de traitement du procédé OCC et augmente son coût opératoire à cause des pertes P_2O_5 soluble eau.

I.3.3. Intensification du procédé industriel de cocrystallisation OCC

Afin d'améliorer le procédé de cocrystallisation OCC pour l'élimination du cadmium de l'ACP phosphorique industriel, plusieurs expériences laboratoires en semi-batch ont été effectuées typiquement aux conditions du procédé industriel en utilisant les matières premières et produits ci-après :

- ✓ ACP concentré qualité industrielle (52% à 54% P_2O_5).
- ✓ Acide sulfurique concentré H_2SO_4 qualité industrielle (96-98% H_2SO_4).
- ✓ Phosphate (31% P_2O_5).
- ✓ Bouillie de phosphogypse (taux de solide 35%).

Pour les expériences laboratoires, nous avons pris un échantillon de phosphate contenant déjà une teneur en cadmium de 10 ppm, soit 32 mg Cd/Kg P_2O_5 , qui est une valeur au-dessus de la moyenne teneur du cadmium des phosphates sédimentaires estimée à 21 mgCd/Kg P_2O_5 , avec une variation allant de 1 à 150 mgCd/Kg P_2O_5 (Tableau 9). Relativement à chaque expérience, les paramètres process de cocrystallisation tels que la température, la teneur en sulfate libre et le taux de solide ont été soigneusement étudiés, suivis et contrôlés en vue d'atteindre une bonne cinétique recristallisation DH-HH et HH-AH pour une meilleure cocrystallisation du cadmium. Enfin, le solide ou encore les boues de décadmiation ont été séparées sur filtre presse pour récupérer l'ACP à concentration réduite en cadmium.

L'analyse chimique de la teneur en P_2O_5 a été réalisée par spectrométrie UV/VIS, la teneur en cadmium a été faite par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP), le sulfate libre a été déterminé par titrage avec une solution standard de chlorure de baryum. La forme de cristallisation du sulfate de calcium a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). Des bilans matières ont été également calculés pour valider les résultats et la performance de la cocrystallisation du cadmium spécifiquement aux variantes process expérimentées.

I.4. Résultats expérimentaux et interprétations

I.4.1. Essais de référence (Procédé industriel original de cocrystallisation - OCC)

La recristallisation du sulfate de calcium Dihydrate ou Hémihydrate en Anhydre constitue la force motrice (Driving Force) pour l'élimination du cadmium de l'ACP52 par cocrystallisation. C'est pourquoi dans le procédé OCC (Figure 52), une bouillie de phosphogypse et de l'acide sulfurique concentré (98%) ont été ajoutés à l'ACP52 à traiter. Dans ce cas, les teneurs en sulfates libres et en solide de l'ACP52 sont augmentées pour atteindre respectivement 6% en poids chacune. La température de travail est d'environ 70°C. Après l'étape de cocrystallisation, le sulfate libre est éliminé par précipitation à 90°C en utilisant le phosphate fin à granulométrie inférieure à 160 μm (étape de désulfatation). Le tableau 19 donne la composition chimique de l'ACP de départ utilisé pour les essais de décadmiation.

Tableau 19: Analyse chimique de l'ACP52 alimenté.

Elements	Composition (% en poids)
P ₂ O ₅	52,34
CaO	0,37
SO ₃	1,94
SiO ₂	0,43
MgO	0,21
Fe ₂ O ₃	0,29
Al ₂ O ₃	0,66
Na ₂ O	0,10
F-	0,79
K ₂ O	0,05
Cd	0,0012

Les figures 53 et 54 montrent des micrographies électroniques à balayage (MEB) et à diffraction aux rayons X (DRX) du phosphogypse (CaSO₄.2H₂O) contenu dans la bouillie de phosphogypse.

Dans la dernière étape du procédé OCC, l'acide phosphorique subit une désursaturation afin de compléter la cinétique des réactions et ainsi avoir une teneur en sulfate libre très réduite. Le solide est ensuite retiré par clarification de l'acide phosphorique décadmié. Les boues de décadmiation sont ensuite filtrées sur filtre presse pour augmenter la récupération de P₂O₅.

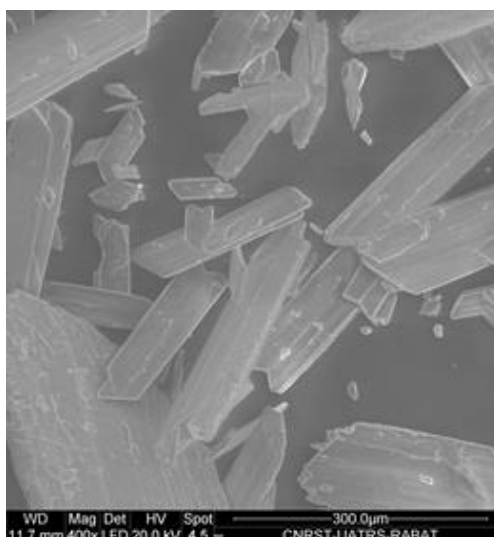


Figure 53: Analyse MEB des cristaux de phosphogypse contenu dans la bouillie de phosphogypse.

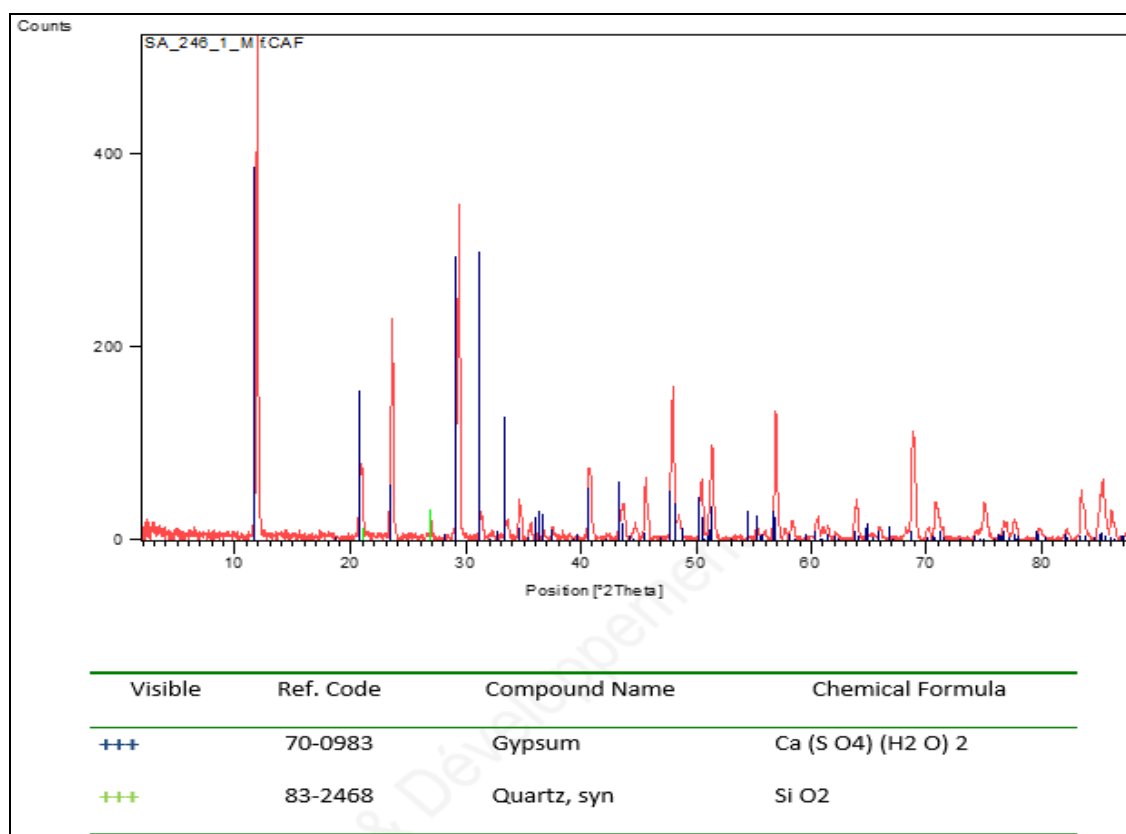


Figure 54: Diffraction RX des cristaux de phosphogypse contenu dans la bouillie de phosphogypse.

Le tableau 20 donne les paramètres et les résultats des essais réalisés selon le procédé OCC. Les résultats montrent une faible élimination de Cd d'environ 31,6% (sur la base du rapport mgCd/kgP₂O₅) avec un impact négatif sur la teneur en P₂O₅ dans l'ACP décadmié, qui a été réduit de 1,34 points P₂O₅, en passant de 52,34 %P₂O₅ à 51,00 %P₂O₅, due à la dilution induite par l'ajout de bouillie de phosphogypse ajoutée, ayant baissée la teneur de P₂O₅ de l'ACP à 50% au niveau de l'étape de cocrystallisation (R1).

Tableau 20: Bilan des résultats de décadmiation de l'ACP par le procédé de cocrystallisation OCC.

Consommations spécifiques	Etapes	% P ₂ O ₅	T°C	% H ₂ SO ₄	% Solide	Cd (ppm)	Cd (mg/KgP ₂ O ₅)
Acide sulfurique 93,78 g/KgP ₂ O ₅	ACP alimenté	52,34	55	4,00	0,4	12	22,93
Phosphogypse 492 g/KgP ₂ O ₅	Cocrystallisation (R1)	50,00	70	6,00	6,0	11	22,00
Phosphate 157 g/KgP ₂ O ₅	Désulfatation (R2)	50,43	90	1,00	13	9	17,85
	ACP traité	51,00	60	0,67	0,5	8	15,69
						Cd éliminé	31,6%

La diffraction RX du solide contenu dans l'ACP52 alimentant le procédé OCC, donnée dans la figure 55, montre bien la présence prépondérante du sulfate de calcium Anhydre puis d'Hémihydrate. Pour ce qui concerne l'ACP52 décadmié, la diffraction RX du solide montre une présence dominante du sulfate de calcium Dihydrate puis d'Anhydre (Figure 56). Autrement, la recristallisation mise en jeu dans le procédé OCC étant principalement une recristallisation Hémihydrate-Anhydre.

Nous en déduisons donc que le phosphogypse, source de sulfate de calcium Dihydrate dans le procédé OCC n'a pas eu de rôle, puisque nous avons trouvé le sulfate de calcium Dihydrate prépondérant dans le solide contenu dans l'ACP52 décadmié, alors qu'il était censé recristalliser en Hémihydrate qui, par la suite recristallisera en Anhydre et incorpore le cadmium, chose qui n'a pas eu lieu.

Ainsi, l'élimination du cadmium de l'ACP52 par le procédé de cocrystallisation OCC, est principalement activée par l'Hémihydrate de l'ACP52 alimenté, soit par une quantité de solide Hémihydrate beaucoup plus inférieure au taux de solide de 6% requis par le procédé OCC, ce qui explique clairement le faible rendement d'élimination du cadmium rapporté dans les résultats (Tableau 20). A noter que la présence d'Anhydre dans le l'ACP52 décadmié revient à l'ACP52 alimenté.

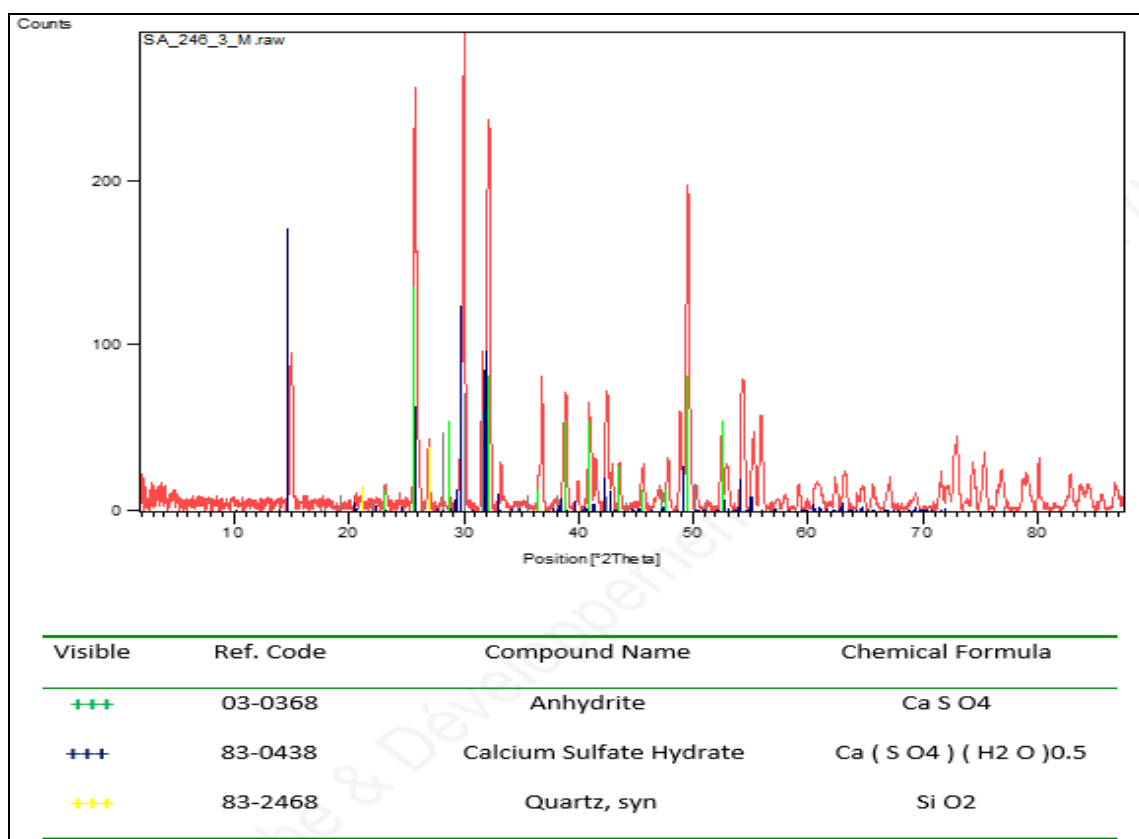


Figure 55: Diffraction RX du solide contenu dans l'ACP52 alimentant le procédé OCC.

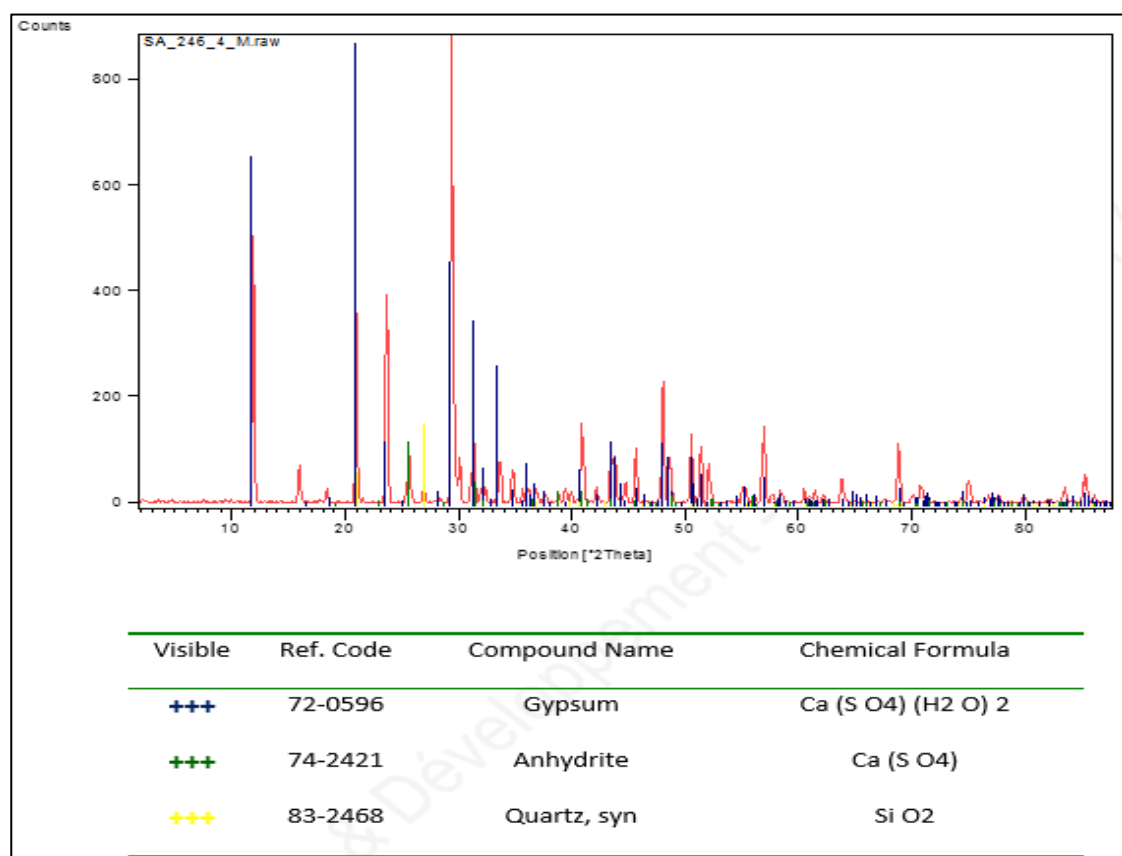


Figure 56: Diffraction RX du solide contenu dans l'ACP52 décalcifié.

En concordance avec la caractérisation DRX du solide contenu dans l'ACP52 décadmié, l'analyse MEB de ce solide montre bien une morphologie des cristaux typique au sulfate de calcium Dihydrate à savoir, une structure rhomboédrique (Figure 57).

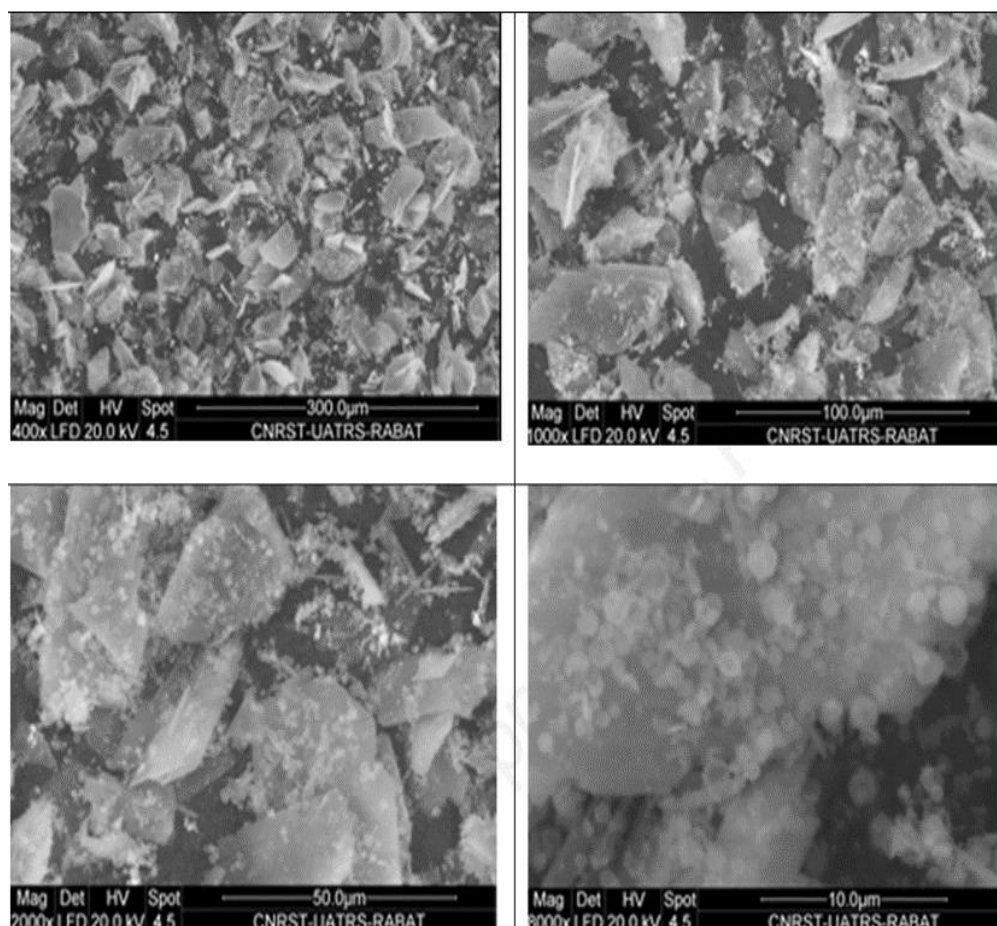


Figure 57: Analyse MEB à différents grossissements du solide de l'ACP décadmié (Procédé OCC).

I.4.2. Intensification du Procédé OCC : mode DDS

En vue d'améliorer l'élimination du cadmium et la récupération du P_2O_5 du procédé OCC, nous avons proposé un nouveau mode du procédé de cocrystallisation (Figure 58). Il s'agit du mode de décadmiation DDS (décadmiation et désulfatation séparées). En effet, à l'instar du procédé OCC, le mode DDS se caractérise par des étapes de décadmiation (cocrystallisation) et de désulfatation toujours conduites séparément et dans les mêmes conditions de température, du temps de séjour de teneur en sulfate. En revanche, il se distingue par le fait que nous éliminons la bouillie de phosphogypse et nous considérons uniquement le solide apporté par l'ACP52 alimenté pour la cocrystallisation du cadmium, qui est de 1,6% en poids.

Cette piste d'intensification a pour objectif de pallier à la dilution de l'ACP52 induite par l'ajout de la bouillie de phosphogypse, permettant ainsi de maintenir un niveau de concentration P_2O_5 élevé de l'ACP52 au cours la cocrystallisation, ce qui permettra une cinétique améliorée de recristallisation et une déshydratation meilleure du sulfate de calcium Hémihydrate, ainsi que l'augmentation de la teneur en P_2O_5 de l'ACP52 décadmié (Samrane et al., 2018).

Aussi, le mode DDS permettra à travers la suppression de la bouillie de phosphogypse, l'augmentation de la capacité de traitement du procédé, suite à la réduction de la quantité de solide au niveau de toutes les étapes du procédé, ce qui réduira substantiellement la quantité des boues générées et facilitera de ce fait la filtration des boues, améliorant ainsi le rendement de récupération du P_2O_5 soluble eau et le coût opératoire du traitement de décadmiation.

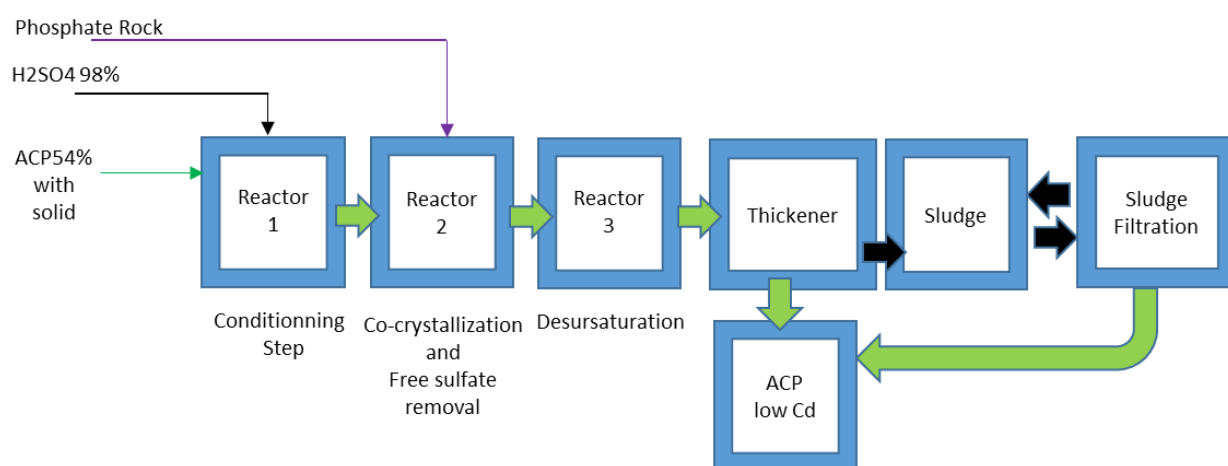
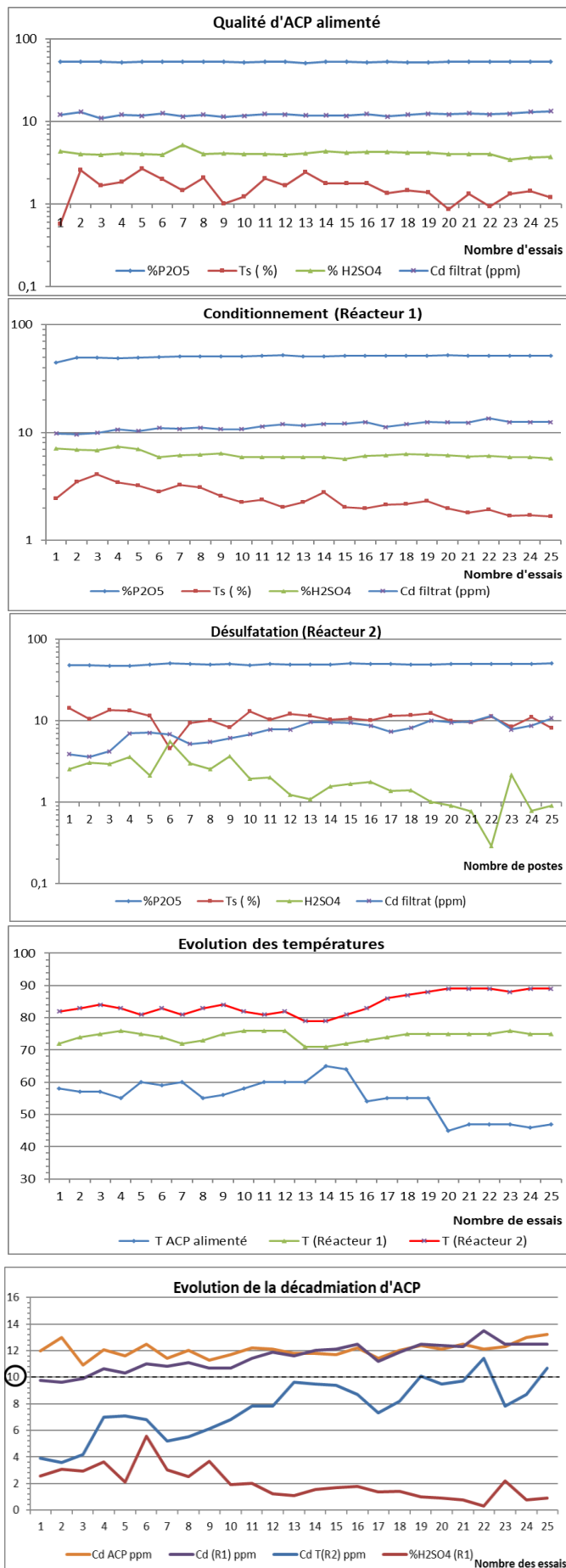


Figure 58: Schéma fonctionnel du mode DDS d'élimination du cadmium à partir de l'ACP par cocrystallisation.

La figure 59 donne les paramètres de suivi de la décadmiation par le procédé OCC en mode DDS. Ce suivi concerne la qualité d'ACP52 alimenté, l'étape du conditionnement (R1), qui constituait l'étape de cocrystallisation dans le procédé OCC, l'étape de la désulfatation (R2) ainsi que l'évolution de la teneur en cadmium tout au long du procédé.



	%P2O5	Ts (%)	% H2SO4	Cd filtrat (ppm)
Moyenne	52,34	1,6	4,1	12
Max	53,08	2,7	5,2	13
Min	50,95	0,6	3,4	11
Ecart type	0,48	0,5	0,3	1

	%P2O5	Ts (%)	%H2SO4	Cd filtrat (ppm)
Moyenne	50,62	2,5	6,2	11
Max	51,86	4,1	7,4	14
Min	44,39	1,7	5,7	10
Ecart type	1,51	0,7	0,5	1

	%P2O5	Ts (%)	H2SO4	Cd filtrat (ppm)
Moyenne	49,26	10,7	2,0	8
Max	50,98	14,2	5,5	11
Min	46,91	4,6	0,3	4
Ecart type	0,99	2,0	1,2	2

	T ACP alimenté	T (Réacteur 1)	T (Réacteur 2)
Moyenne	55	74	84
Max	65	76	89
Min	45	71	79
Ecart type	6	2	3

	Cd ACP ppm	Cd (R1) ppm	Cd T(R2) ppm	%H2SO4 (R1)
Moyenne	12,05	11,49	7,70	2,00
Max	13,2	13,5	11,4	5,54
Min	10,9	9,6	3,6	0,29
Ecart type	0,54	1,02	2,12	1,18

Figure 59: Evolution de la décadmiation par cocrystallisation en mode DDS.

D'après l'analyse des résultats obtenus, nous avons noté ce qui suit :

- ✓ Variabilité normale et acceptable de la qualité d'ACP52 alimenté due à la variation de la qualité de l'ACP25 produit au niveau de l'attaque chimique de la roche de phosphate, et qui est ensuite concentré par évaporation sous vide pour donner de l'ACP52 ;
- ✓ Teneur moyenne en P_2O_5 de l'ACP52 alimenté de 52,34% ;
- ✓ Taux de solide moyen de 1,6% ;
- ✓ Teneur en Cd de l'ACP52 alimenté de 12 ppm, soit 22,93 mg/Kg P_2O_5 ;
- ✓ Décadmiation négligeable observée au niveau de l'étape de conditionnement à l'acide sulfurique (R1) ;
- ✓ Décadmiation partielle de l'ACP lors de la désulfatation (R2) ;
- ✓ Au niveau de la désulfatation, la décadmiation varie inversement le niveau de sulfates libres. Plus la désulfatation est poussée, soit un niveau de sulfates libres bas au niveau de R2, plus la décadmiation est faible et le cadmium s'élimine peu.

L'interprétation des résultats mène à conclure ce qui suit :

- ✓ La teneur en P_2O_5 de l'ACP52 alimenté n'est pas assez élevée pour une bonne décadmiation de l'ACP52 ;
- ✓ La décadmiation n'est pas réalisée au niveau de l'étape de conditionnement à l'acide sulfurique (R1) ;
- ✓ La température opérée par chauffage au niveau du R1 est sans intérêt pour la décadmiation au niveau R1, mais permet cependant de maintenir une température élevée pour pouvoir optimiser l'énergie de chauffe requise pour la désulfatation (R2) ;
- ✓ La nature cristalline Anhydre du sulfate de calcium présent dans l'ACP52 alimenté, ne permet pas la décadmiation de l'ACP52 au niveau R1. Par conséquent, le solide de l'ACP52 alimenté n'est nécessaire pour la décadmiation ;
- ✓ La décadmiation débute pendant la phase de désulfatation, mais de manière partielle et antagoniste par rapport à la désulfatation.

Le tableau 21, consolide le bilan et les résultats des essais expérimentaux de décadmiation d'ACP par le procédé de cocrystallisation OCC selon le mode DDS.

Tableau 21: Bilan des résultats de décadmiation d'ACP par cocrystallisation selon le mode DDS.

Consommations spécifiques	Etapes	% P_2O_5	T°C	% H_2SO_4	% Solide	Cd (ppm)	Cd (mg/Kg P_2O_5)
Acide sulfurique 103g/Kg P_2O_5	ACP alimenté	52,34	55	4,10	1,6	12	22,93
	Cocrystallisation (R1)	52,00	74	6,10	2,6	10	19,23
Phosphate 187g/Kg P_2O_5	Désulfatation (R2)	52,50	90	1,00	8,0	8	15,24
	ACP traité	52,90	60	0,70	0,5	8	13,23
						Cd éliminé	42,3%

En conclusion, les résultats obtenus confirment notre choix d'élimination de la bouillie de phosphogypse et se contenter uniquement du solide de l'ACP alimenté (1,6% en poids) pour réaliser la décadmiation par cocrystallisation. Au fait, le mode DDS a eu un effet favorable sur l'amélioration de la performance d'élimination du cadmium et de la récupération de P_2O_5 par rapport au procédé industriel OCC, traduit par un rendement d'élimination du cadmium d'environ 42,3% (sur la base du rapport mgCd/kg P_2O_5), soit une augmentation relative de la décadmiation d'environ 34% par rapport au procédé industriel OCC. Il a été également noté avec un impact positif sur la teneur en P_2O_5 de l'ACP traité, qui a augmenté de 0,56 point P_2O_5 .

I.4.3. Intensification du Procédé OCC : mode DDC

En fonction de l'origine du minerai de phosphate, en particulier la composition en impuretés, le sulfate de calcium précipité lors de la concentration d'ACP pourrait être principalement un Anhydre au lieu de l'Hémihydrate qui, représente le cas le plus courant (Davister, 1996). Pour notre cas, le solide de l'ACP52 alimenté représentant 1,6% en poids est bien un Anhydre (Figure 55), avec en marge une faible quantité d'Hémihydrate. Ce solide ne joue donc aucun rôle pour la cocrystallisation du cadmium, son élimination permettra par contre d'enlever un excès d'Anhydre, ce qui va augmenter d'après la Loi de Fick la cinétique de recristallisation de l'Hémihydrate en Anhydre lors de l'étape de désulfatation, et ce par déplacement d'équilibre de recristallisation HH-AH vers la droite, soit plus de formation d'Anhydre (Samrane et al., 2018). Ainsi, nous avons eu l'idée de proposer un deuxième nouveau mode du procédé de cocrystallisation en utilisant cette fois-ci un ACP52 alimenté dépourvu de solide par désursaturation préalable, contenant uniquement un taux de solide de 0,4% en poids. Ce nouveau mode étant le mode DDC (désulfatation et décadmiation combinées), se caractérisant par le fait que la décadmiation et la désulfatation s'opèrent en un seul stade et de façon combinée lors de l'étape de la désulfatation (R2), et constituant une amélioration du mode DSS en supprimant davantage le solide apporté par l'ACP52 alimenté inutile pour la décadmiation, ce qui permet de bonifier davantage la performance de décadmiation par analogie à ce qui a été discuté pour le cas du mode DDS. La figure 60 présente le schéma fonctionnel du procédé OCC en mode DDC.

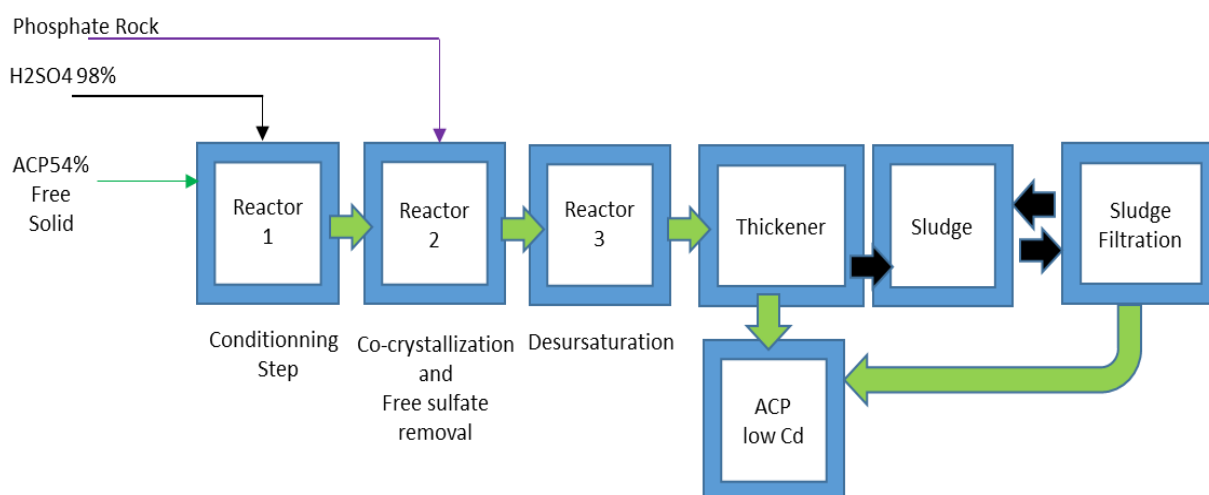


Figure 60: Schéma fonctionnel du mode DDC d'élimination du cadmium à partir de l'ACP par cocrystallisation.

Plusieurs essais expérimentaux de décadmiation selon le mode DCC ont été conduits. Le tableau 22 donne résultats obtenus. Comme indiqué, les résultats confirment la logique d'optimisation adoptée, l'élimination du cadmium a été portée à environ 43,2% (sur la base du ratio mgCd/kgP₂O₅), ce qui représente une augmentation relative de la décadmiation d'environ 37% par rapport au procédé OCC, avec un impact positif sur la teneur en P₂O₅ de l'ACP traité, qui a augmenté de 1,46 point P₂O₅. La figure 61 représente graphiquement l'évolution de la décadmiation de l'ACP selon le mode DDC.

Tableau 22: Bilan des résultats de décadmiation d'ACP par cocrystallisation selon le mode DDC.

Consommations spécifiques	Etapes	% P ₂ O ₅	T°C	% H ₂ SO ₄	% Solide	Cd (ppm)	Cd (mg/KgP ₂ O ₅)
Acide sulfurique 95g/KgP ₂ O ₅	ACP alimenté	52,34	55	4,00	0,4	12	22,93
	Cocrystallisation (R1)	52,20	70	6,00	1.0	9	17,24
Phosphate 202g/KgP ₂ O ₅	Désulfatation (R2)	53,00	90	1,00	6.0	7	13,21
	ACP traité	53,80	60	0,50	0,5	7	13,01
						Cd éliminé	43,2%

En conclusion, comparé au mode DDS, la performance de décadmiation d'ACP selon le mode DDC est bien meilleure, et marquée par :

- ✓ Une teneur en P₂O₅ de l'ACP décadmié élevée, soit 52,5% P₂O₅ ;
- ✓ Une teneur en Cd de l'ACP décadmié nettement inférieure à 10ppm ;
- ✓ Une décadmiation quasi nulle dans la phase de conditionnement (R1) ;
- ✓ Une décadmiation opérée en combinaison avec la désulfatation, soit en seule étape (R2).
- ✓ Une température optimale de désulfatation de 92°C, favorable pour les traitements combinés de décadmiation et de désulfatation ;
- ✓ Une décadmiation qui varie inversement avec la désulfatation.

Nous avons eu également recours à la statique descriptive, pour d'une part valider la performance optimale de décadmiation, et d'autre part pour faire une modélisation du mode DDC.

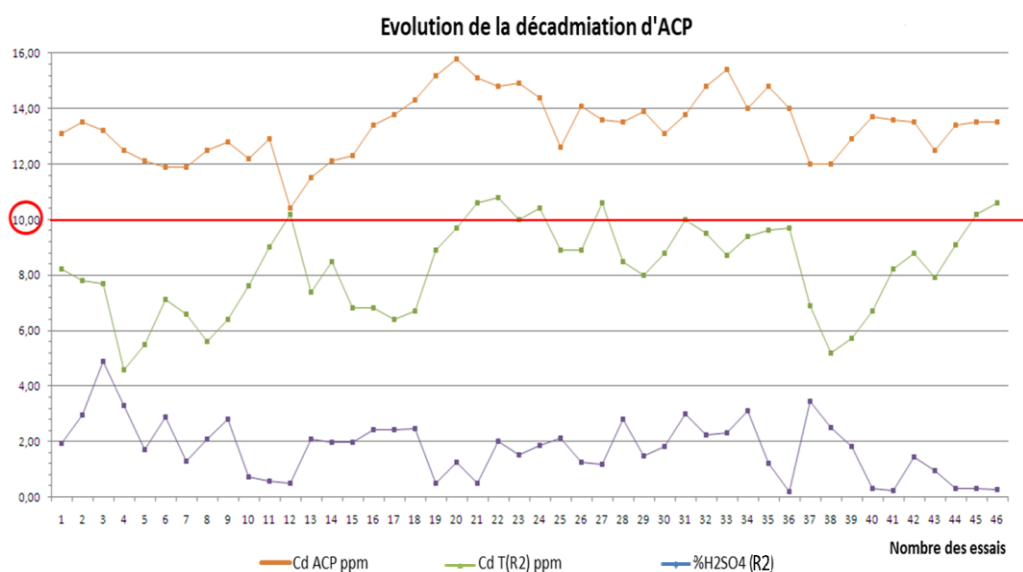
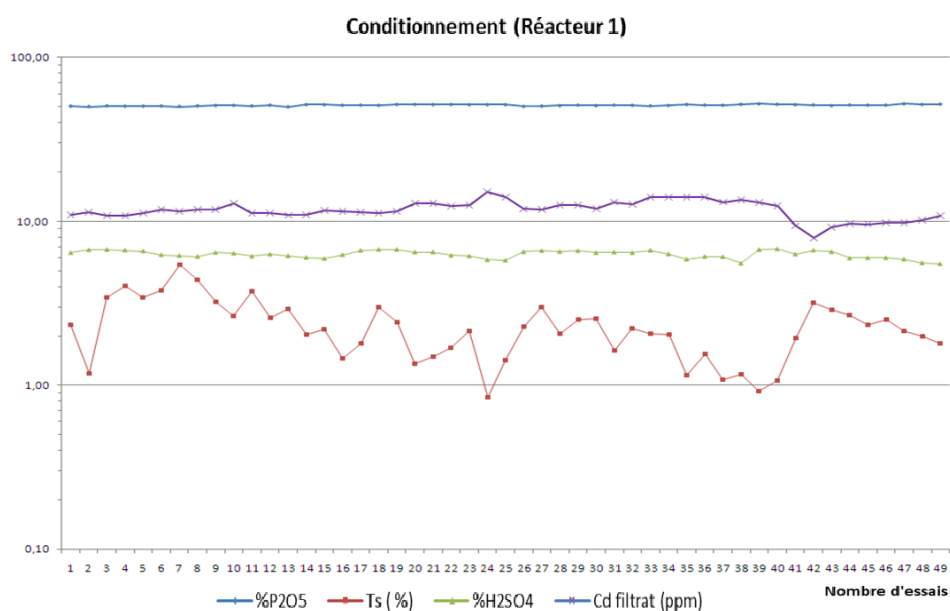
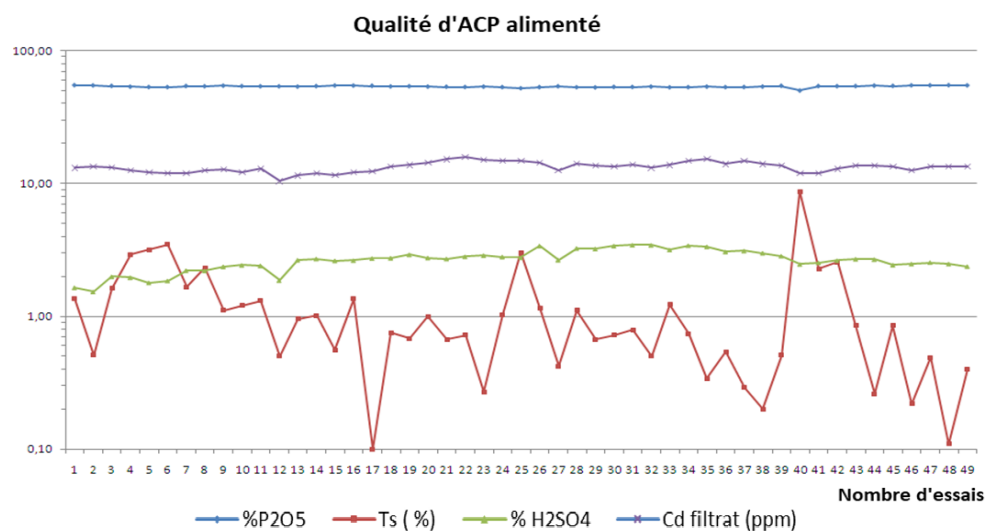


Figure 61: Evolution de la décadmiation par cocrystallisation en mode DDC.

I.5. Modélisation du procédé de cocrystallisation

Les aspects thermodynamiques et cinétiques de la substitution isomorphe du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium sont compliqués et difficiles à modéliser de manière phénoménologique (Samrane & Bouhaouss, 2019) . Une première ébauche serait dès lors de sonder la modélisation statistique en tant qu'approche exploratoire, et ce dans le but de trouver un bon modèle statistique, permettant une bonne prédiction de la substitution isomorphe du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium lors de la cocrystallisation du cadmium. Le modèle escompté dévoilera à quel point le modèle phénoménologique de la cocrystallisation du cadmium devrait être nécessaire.

Ce travail de modélisation a été établi à la base du procédé de cocrystallisation en mode DDC comme étant le plus performant (Figure 60). A noter que l'étape R1 de cocrystallisation a été splittée en deux sous étapes, R1a et R1b à l'instar du design industriel du procédé.

I.5.1. Analyse statistique des données

I.5.1.1. Statistique Descriptive Monovariante

La Statistique Descriptive Monovariante décrit les tendances trouvées dans les données monovariées, notamment la tendance centrale (moyenne, mode et médiane), la dispersion (étendue, variance, maximum, minimum, quartiles (y compris la plage interquartile)) et l'écart type (Tamhane & Dunlop, 1999).

La figure 62 illustre plusieurs méthodes graphiques pour fournir des résumés visuels rapides des caractéristiques de données essentielles. Cela concerne le diagramme de dispersion, le tracé de densité, le diagramme en boîtes et le diagramme Q-Q. Ces graphiques fournissent des informations sur la dispersion, les plages, les formes de distributions, les valeurs extrêmes (valeurs aberrantes), les relations entre différents jeux de données et les tendances (croissantes, décroissantes et cycliques).

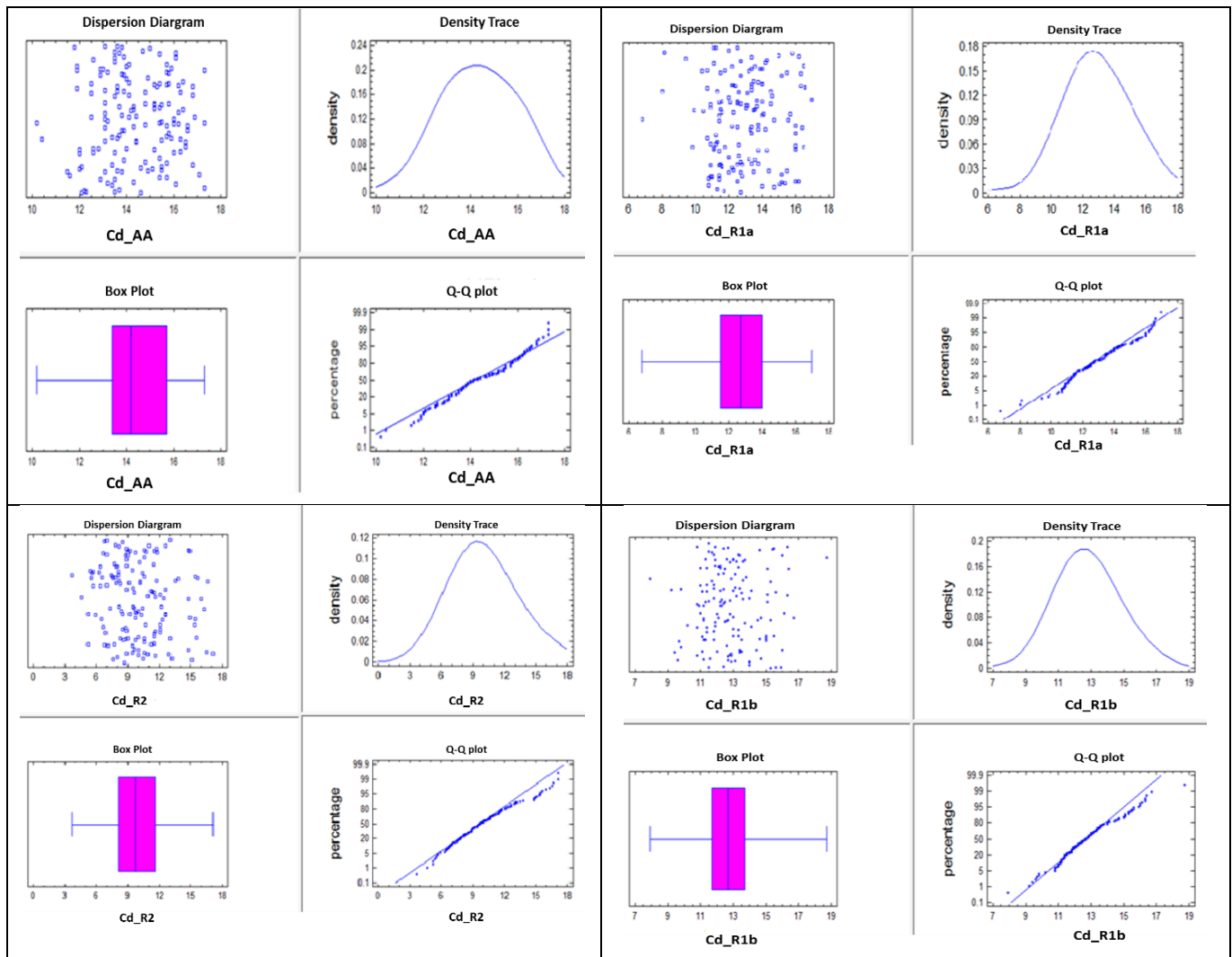


Figure 62: Analyse Statistique Descriptive Monovariante des données.

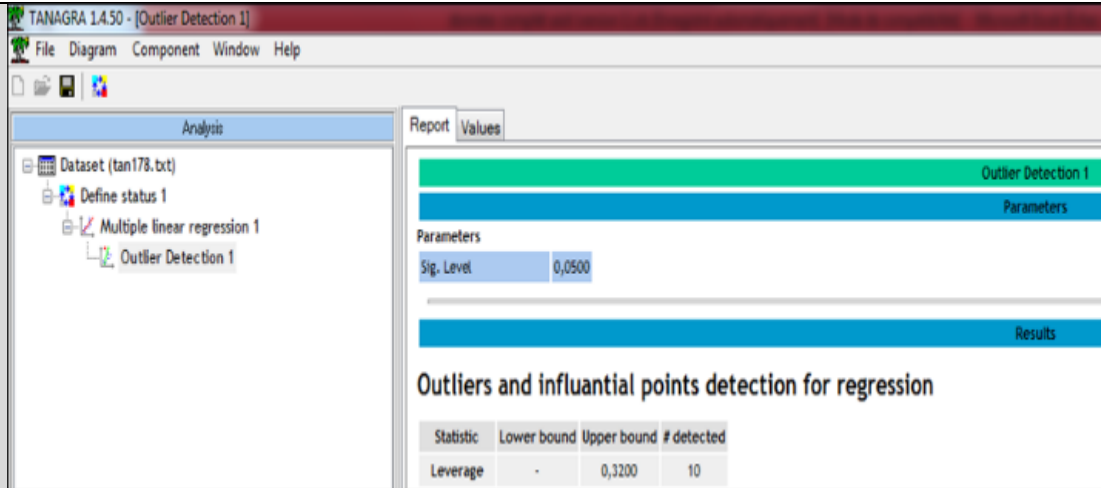
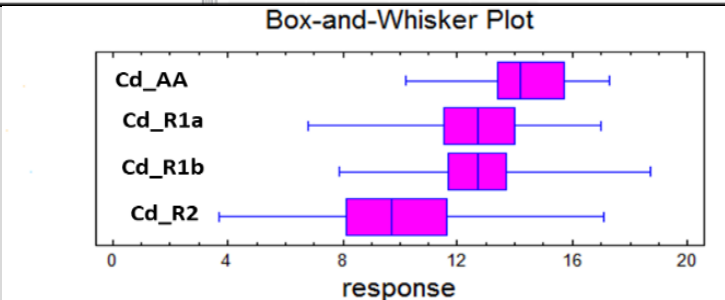
À partir de l'analyse statistique monovariante, nous constatons que :

- ✓ La boîte à moustaches indique l'absence de points aberrants dans les données.
- ✓ Le graphique Q-Q (Droite d'Henry) montre que les données représentent une distribution normale ;
- ✓ Les teneurs en cadmium de l'acide phosphorique (ACP AA) sont dispersées entre 12 et 17 ppm, ce qui est également confirmé par la courbe de densité, où tous les points sont concentrés à une moyenne de 14 ppm ;
- ✓ Les teneurs en cadmium en R1 sont peu dispersées entre 11 et 16 ppm, avec une moyenne de 13 ppm ;
- ✓ À l'étape R2, les teneurs en cadmium sont moins dispersées que les étapes précédentes, elles sont dispersées entre 5 et 15 ppm avec une moyenne de 10 ppm.

I.5.1.2. Statistique Descriptive Multivariable

La Statistique Descriptive Multivariable présentée dans le tableau 23 utilise des vecteurs statistiques (moyenne, variance, etc.), qui peuvent être considérés comme une extension de la statistique descriptive monovariable (McClave & Sincich, 2006).

Tableau 23: Analyse Statistique Descriptive Multivariable des données.

Le Levier																																																																							
Box Plot																																																																							
Student	<table><tr><th></th><th></th><th>ACP AA</th><th>R1a</th><th>R1b</th><th>R2</th></tr><tr><td>Number of individuals</td><td>N</td><td>150</td><td>166</td><td>169</td><td>168</td></tr><tr><td>Mean</td><td>μ</td><td>14,3</td><td>13</td><td>12,9</td><td>10,3</td></tr><tr><td>Standard Deviation</td><td>σ</td><td>1,53</td><td>2,07</td><td>5,13</td><td>1,43</td></tr><tr><td colspan="2">Hypothesis Considering Statistical Significance $\alpha = 5\%$</td><td colspan="4">$H_0(\mu_1=\mu_2=\mu_{moy})$ Vs $H_1(\mu_1>\mu_2)$</td></tr><tr><td colspan="2">t Calculated</td><td colspan="4">6,31</td></tr><tr><td colspan="2"></td><td colspan="4">0,48</td></tr><tr><td colspan="2"></td><td colspan="4">5,68</td></tr><tr><td colspan="2">t Critical Value</td><td colspan="4">1,96</td></tr><tr><td colspan="2">Test Result</td><td>$H_1(\mu_1>\mu_2)$</td><td>$H_0(\mu_1=\mu_2=\mu_{moy})$</td><td colspan="2">$H_1(\mu_1>\mu_2)$</td></tr><tr><td colspan="2">Interpretation</td><td>The Cadmium content decrease from ACP AA to R1a is statistically proven</td><td>No cadmium decrease from R1a to R1b</td><td colspan="2">The Cadmium content decrease from ACP, R1a to R2 is statistically proven</td></tr></table>							ACP AA	R1a	R1b	R2	Number of individuals	N	150	166	169	168	Mean	μ	14,3	13	12,9	10,3	Standard Deviation	σ	1,53	2,07	5,13	1,43	Hypothesis Considering Statistical Significance $\alpha = 5\%$		$H_0(\mu_1=\mu_2=\mu_{moy})$ Vs $H_1(\mu_1>\mu_2)$				t Calculated		6,31						0,48						5,68				t Critical Value		1,96				Test Result		$H_1(\mu_1>\mu_2)$	$H_0(\mu_1=\mu_2=\mu_{moy})$	$H_1(\mu_1>\mu_2)$		Interpretation		The Cadmium content decrease from ACP AA to R1a is statistically proven	No cadmium decrease from R1a to R1b	The Cadmium content decrease from ACP, R1a to R2 is statistically proven	
		ACP AA	R1a	R1b	R2																																																																		
Number of individuals	N	150	166	169	168																																																																		
Mean	μ	14,3	13	12,9	10,3																																																																		
Standard Deviation	σ	1,53	2,07	5,13	1,43																																																																		
Hypothesis Considering Statistical Significance $\alpha = 5\%$		$H_0(\mu_1=\mu_2=\mu_{moy})$ Vs $H_1(\mu_1>\mu_2)$																																																																					
t Calculated		6,31																																																																					
		0,48																																																																					
		5,68																																																																					
t Critical Value		1,96																																																																					
Test Result		$H_1(\mu_1>\mu_2)$	$H_0(\mu_1=\mu_2=\mu_{moy})$	$H_1(\mu_1>\mu_2)$																																																																			
Interpretation		The Cadmium content decrease from ACP AA to R1a is statistically proven	No cadmium decrease from R1a to R1b	The Cadmium content decrease from ACP, R1a to R2 is statistically proven																																																																			

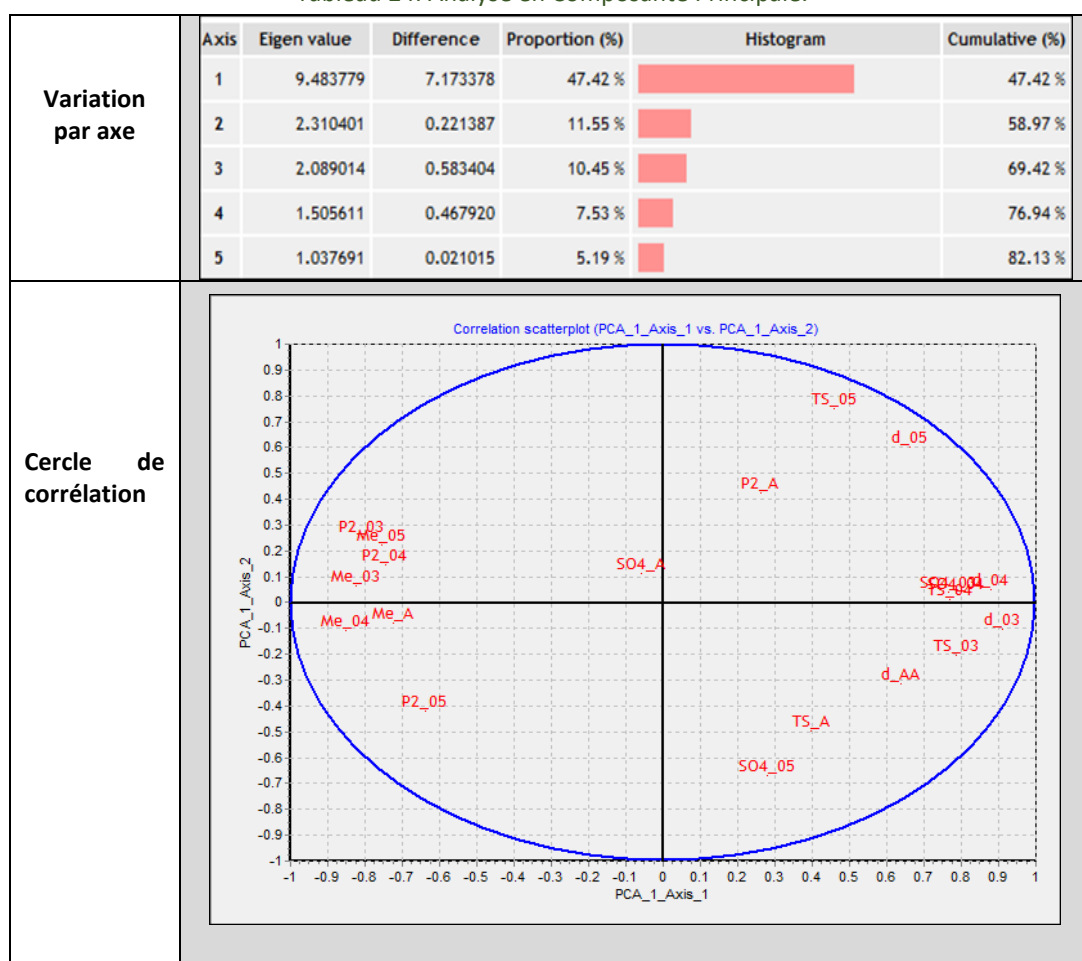
À partir de l'analyse statistique Multivariable, nous constatons que :

- ✓ La méthode de levier montre la présence de 10 points individuels aberrants à éliminer ;
- ✓ L'analyse de la comparaison (Box Plot) montre que la teneur en cadmium diminue à travers les étapes du procédé R1 et R2. Les sous étapes R1a et R1b affichent le même comportement en terme d'abattement du cadmium ;
- ✓ Le test de Student prouve statistiquement la décadmiation de l'ACP.

I.5.1.3. L'Analyse en Composante Principale

Pour mettre l'accent sur la variation des données expérimentales et dégager les interactions de l'ensemble de données, nous avons eu recours à la méthode de l'analyse en composante principale (Jacquard & Turrisi, 2003). Ainsi, le tableau 24 indique le nombre d'axes et la variation par axe, en considérant les 4 paramètres clés du procédé à savoir, la teneur en P_2O_5 (% P_2O_5), le taux de solide (% Ts), le niveau de sulfates (% SO_4^{2-}), la teneur en cadmium (Me), et ce relativement aux différentes étapes du procédé (ACP AA, R1a, R1b et R2). Il se dégage que les trois premiers axes expliqueront 69,42% de l'inertie totale des données du nuage. Le cercle de corrélation montre que les valeurs de teneur en cadmium (Me) sont corrélées avec l'axe horizontal.

Tableau 24: Analyse en Composante Principale.



I.5.2. Modélisation des données

I.5.2.1. La Régression Linéaire Multiple

La technique statistique appelée Régression Linéaire Multiple (MLR), ou régression multiple, utilise plusieurs variables explicatives pour prédire le résultat d'une variable de réponse (Draper & Smith, 1998). Son but est de modéliser la relation linéaire entre les variables explicatives (indépendantes) et la variable de réponse (dépendante). La régression multiple est en fait une extension de la régression par la méthode des moindres carrés ordinaires (MCO), qui implique plusieurs variables explicatives. Le modèle de régression linéaire multiple peut être exprimé comme suit:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_p x_{ip} + \epsilon$$

Où, pour $i = n$ observations.

y_i : variable dépendante.

x_i : variables explicatives.

β_0 : ordonnée à l'origine (constante).

β_p : coefficient de pente pour chaque variable explicative.

ϵ : erreur du modèle (également appelé résidu).

Les tableaux 25, 26 et 27 donnent spécifiquement à chaque variable dépendante, les modèles de la régression multiple contenant les coefficients du modèle, l'analyse de variance (ANOVA), l'analyse des résidus, les résultats globaux et le modèle statistique final. Relativement à chaque variable dépendante exprimant la teneur en Cd dans les différentes étapes du procédé DDC, la valeur P dans la table ANOVA est inférieure à 0,01, ce qui confirme statistiquement une relation significative entre les variables au niveau de confiance de 99%. Les résultats du test pour les résidus (erreurs) étant positifs, certains points atypiques ont été supprimés pour améliorer le R^2 . L'analyse de la régression linéaire multiple montre clairement que notre modèle de régression multiple est suffisamment bon et cohérent.

En considérant la variable dépendante de sortie Cd_R2 comme une partie critique du modèle global, puisque ça constitue la teneur finale en cadmium après élimination par co-cristallisation par substitution isomorphe dans le réseau cristallin de sulfate de calcium, il apparaît qu'en présence des variables explicatives TS_R1a et TS_R1a, les variables indépendantes P2O5_AA, SO4_Ra1, Cd_AA, SO4_R02 sont des prédicteurs significativement bons pour la teneur finale en Cd.

Tableau 25: Modèle de régression linéaire multiple du procédé DDC spécifique au Réacteur R1a.

Attribute	Coef.	Std	t-Statistic	P-Value
CONSTANT	13.2465	0.724849	18.2748	0.0000
TS_AA	-0.531108	0.103183	-5.14726	0.0000
Cd_AA^2	0.0120375	0.002617	4.59959	0.0000
(SO4_R1a-SO4_AA)	-0.597337	0.069611	-8.58106	0.0000
(TS_R1a-TS_AA)	-0.548831	0.089917	-6.10375	0.0000

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Regression	353.354	4	88.3385	83.34	0.0000
Residual	143.099	135	1.05999		
Total	496,453	139			

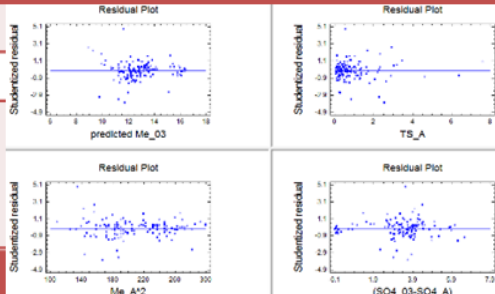
Initial Regression Conditions			Re-evaluated Regression Conditions (Linearity; Independence; Normality Equal variance)	
R ²	0.711758	0.900947		
Adjusted R ²	0.703217	0.897377		
Sigma Error	1.02956			
Mean absolute error	0.692989			
Durbin-Watson statistic	1.09704 (P=0.0000)			
Model of Cd_R1a				
Cd_R1a = 13,2465-0,531108 * TS_AA + 0,0120375 * Cd_AA^2 -0,597337 * (SO4_R1a-SO4_AA) - 0,548831*(TS_R1a-TS_AA)				

Tableau 26: Modèle de régression linéaire multiple du procédé DDC spécifique au Réacteur R1b.

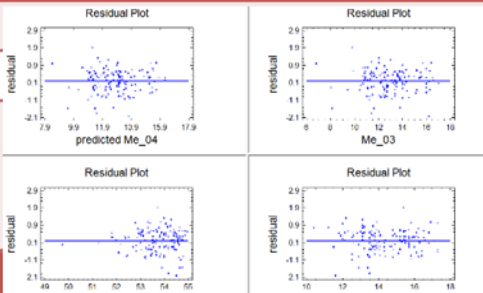
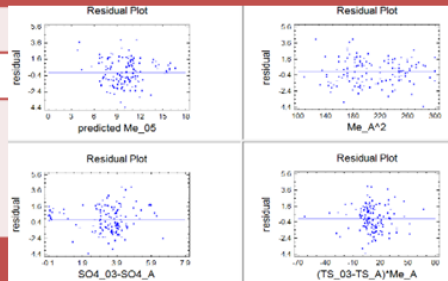
Attribute	Coef.	Std	t-Statistic	P-Value	
CONSTANT	23.6813	3.83986	6.16723	0.0000	
Cd_R1a	0.596242	0.0398702	14.9546	0.0000	
P2O5_AA	-0.412348	0.0688242	-5.99133	0.0000	
Cd_AA	0.245899	0.0493868	4.97906	0.0000	
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Regression	322.651	3	107.55	249.70	0.0000
Residual	58.5781	136	0.430721		
Total	381.229	139			
Initial Regression Conditions			Re-evaluated Regression Conditions (Linearity; Independence; Normality Equal variance)		
R ²	0.846344		0,912075		
Adjusted R ²	0.842954		0,909895		
Sigma Error	0.656294				
Mean absolute error	0.506984				
Durbin-Watson statistic	1.35254 (P=0.0000)				
Model of Cd_R1b					
Cd_R1b = 23,6813 + 0,596242 * Cd_R1a - 0,412348 * P2O5_AA + 0,245899 * Cd_AA					

Tableau 27: Modèles de régression linéaire multiples du procédé DDC spécifique au Réacteur R2.

Attribute	Coef.	Std	t-Statistic	P-Value
CONSTANT	-95.2698	22.4511	-4.24343	0.0000
P2O5_AA	3.34181	0.708453	4.71705	0.0000
Exp(Cd_AA)	-2.6866E-7	6.27079E-8	-4.28431	0.0000
(P2O5_AA*Cd_AA)	-0.205686	0.0467431	-4.40034	0.0000
(SO4_R2*Cd_AA)	-0.082100	0.00943504	-8.70162	0.0000
((TS_R1a-TS_AA)*Cd_AA)	-0.062984	0.00969764	-6.49486	0.0000
Cd_AA^2	0.433501	0.0936998	4.62648	0.0000
(SO4_R1a-SO4_AA)	-0.678078	0.135762	-4.99461	0.0000

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Regression	795.422	7	113.632	44.19	0.0000
Residual	339,416	132	2,57133		
Total	1134,84	139			

Initial Regression Conditions			Re-evaluated Regression Conditions (Linearity; Independence; Normality Equal variance)	
R ²	0.700912	0,825954		
Adjusted R ²	0.685052	0,815172		
Sigma Error	1.60354			
Mean absolute error	1,28445			
Durbin-Watson statistic	1.13435 (P=0.0000)			
Model of Cd_R2				

Cd_R2=-95,2698 + 3,34181 * P2O5_AA - 2.6866E-7 * Exp(Cd_AA) - 0.205686 *(P2O5_AA * Cd_AA) - 0,0821001*(SO4_R2 * Cd_AA) - 0.0629848 *((TS_R1a-TS_A)* Cd_AA) + 0,433501 * Cd_AA^2-0,678078 * (SO4_R1a-SO4_AA)

I.6. Conclusion

L'étude expérimentale menée en référence au procédé industriel original de décadmiation d'ACP par cocrystallisation (OCC), a permis de proposer de nouveaux modes intensifiés de cocrystallisation à savoir les modes DDS (décadmiation et désulfatation séparées) et DDC (décadmiation et désulfatation combinées), caractérisés par l'élimination de l'utilisation de la bouillie de phosphogypse comme substrat de recristallisation suite à l'absence de son rôle dans la cocrystallisation du cadmium.

Cette piste d'intensification a permis de pallier à la dilution de l'ACP52 induite par l'ajout de la bouillie de phosphogypse, permettant ainsi une cinétique améliorée de recristallisation et une déshydratation meilleure du sulfate de calcium Hémihydrate, ainsi que l'augmentation de la teneur en P_2O_5 de l'ACP décadmié de 0,56 points pour le cas du mode DDS et 1.46 points pour le cas du mode DDC. Aussi, l'intensification du procédé OCC permet une augmentation de la capacité de traitement du procédé, suite à la réduction de la quantité des boues générées et l'amélioration de la filtration des boues, permettant ainsi une amélioration du rendement P_2O_5 et par conséquent le coût opératoire du procédé.

Sur le plan performance de décadmiation de l'ACP, les nouveaux modes de procédé DDS et DDC ont permis d'augmenter le rendement de décadmiation de 31,6% à 42,3% et à 43,2% respectivement, soit une hausse d'environ 40%.

Les aspects thermodynamiques et cinétiques de la substitution isomorphe du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium sont compliqués et difficiles à modéliser de manière phénoménologique. L'exercice de modélisation statistique par Régression Linéaire Multiple (MLR) en tant qu'approche statistique exploratoire utilisant plusieurs variables explicatives pour prédire le résultat d'une variable de réponse, a permis de mettre au point un modèle statistique suffisamment bon et cohérent, caractérisé par un niveau de confiance de 99% entre les variables d'entrée et permettant une bonne prédiction de la teneur en cadmium dans l'ACP décadmié.

Chapitre II :

PROCEDE DE COMPLEXATION DU CADMIUM PAR DES LIGANDS ORGANIQUES

II.1. Introduction

L'élimination du cadmium par complexation organique consiste à réaliser des complexes organiques entre le cadmium et des ligands organiques de coordination. Récemment, nos travaux d'application de ces ligands pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel a montré un grand intérêt, et un certain nombre de ligands disponibles dans le commerce ont déjà montré un grand potentiel d'utilisation au vu de leur affinité et leur sélectivité pour la complexation du cadmium (Samrane & Bouhaouss, 2022c; Samrane et al., 2018).

Contenu de sa simplicité, cette technique est facile à intégrer industriellement et ne nécessite pas des coûts d'investissement et de maintenance importants le coût opératoire est uniquement fonction de l'efficacité, de la stabilité et du coût du ligand organique. Cependant, le coût élevé du ligand et sa faible capacité de production mondiale par rapport à la demande reste une contrainte pour l'industrie d'acide phosphorique, ce qui ouvre un éventail de recherche et d'innovation pour trouver des ligands moins coûteux et largement disponibles.

La quasi-totalité des recherches sur l'élimination du cadmium par les ligands organiques sont conduites et conclues à la base de l'acide phosphorique de synthèse, ce qui pose souvent un problème d'extrapolation au stade industriel (El-Shahawi et al., 2015; Gavris et al., 2010; Mellah & Benachour, 2006; Nazari et al., 2005; Ocio et al., 2004; Ziat et al., 2002; Ortiz et al., 1999; Almela et al., 1998; Skorovarov et al., 1998). Ainsi, nous avons expérimenté dans le présent chapitre 21 ligands organiques soigneusement sélectionnés en fonction de leur potentiel de complexation du cadmium, dans les conditions industrielles de l'ACP à savoir, 25% P_2O_5 , 14 ppm en Cd et 80 °C. Les essais expérimentaux ont été réalisés séparément dans des conditions de stœchiométrie correspondant à un rapport molaire R ($n_{\text{Ligand}}/n_{\text{Cd}}$) de 2, et dans des conditions d'excès de 5 fois la stœchiométrie correspondant à un rapport molaire R ($n_{\text{Ligand}}/n_{\text{Cd}}$) de 10.

II.2. Méthodologie

II.2.1. Sélection des ligands organiques de coordination

La revue bibliographique et le benchmark industriel en matière d'application des ligands de coordination pour la purification d'acide phosphorique, nous a permis d'identifier de sélectionner des ligands organiques commerciaux, qui pourraient éventuellement présenter une affinité et sélectivité vis-à-vis du cadmium, et considérés de ce fait potentiels pour l'étude de leur applicabilité dans le milieu d'acide phosphorique industriel (Samrane & Bouhaouss, 2022c).

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des essais laboratoires d'élimination du cadmium de l'ACP25, réalisés sur les différents ligands organiques sélectionnés. Le di(isobutyl)dithiophosphate (DIBDTPi), qui est un ligand organique phosphoré commercialisé et utilisé industriellement pour la décadmiation de l'ACP25, sera utilisé comme ligand de référence pour évaluer l'efficacité des ligands testés, qui sont classés en quatre familles :

1. Ligands organiques phosphorés :

- ✓ Tributyl phosphate (TBP).
- ✓ Bis(2-ethylhexyl)phosphate (D2EHPA).
- ✓ Di(isobutyl)phosphate (DIBP).
- ✓ Di(éthyl)dithiophosphate (DEDTP).
- ✓ Di(alkyl)dithiophosphate (ZDDP).
- ✓ Di(isobutyl)dithiophosphate (DIBDTPi, Accophos).
- ✓ Tributylphosphine oxide (TBPO).
- ✓ Trioctyl phosphine oxide (Cyanex 921 ou TOPO).

2. Ligands organique soufrés :

- ✓ Trithiocarbonate de sodium (Na_2CS_3).
- ✓ Di(éthyl)dithiocarbamate (DEDTC ou DDTC).
- ✓ Trimercapto triazine (TMT).

3. Ligands organique aminés :

- ✓ Methyltrioctylammonium chloride (Aliquat 336).
- ✓ Tetrabutylammonium Bromide (TBAB+KCl).
- ✓ Tetrabutylammonium iodide (TBAI).

4. Ligands organique hétérocycliques :

- ✓ Pyrrolidine dithiocarboxylic (PDTC) .
- ✓ Benzimidazole (AM3)O
- ✓ Benzodiazepine (Diazepam, ML).
- ✓ Tetrahydrofurane (THF).
- ✓ Pyridine.
- ✓ Trimercapto triazine (TMT).
- ✓ 8-hydroxyquinoline (Oxine).
- ✓ 1,10-Phenanthroline monohydrate (1,10-phen).

Les tableaux 28,29,30 et 31 ci-après, représentent les caractéristiques et propriétés de chaque ligand organique testé pour la complexation du cadmium à partir de l'ACP25.

Tableau 28: Ligands Organophosphorés.

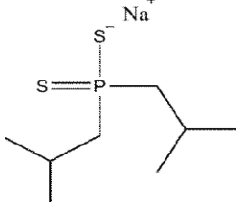
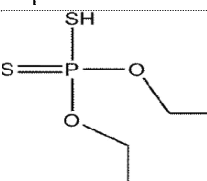
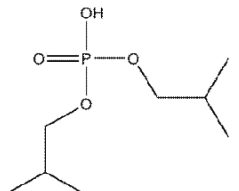
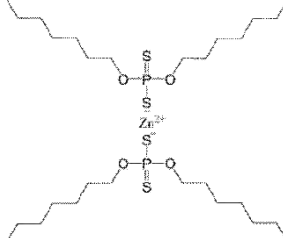
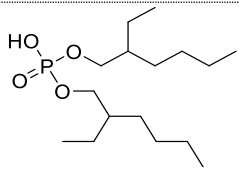
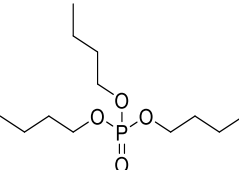
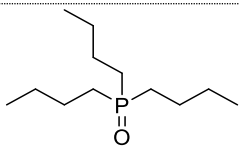
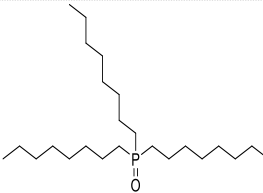
Ligands	Abréviation	Formule	CAS	MM (g/mol)	Pureté (%)	Densité
Diisobutyl dithiophosphinate	DIBDTPi		13360-78-6	232,3	50	1,14
Diethyl dithiophosphate	DEDTP		298-06-6	186,2	99	1,11
Diisobutyl phosphate	DIBP		107-66-4	210,2	97	1,06
Dialkyl dithiophosphinate de zinc	ZDDP		68649-42-3	716,4	99	0,9
Bis(2- ethylhexyl)phosphate	D2EHPA		298-07-7	322,43	97	0,97
Tributyl phosphate	TBP		126-73-8	266,32	97	0,97
Tributylphosphine oxide	TBPO		814-29-9	218,32	95	0,85
Trioctyl phosphine oxide	TOPO		78-50-2	386,64	99	0,88

Tableau 29: Ligands Organosulfurés.

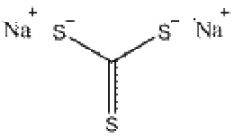
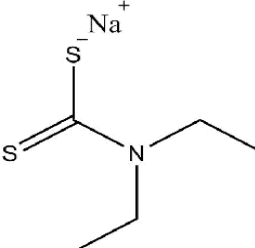
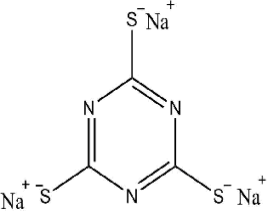
Ligands	Abréviation	Formule	CAS	MM (g/mol)	Pureté (%)	Densité
Trithiocarbonate de sodium	Na ₂ CS ₃		534-18-9	154,2	40	1.35
Sodium diethyl dithiocarbamate, trihydrate	DEDTC		20624-25-3	225,3	99	1.10
Trimercapto triazine trisodium salt	TMT		17766-26-6	243,2	15	1.12

Tableau 30: Ligands Aminés

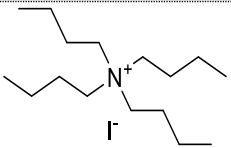
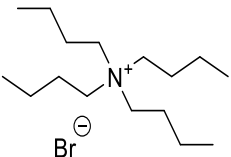
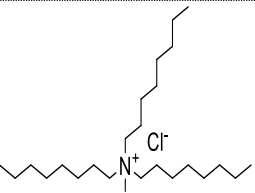
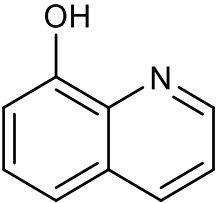
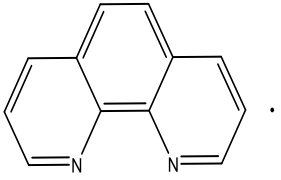
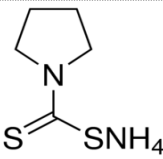
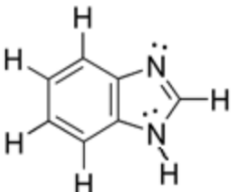
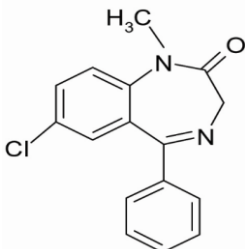
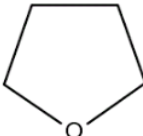
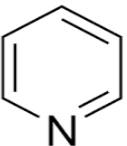
Ligands	Abréviation	Formule	CAS	MM (g/mol)	Pureté (%)	Densité
Tetrabutyl ammonium iodide	TBAI		311-28-4	369,37	99	1.2
Tetrabutyl ammonium bromide	TBAB + KCl (rapport molaire 1/1)		1643-19-2	322,36	98	1.15
Methyltrioctyl ammonium chloride	Aliquat 336		5137-55-3	404,16	97	0.88

Tableau 31: Ligands Organiques Hétérocycliques.

Ligands	Abréviation	Formule	CAS	MM (g/mol)	Pureté (%)	Densité
8-hydroxyquinoline	Oxine		148-24-3	145,16	99	1,03
1,10-Phenanthroline monohydrate	Phen		5144-89-8	198,22	99	1,31
Pyrrolidine-1-dithiocarboxylic	PDTC		5108-96-3	164,28	99	1,26
Benzimidazole	BZI		51-17-2	118,13	98	0,95
Benzodiazepine	Diazepam D-907 1ML		439-14-5	284,74	1mg/ml méthanol	0,80
Tetrahydrofurane	THF		109-99-9	72,11	99	0.89
Pyridine	PYR		110-86-1	79,10	99	0,98

L'intérêt du point de vue opérationnel de la voie d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel par complexation par des ligands organiques de coordination, provient de sa simplicité et sa facilité d'intégration dans la section de fabrication d'acide phosphorique (section attaque-filtration). En effet, l'ajout du ligand sera opéré au niveau de la bouillie de phosphogypse juste avant l'étape de filtration. Ainsi, le complexe ligand cadmium formé reste adsorbé sur les cristaux de phosphogypse, puis éliminé de l'ACP25 après filtration de la bouillie de phosphogypse.

Du point de vue économique, le coût d'investissement requis sera très faible, il comporte uniquement le coût de l'installation de mélange et d'injection de la solution diluée du ligand. Cependant, le coût d'opération sera directement lié au coût du ligand, qui est corrélé à l'efficacité et à la stabilité du ligand, et traduit par la consommation spécifique du ligand donnée en Kg de ligand pur par tonne de P_2O_5 produit. La figure 63 schématise le point d'ajout du ligand au niveau de la section de fabrication d'ACP.

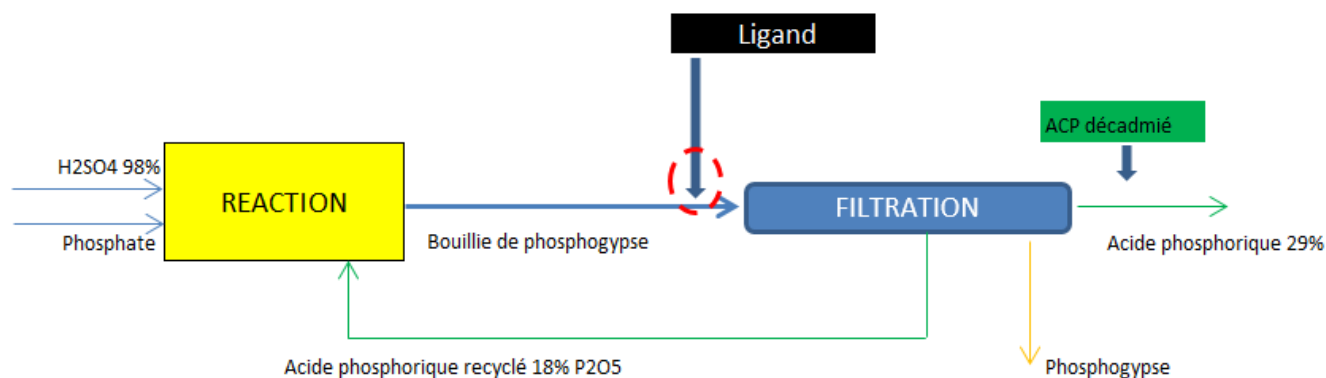


Figure 63: Point d'ajout du ligand au niveau de la ligne de production d'ACP.

II.2.2. Préparation des ligands organiques

Les ligands organiques sélectionnés pour l'étude d'élimination du cadmium de l'ACP25, sont commercialisés sous plusieurs formes, se différenciant au niveau du type de conditionnement, de concentration, de caractère acide ou alcalin, et de nature de phase (solide, liquide). Ainsi, il est nécessaire de les préparer et les adapter avant de les tester.

Industriellement, le ligand de référence étant « Accophos 800 », s'agissant d'un Diisobutyl dithiophosphinate (DIBDTPi) cité ci-haut, utilisé sous forme d'une solution aqueuse diluée à 10 % (massique), légèrement alcaline (pH 8-9), stabilisée par NaOH qui favorise par ailleurs la déprotonation des fonctions acides pour une meilleure chélation du cation métallique.

A titre exploratoire, nous avons testé à l'échelle laboratoire le ligand Accophos 800 pour l'élimination du cadmium à partir des ACP25 et ACP52. Les résultats obtenus étaient positifs et ont bien confirmé la performance du ligand Accophos 800. La figure 64 présente la variation du rendement de décadmiation avec la consommation spécifique en ligand Accophos 800 spécifiquement à l'ACP25. Les aspects des ACPs traités, des solutions Accophos pure et diluée à 10%, ainsi que les complexes séparés par filtration sont présentés dans la figure 65.

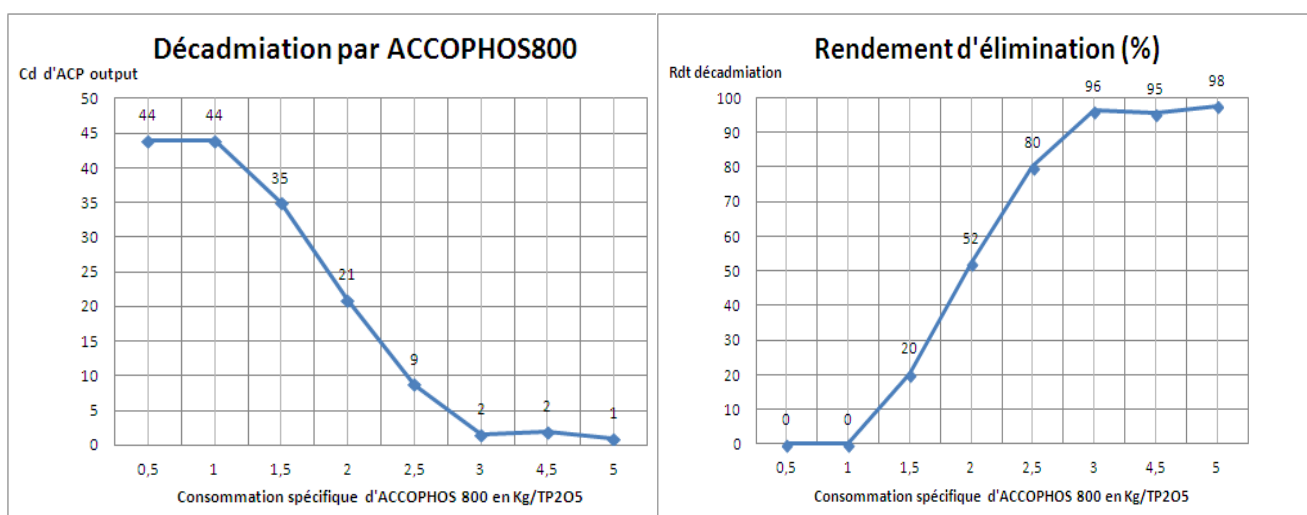


Figure 64: Décadmiation de l'ACP25 à l'échelle laboratoire par Accophos 800.

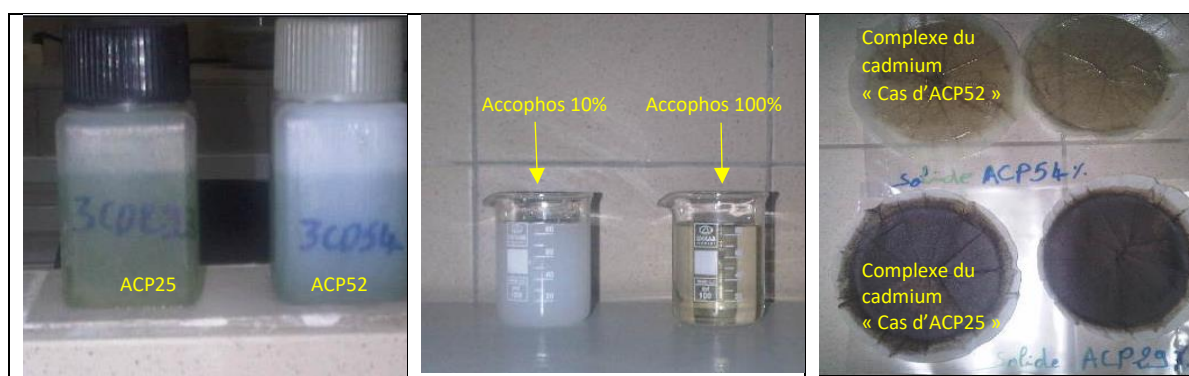


Figure 65: ACPs traités, solutions Accophos et complexes séparés.

Les ligands à caractère acide sont préparés dans des solutions aqueuses avec une concentration de 10% massique en ligand, et stabilisés dans NaOH 5M (densité 1,18) avec un excès de 10% molaire par rapport au nombre de moles de ligand, et ce pour assurer la déprotonation de toutes les fonctions acides.

Pour les ligands très alcalins, comme les solutions de ligands sous forme de sels de sodium, ils sont dilués dans une solution de NaOH 0,5M (densité 1,03) afin d'éviter une diminution brusque du pH lors de la dilution des solutions. Les solutions présentant des particules en suspension, probablement à cause d'une faible solubilité des ligands dans l'eau, sont homogénéisées par un bain ultrason pendant 5 minutes avant leur utilisation.

II.2.3. Protocole expérimental

Les essais laboratoires d'évaluation des ligands organiques ont été réalisés sur l'ACP25 industriel. Le choix de l'ACP industriel est incontournable pour faire un screening des ligands en conditions industrielles, et ce pour tenir compte de la stabilité du ligand, de la stabilité du complexe ligand cadmium ainsi que de l'effet de l'interaction du ligand avec les autres constituants de l'ACP25. Les conditions expérimentales sont :

- ✓ Teneur massique en P_2O_5 de l'ACP : 25% ;
- ✓ Teneur Cd de l'ACP : 14 ppm;
- ✓ Teneur massique en sulfates libres de l'ACP : 2% H_2SO_4 ;
- ✓ Taux de solide : 1% (en poids) ;
- ✓ Température du milieu ACP : 80°C;
- ✓ Temps de réaction : 2 min.

La consommation spécifique en ligand organique étant le seul paramètre variable qui renseigne sur l'efficacité et la stabilité du ligand. Les complexes de cadmium ont généralement une structure ligand-métal du type L_2M_1 (par exemple les dithiophosphate ou dithiophosphinate de cadmium) ou L_4M_2 (par exemple le dithizonate de cadmium), soit un rapport molaire ligand cadmium $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2 (Samrane & Bouhaouss, 2022c; Mauchauffée et al. 2008; Esalah et al. 2000). Ainsi, pour les essais expérimentaux d'élimination du cadmium de l'ACP25, le rapport molaire $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2 sera pour nous le rapport de référence et représentera de ce fait les conditions de la stœchiométrie, et le rapport molaire $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 10 représentera les conditions d'excès de 5 fois la stœchiométrie.

II.2.3.1. Méthodes et Matériels

Les analyses chimiques du P_2O_5 et du cadmium de l'ACP25 ont été effectués selon des méthodes accréditées. L'analyse chimique du P_2O_5 dans l'ACP25 a été effectuée par colorimétrie en flux continu avec une incertitude relative de 0,70% et une limite de détection de 1,0% P_2O_5 . Pour le cas du cadmium, l'analyse chimique s'est faite par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry), Marque Thermo Jarell Ash, type Iris Radial, avec une incertitude relative de 5% et une limite de détection 1 ppm. Les dosages du cadmium ont été réalisés en 3 réplicas sur 3 longueurs d'onde différentes, les résultats présentés sont la moyenne des 9 mesures réalisées. L'écart entre les 9 mesures pour tous les dosages réalisés est inférieur à 5 % de la moyenne calculée. Les mesures sont effectuées après dilution des prélèvements et étalonnage. Ci-après, l'appareillage laboratoire utilisé pour les essais expérimentaux :

- ✓ Balances analytiques de précision au 1/10 de mg ;
- ✓ Plaques chauffantes ;
- ✓ Agitateurs magnétiques chauffants ;
- ✓ Bêchers de 100 ml munis de couvercle pour empêcher l'évaporation ;

- ✓ Creusets filtrants en verre fritté (capacité 50 ml, porosité 4, diamètre des pores 11-16 μm , diamètre du creuset 40 mm) ;
- ✓ Pompe à vide (pression absolue limite 1,5 mbar et débit maximal 14,5 m^3/h) ;
- ✓ Etuve réglée à 105°C.

II.2.3.2. Mode opératoire des essais

Dans un bécher de 0,1 L bien agité et chauffé à 80°C, la solution de ligand à tester est transvasée dans 50 g de solution d'ACP industriel 25% P_2O_5 . La quantité de ligand mise en œuvre est fonction du rapport R choisi. Après 2 min de temps de séjour, qui représente le temps nécessaire industriellement entre le point d'injection du ligand et le filtre de séparation du complexe de cadmium, la solution est filtrée en sous vide sur un creuset filtrant en verre fritté (Φ 16-40 μm), le filtrat ACP25 clair, est analysé pour déterminer les teneurs P_2O_5 et Cd. La figure 66 donne le protocole expérimental d'évaluation des ligands pour l'élimination du cadmium de l'ACP.

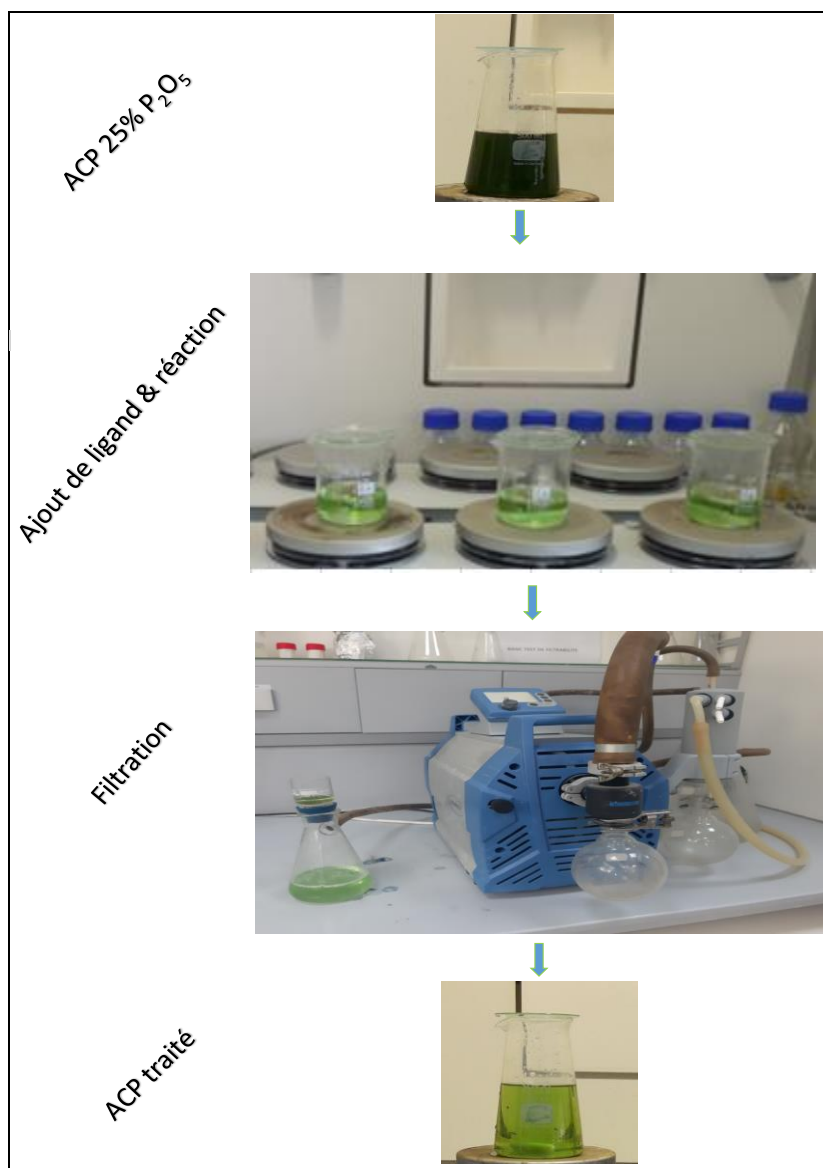


Figure 66: Protocole expérimental d'évaluation des ligands pour l'élimination du cadmium de l'ACP.

II.3. Résultats expérimentaux

Les essais laboratoires d'élimination du cadmium par complexation par les 21 ligands organiques sélectionnées, ont été réalisés sur l'ACP25 industriel ayant une teneur en P_2O_5 de 25% et une teneur en cadmium de 14 ppm, soit un ratio spécifique de 56 mgCd/Kg P_2O_5 .

Le seuil de décadmiation que nous avons fixé pour juger d'une bonne élimination du cadmium étant 20 mgCd/Kg P_2O_5 , soit un rendement minimal de décadmiation de 64%.

II.3.1. Décadmiation pour $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2

Spécifiquement aux conditions de la stœchiométrie, soit un rapport molaire $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2, le tableau 32 récapitule les conditions de préparation des ligands ainsi que les résultats des essais expérimentaux de décadmiation de l'ACP25 réalisés.

Tableau 32: Résultats des essais de décadmiation de l'ACP par les ligands organiques pour $R (n_L/n_{Cd}) = 2$.

Ligands	ACP in	%P ₂ O ₅	Densité	MM Cd (g/mol)	m ACP (g)	m Cd (mg)	n Cd (mmol)	Cd (ppm)	Cd mg/KgP ₂ O ₅						
		25,00	1,245	112,41	50	0,70	0,0062	14	56						
	ACP out	n NaOH													
		MM (g/mol)	n ligand R	m ligand pur (mmol)	m ligand pur (mg)	m ligand tel quel (mg)	m ligand à 10% (mg)	10% excès molaire (mmol)	m NaOH 5M (mg)	m NaOH 0,5M (mg)	m totale solution (mg)	Consommation (g/KgP ₂ O ₅)	Cd (ppm)	Cd mg/KgP2O5	Rdt (%)
Organophosphorés	DIBDTPi	232,3			2,9	5,8	57,9			28,2	86,1	0,46	11	44	21
	DEDTP	186,2			2,3	2,3	23,4		3,2		26,7	0,19	12	46	18
	DIBP	210,2			2,6	2,7	27,0		3,2		30,2	0,22	14	56	0
	ZDDP	716,4	2	0,012	8,9	9,0	90,1	0,014	3,2		93,4	0,72	12	47	16
	D2EHPA	186,2			2,3	2,4	23,9		3,2		27,1	0,19	14	56	0
	TBP	266,3			3,3	3,4	34,2			28,2	62,4	0,27	14	56	0
	TBPO	218,3			2,7	2,9	28,6			28,2	56,8	0,23	14	56	0
	TOPO	386,6			4,8	4,9	48,6			28,2	76,9	0,39	14	56	0
Sulfurés	Na ₂ CS ₃	154,2			1,9	4,8	48,0			28,2	76,2	0,38	13	52	7
	DEDTC	225,3	2	0,012	2,8	2,8	28,3	0,014		28,2	56,6	0,23	14	56	0
	TMT	243,2			3,0	20,2	201,9			28,2	230,1	1,62	14	56	0
Aminés	TBAI	369,4			4,6	4,6	46,5				46,5	0,37	13	50	11
	TBAB	322,4	2	0,012	4,0	4,1	41,0	0,014			41,0	0,33	14	56	0
	Aliquat	404,2			5,0	5,2	51,9				51,9	0,42	13	53	6
Hétérocycliques	Oxine	145,2			1,8	1,8	18,3			28,2	46,5	0,15	14	56	0
	Phen	192,2			2,4	2,4	24,2		3,2		27,4	0,19	14	56	0
	PDTC	164,3			2,0	2,1	20,7			28,2	48,9	0,17	14	56	0
	BZI	118,1	2	0,012	1,5	1,5	15,0	0,014		28,2	43,2	0,12	14	56	0
	ML	284,7			3,5	3,6	35,8			28,2	64,0	0,29	14	56	0
	THF	72,1			0,9	0,9	9,1		3,2		12,3	0,07	14	56	0
	PYR	79,1			1,0	1,0	10,0			28,2	38,2	0,08	14	56	0

Les figures 67 et 68 illustrent et comparent graphiquement les performances des ligands testés pour l'élimination du cadmium de l'ACP25 aux conditions de la stœchiométrie, soit un rapport molaire $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 2.

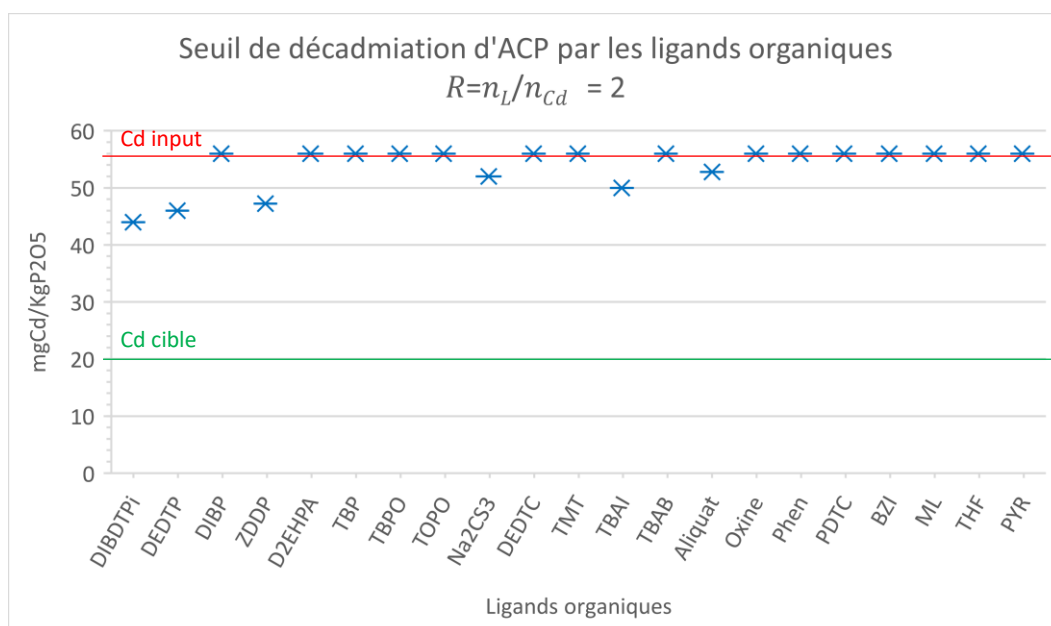


Figure 67: Performance des ligands organiques pour R (n_L/n_{Cd}) égale à 2.

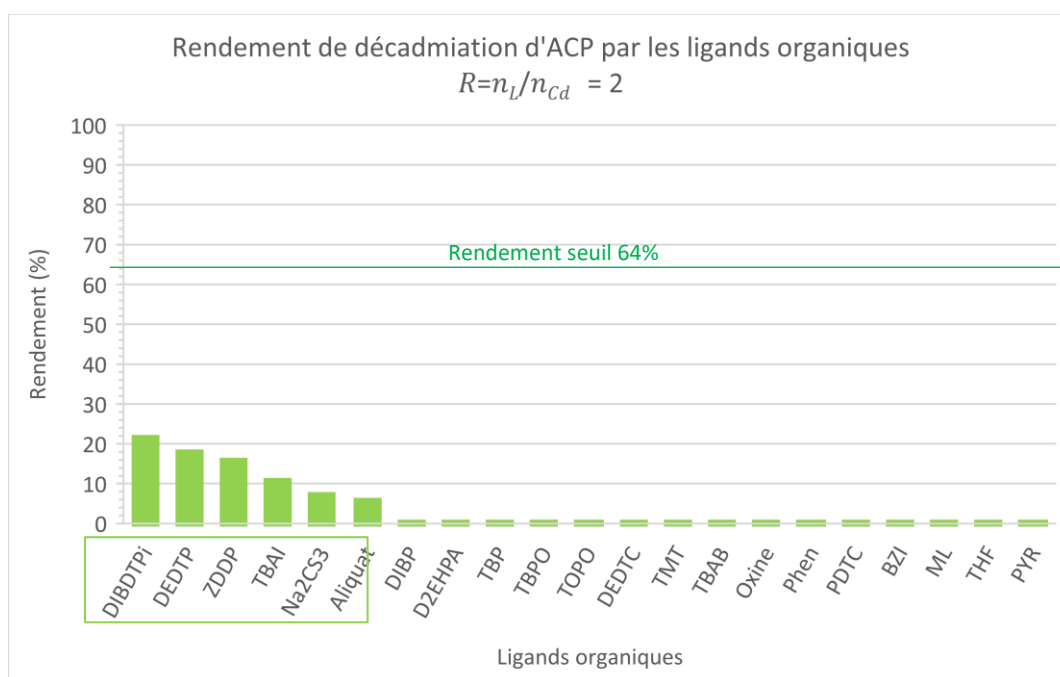


Figure 68: Rendement des ligands organiques pour R (n_L/n_{Cd}) égale à 2.

Les résultats obtenus montrent une décadmiation nulle de l'ACP25 pour la plupart des ligands testés. Toutefois, un début de décadmiation mais qui reste moyen a été observé pour 6 ligands seulement, à savoir le DIBDPi (Diisobutyl dithiophosphate), le DEDTP (Diehtyl dithiophosphate) et le ZDDP (Dialkyl dithiophosphinate de zinc), le TBAI (Tetrabutyl ammonium iodide), le Na_2CS_3 (Trithiocarbonate de sodium) et l'Aliquat 366 (Methyltrioctyl ammonium chloride), avec des rendements de décadmiation moyens à faibles, soit respectivement 21%, 18%, 16%, 11%, 7% et 6%. Le rendement maximal de décadmiation atteint étant 21%, correspondant au ligand DIBDPi et équivalent à 44 mgCd/KgP₂O₅, soit une performance moyenne et insatisfaisante par rapport à l'objectif de décadmiation de 20 mgCd/kgP₂O₅.

II.3.2. Décadmiation pour R (n_L/n_{Cd}) égale à 10

Spécifiquement aux conditions d'excès de 5 fois de la stœchiométrie, soit un rapport molaire R (n_L/n_{Cd}) égale à 10, le tableau 33 donne les conditions de préparation des ligands ainsi que les résultats des essais expérimentaux de décadmiation de l'ACP25 réalisés.

Tableau 33: Résultats des essais de décadmiation de l'ACP par les ligands organiques pour R (n_L/n_{Cd}) = 10.

Ligands	ACP in	%P ₂ O ₅	Densité	MM Cd (g/mol)	m ACP (g)	m Cd (mg)	n Cd (mmol)	Cd (ppm)	Cd mg/KgP ₂ O ₅						
		25,00	1,245	112,41	50	0,70	0,0062	14	56						
	ACP out	n NaOH													
	n ligand m ligand m ligand m ligand 10% excès m NaOH m NaOH m NaOH m totale Consommation														
	MM (g/mol)	R	pur (mmol)	pur (mg)	tel quel (mg)	à 10% (mg)	molaire (mmol)	5M (mg)	0,5M (mg)	solution (mg)	Cd (g/KgP ₂ O ₅)	Cd (ppm)	Cd mg/KgP ₂ O ₅	Rdt (%)	
Organophosphorés	DIBDPi	232,3	10	0,062	14,5	28,9	289,3	0,068	16,2	141,1	430,4	2,31	2	8	86
	DEDTP	186,2			11,6	11,7	117,1			133,3	0,94	4	16	71	
	DIBP	210,2			13,1	13,5	134,9			151,1	1,08	14	56	0	
	ZDDP	716,4			44,6	45,1	450,6			466,8	3,60	5	18	68	
	D2EHPA	186,2			11,6	12,0	119,5			16,2	135,7	0,96	14	56	0
	TBP	266,3			16,6	17,1	171,0			141,1	312,1	1,37	14	56	0
	TBPO	218,3			13,6	14,3	143,1			141,1	284,2	1,14	14	56	0
	TOPO	386,6			24,1	24,3	243,2			141,1	384,3	1,95	14	56	0
Sulfurés	Na ₂ CS ₃	154,2	10	0,062	9,6	24,0	240,1	0,068	141,1	381,2	1,92	11	43	24	
	DEDTC	225,3			14,0	14,2	141,7			282,8	1,13	14	56	0	
	TMT	243,2			15,1	101,0	1009,6			141,1	1150,7	8,08	14	56	0
Aminés	TBAI	369,4	10	0,062	23,0	23,2	232,3	0,068		232,3	1,86	10	40	29	
	TBAB	322,4			20,1	20,5	204,8			204,8	1,64	14	56	0	
	Aliquat	404,2			25,2	25,9	259,5			259,5	2,08	11	44	21	
Hétérocycliques	Oxine	145,2	10	0,062	9,0	9,1	91,3	0,068	16,2	141,1	232,4	0,73	14	56	0
	Phen	192,2			12,0	12,1	120,9			137,1	0,97	14	56	0	
	PDTC	164,3			10,2	10,3	103,3			141,1	244,4	0,83	14	56	0
	BZI	118,1			7,4	7,5	75,1			141,1	216,2	0,60	14	56	0
	ML	284,7			17,7	17,9	179,1			141,1	320,2	1,43	14	56	0
	THF	72,1			4,5	4,5	45,4			16,2	61,5	0,36	14	56	0
	PYR	79,1			4,9	5,0	49,8			141,1	190,9	0,40	14	56	0

Les figures 69 et 70 illustrent et comparent graphiquement les performances des ligands testés pour l'élimination du cadmium de l'ACP25 aux conditions d'excès de 5 fois de la stœchiométrie, soit un rapport molaire R (n_L/n_{Cd}) égale à 10.

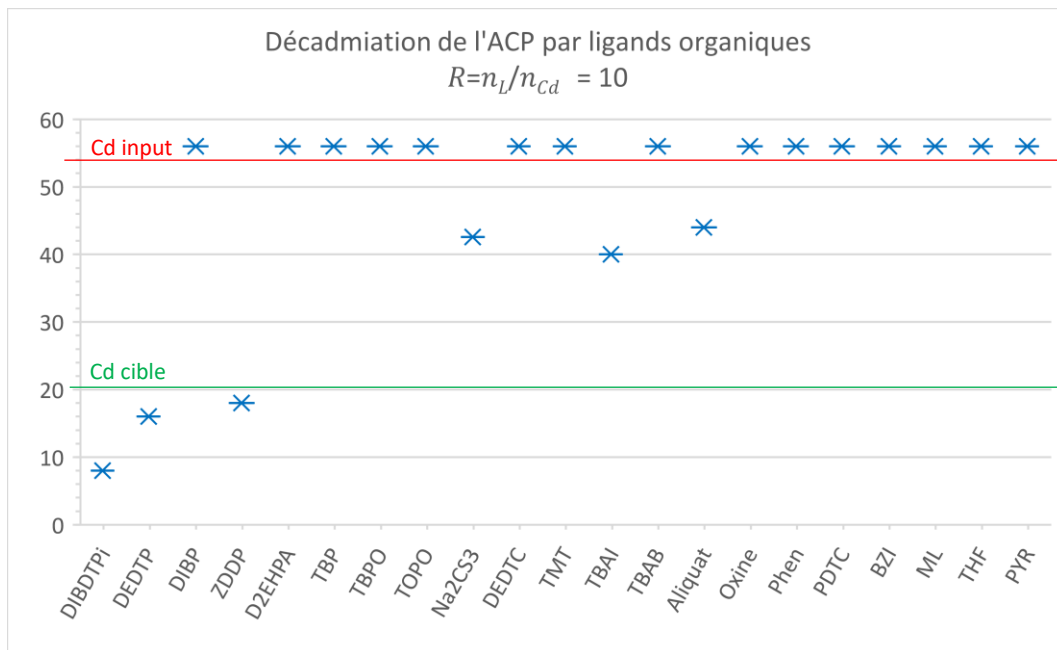


Figure 69: Performance des ligands organiques pour $R (nL/nCd)$ égale à 10.

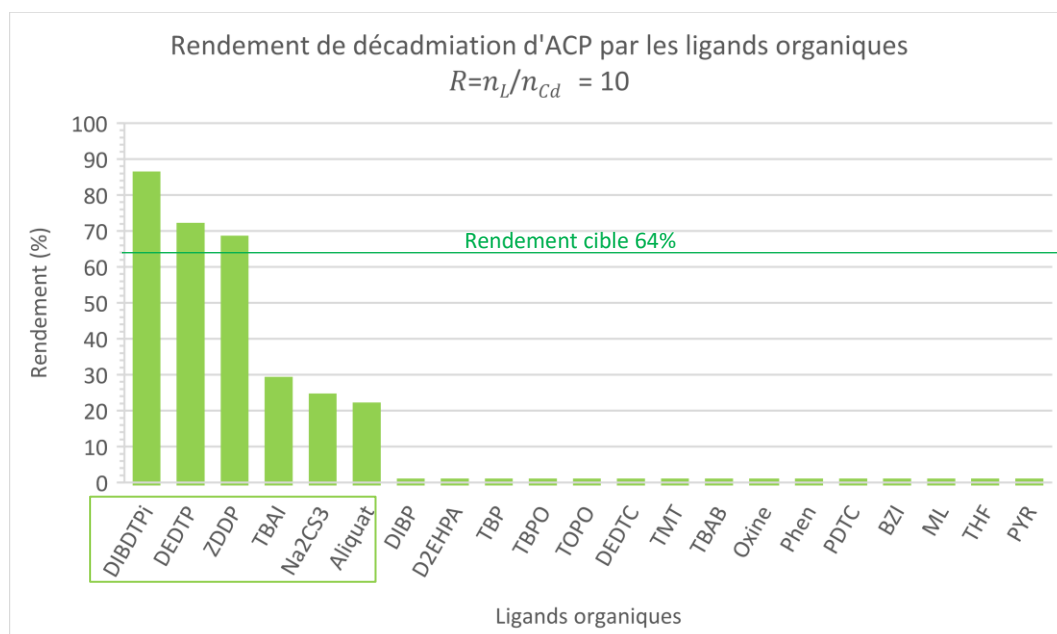


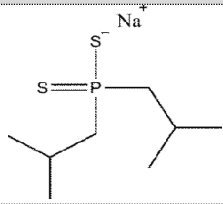
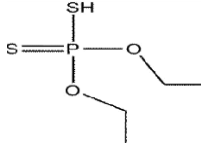
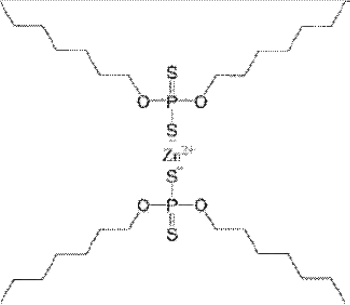
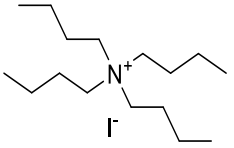
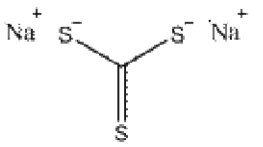
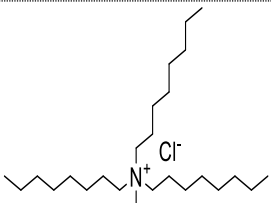
Figure 70: Rendement des ligands organiques pour $R (nL/nCd)$ égale à 10.

A l'instar des essais précédents à $R=2$, les résultats des essais expérimentaux conduits dans les conditions d'excès de 5 fois la stœchiométrie, soit un rapport molaire $R=10$ confirment encore une fois le pouvoir de décadmiation des 6 ligands (DIBDPi, DEDTP, ZDDP, TBAI, Na₂CS₃ et Aliquat 366). Ainsi, il a été obtenu des rendements nettement améliorés, soit respectivement 86%, 71%, 68%, 29%, 24% et 21%. Les autres ligands restant montrent toujours une décadmiation nulle et sont donc jugés inefficaces. A noter également que l'ordre de performance des 6 ligands reste inchangé. Cependant, par rapport à l'objectif de décadmiation de 20 mgCd/KgP₂O₅, seuls les ligands organophosphorés : le DIBDPi (Diisobutyl dithiophosphate), le DEDTP (Diehtyl dithiophosphate) et le ZDDP (Dialkyl dithiophosphate de zinc), se sont montrés distinctement performants.

Pour le cas des ligands non organophosphorés : le TBAI (Tetrabutyl ammonium iodide), le Na_2CS_4 (Trithiocarbonate de sodium) et l'Aliquat 366 (Methyltrioctyl ammonium chloride), la performance de décadmiation reste inférieure par rapport à l'objectif de décadmiation de 20 mg/KgP₂O₅. Néanmoins, leur utilisation pourrait être considérée comme une option pour un en respect à la norme harmonisée de 60 mg/kgP₂O₅ dans les engrais phosphatés au niveau de l'Union Européenne, en vigueur depuis 16 Juillet 2022 (European Union Report, 2019).

Le tableau 34 résume la performance et le rendement des ligands organiques ayant montré un potentiel d'élimination du cadmium de l'ACP25.

Tableau 34: Ligands organiques potentiels pour l'élimination du cadmium de l'ACP.

Ligands		Formule	R (nL/nCd)	Cd en sortie (mg/KgP ₂ O ₅)	Rendement
Diisobutyl dithiophosphinate	DIBDTPi		10	8 (<20)	86%
Diethyl dithiophosphate	DEDTP		10	16 (<20)	71%
Dialkyl dithiophosphate de zinc	ZDDP		10	18 (<20)	68%
Tetrabutyl ammonium iodide	TBAI		10	40 (<60)	29%
Trithiocarbonate de sodium	Na_2CS_3		10	43 (<60)	24%
Methyltrioctyl ammonium chloride	Aliquat 336		10	44 (<60)	21%

II.3.3. Discussion sur les mécanismes proposés de complexation du cadmium

II.3.3.1. Diisobutyl dithiophosphinate (DIBDTPI)

Le ligand organophosphoré DIBDTPI est démontré performant pour la décadmiation, notamment aux conditions d'excès ($R = 10$). Il constitue le ligand le plus performant. Ce ligand appartenant à la famille des Dithiophosphinates, complexe le cadmium selon deux liaisons covalente S-Cd-S au vu des affinités des deux éléments à caractère base « molle » pour le cas du soufre et acide « mou » pour le cas du cadmium (Figure 71). L'absence de l'oxygène et du groupement hydroxyle au niveau du site de complexation donne au complexe une résistance favorable à l'hydrolyse, et renforce sa stabilité chimique à la dégradation en milieu acide et oxydant.

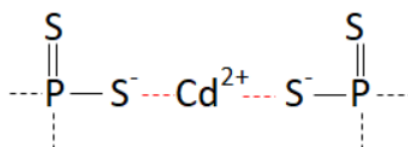


Figure 71: Mécanisme de complexation du cadmium aux Dithiophosphinates.

II.3.3.2. Dithiophosphates (DEDTP et ZDDP)

Pour $R=10$, les ligand organophosphoré DEDTP et ZDDP se sont également montrés performants pour la décadmiation. Cependant, leurs performances sont inférieures à celle du DIBDTPI d'environ 20%. Ces deux ligands appartenant à la famille des Dithiophosphates, complexent le cadmium également selon deux liaisons covalentes S-Cd-S au vu des affinités des deux éléments à caractère « mou » (Figure 72). A l'inverse des Dithiophosphinates, la présence de l'oxygène au niveau du site de complexation facilite cette fois l'hydrolyse du complexe, et réduit ainsi sa stabilité chimique à la dégradation, expliquant ainsi la baisse d'efficacité comparé au Dithiophosphinate DIBDTPI.

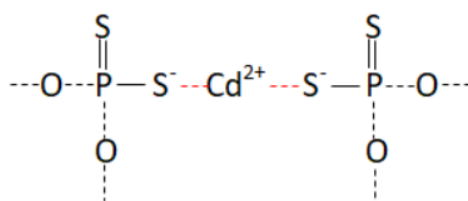


Figure 72: Mécanisme de complexation du cadmium aux Dithiophosphates.

L'hydrolyse des complexes formés par les Dithiophosphates commence par le clivage de la liaison P-O et libérant les acides correspondants (Figure 73). La stabilité chimique de cette liaison dépend de la stabilité du carbocation néoformé. Les alkyles secondaires sont plus stables que les alkyles primaires. Dans le cas d'un groupement aryle, le clivage se fait au niveau de la liaison O-P formant ainsi un groupement phénate très stable (meilleur groupement partant).

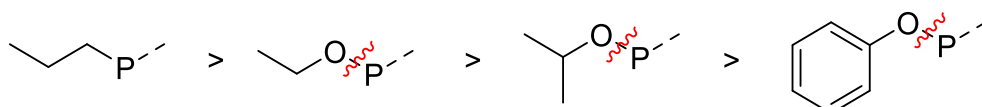


Figure 73: Ordre d'hydrolyse des Dithiophosphates.

II.3.3.3. Iodure de tétrabutylammonium (TBAI)

Le TBAI est un sel d'ammonium quaternaire constitué d'un anion iodure I^- et d'un cation tétrabutylammonium (TBA), $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+$. En milieu ACP, le TBAI libère l'ion halogénure I^- qui forme avec le cadmium un complexe anionique stable dans le milieu, s'agissant du CdI_3^- . Le complexe ainsi formé sera ensuite précipité par complexation avec l'agent cationique TBA. Pour obtenir une stabilité maximale du complexe de cadmium, on sélectionne un sel d'ammonium quaternaire avec une chaîne hydrocarbonée de longueur supérieure à C1 comme agent de précipitation.

La performance de décadmiation du TBAI reste faible comparée à celle des ligands de types Dithiophosphinates et Dithiophosphates. Le rendement est limité à 29% même en conditions d'excès de 5 fois la stœchiométrie. En effet, la complexation du cadmium par le TBAI se fait en deux réactions en série, d'abord la formation du CdI_3^- puis sa précipitation par complexation au TBA, ce qui rend la complexation du cadmium tributaire de la formation du CdI_3^- . Cette dernière est fonction de la cinétique, du rapport molaire iodure/cadmium et de la sélectivité de l'iodure au cadmium suite à son affinité vis-à-vis des autres cations métalliques pouvant également se complexer au iodure. Autrement, il va falloir un grand excès de ligand TBAI ($R > 10$) pour espérer obtenir des rendements de décadmiation satisfaisants.

Egalement, comme explique le mécanisme de complexation du cadmium par le TBAI, il faut considérer trois moles de TBAI pour une mole de cadmium, car chaque mole de TBAI libère une mole d'iodure et il va falloir trois moles d'iodure pour former une mole de CdI_3^- qui ne peut se complexer qu'avec une mole de TBA (Figure 74). Ainsi, structurellement deux moles de TBA sur trois ne seront pas consommées et restent inutilement en excès, constituant dès lors un surcoût considérable de ligand et une présence significative de matière organique dans l'ACP.

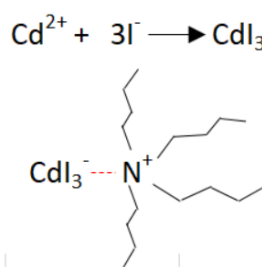


Figure 74: Mécanisme de complexation du cadmium au TBAI.

II.3.3.4. Chlorure de tricaprilméthylammonium (Aliquat 336)

A l'instar du TBAI, l'Aliquat 336 est un sel d'ammonium quaternaire constitué d'un anion chlorure Cl^- et d'un cation tricaprilméthylammonium. Il est utilisé comme catalyseur de transfert de phase et réactif d'extraction de métal. Il contient un mélange de chaînes C8 (octyle) et C10 (décyle) avec une prédominance C8.

L'utilisation de l'Aliquat 336 dans l'extraction liquide-liquide des métaux en milieux acide chlorhydrique et acide phosphorique, notamment le cadmium a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches. En parfaite similitude au TBAI, l'Aliquat 336 s'ionise en milieu ACP en libérant l'ion halogénure Cl^- qui forme avec le cadmium un complexe anionique stable dans le milieu, s'agissant du CdCl_3^- . Le complexe ainsi formé sera ensuite précipité par complexation avec l'agent cationique tricaprylméthylammonium qui, possède des chaînes hydrocarbonées de longueur supérieur ou égale à C8. Le mécanisme de complexation du cadmium avec l'Aliquat 336 étant similaire à celui expliqué pour le TBAI (Figure 75), ainsi la performance de décadmiation en conditions de 5 fois la stœchiométrie est également moyenne, soit un rendement de décadmiation de 21%, comparable à celui du TBAI.

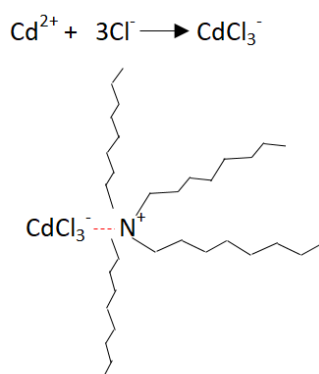
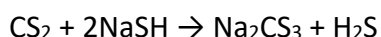


Figure 75: Mécanisme de complexation du cadmium à l'Aliquat 336.

IV.3.3.5. Trithiocarbonate de sodium (Na_2CS_3)

Le ligand trithiocarbonate de sodium Na_2CS_3 , est un organosulfuré obtenu par réaction entre une source de soufre et le disulfure de carbone :



La complexation du cadmium se fait au niveau du trithiocarbonate, soit le dianion CS_3^{2-} (Figure 76). Deux moles de trithiocarbonates sont nécessaires pour une mole de cadmium. Après ionisation en milieu ACP, deux sulfures s'activent pour complexer le cadmium ce qui explique le pouvoir de décadmiation du trithiocarbonate. Néanmoins, la liaison double entre le carbone et le troisième atome de soufre demeure sous la forme d'une liaison $\text{C}=\text{S}$, qui est moins stable que la liaison $\text{C}=\text{O}$. Cette instabilité provient du fait qu'il existe des orbitales "d" libres dans le soufre, dans lesquelles les électrons de la liaison " π " peuvent se déplacer, contrairement à l'oxygène.. Ainsi, le trithiocarbonate de sodium Na_2CS_3 se trouve moins stable en milieu ACP et donne un rendement de décadmiation moyen, soit 24%.

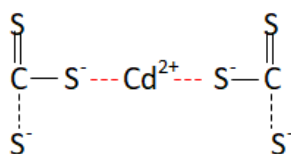


Figure 76: Mécanisme de complexation du cadmium au trithiocarbonate de sodium.

II.4. Analyse du coût de décadmiation par les ligands

Relativement aux conditions d'excès de 5 fois la stœchiométrie par rapport au cadmium, soit un rapport molaire $R (n_L/n_{Cd})$ égale à 10, et considérant le rendement de décadmiation obtenu, la pureté et le prix commercial du ligand, l'analyse du coût de décadmiation par les 6 ligands retenus rapporté à la tonne de P_2O_5 décadmié, montre clairement la distinction des ligands organophosphorés DIBDTPi, DEDTP et ZDDP par rapport à la performance et de surcoût induit (Tableau 35 et Figure 77). Il est évident que le meilleur choix de ligand de décadmiation étant le DIBDTPi (diisobutyl dithiophosphinate), distingué par un rendement de décadmiation de 86% et un faible surcoût de 6,9 \$/t P_2O_5 .

Industriellement, il va falloir s'attendre une légère augmentation de la consommation spécifique du ligand et ce dû aux conditions d'hydrodynamique (Mélange) ainsi que l'éventuel relargage partiel du cadmium lors du lavage du gâteau de phosphogypse.

Tableau 35: Calcul du coût de décadmiation.

Ligands	Pureté (%)	Prix du ligand (\$)/Kg	R	Consommation Ligand (g/Kg P_2O_5)	Surcoût (\$/t P_2O_5)	Cd sortie mg/Kg P_2O_5	Rdt (%)
DIBDTPi	50	3,0	10	2,31	6,9	8	86
DEDTP	99	15,0		0,94	14,1	16	71
ZDDP	99	6,8		3,60	24,5	18	68
Na ₂ CS ₃	40	2,0		1,92	3,8	43	24
TBAI	99	20,0		1,86	37,2	40	29
Aliquat 336	97	50,0		2,08	103,8	44	21

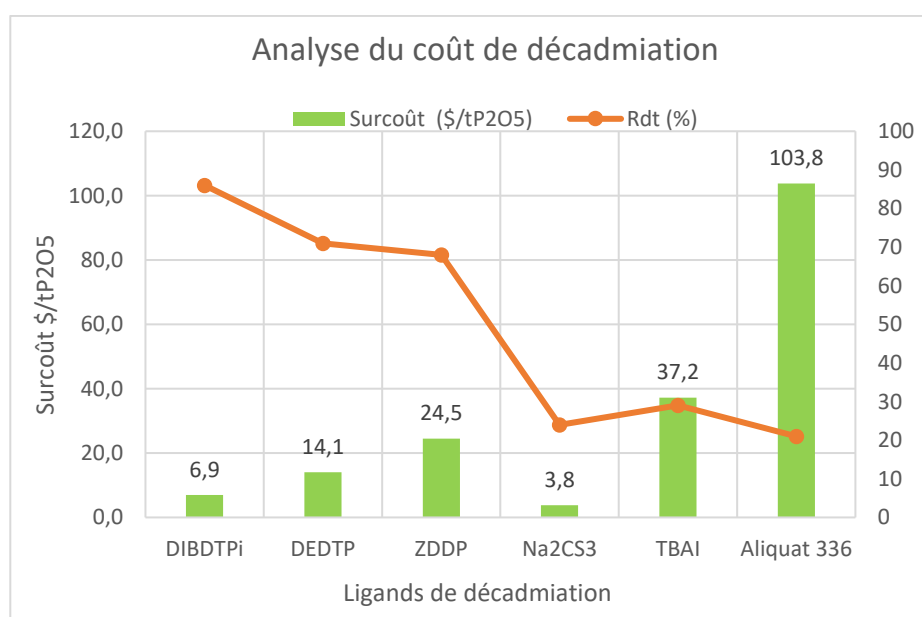


Figure 77: Calcul du coût de décadmiation.

II.5. Conclusion

Les essais expérimentaux d'élimination du cadmium par complexation par des ligands organiques ont été réalisés dans les conditions industrielles de l'ACP25, et ce pour tenir compte de l'impact du milieu industriel sur la stabilité des ligands et la stabilité du complexe ligand cadmium, ainsi que tenir compte de l'interaction du ligand avec les autres constituants de l'ACP et de la sélectivité vis-à-vis des autres métaux. Les essais ont été conduits sur vingt et un (21) ligands organiques soigneusement sélectionnés. Le seuil de décadmiation cible a été fixé à 20 mgCd/KgP₂O₅, soit un rendement minimal de décadmiation de 64%.

Aux conditions de la stœchiométrie, soit un rapport molaire R (n_L/n_{Cd}) égale à 2, le constat général est que la plupart des ligands testés ont montré une décadmiation nulle. Néanmoins, six (06) 6 ligands, à savoir le DIBDPi (Diisobutyl dithiophosphinate), le DEDTP (Diehtyl dithiophosphate) et le ZDDP (Dialkyl dithiophosphinate de zinc), le TBAI (Tetrabutyl ammonium iodide), le Na₂CS₃ (Trithiocarbonate de sodium) et l'Aliquat 366 (Methyltrioctyl ammonium chloride), ont pu montrer un certain potentiel de décadmiation mais qui reste insatisfaisant, soit des rendements de décadmiation respectifs de 21%, 18%, 16%, 11%, 7% et 6%.

Aux conditions de 5 fois la stœchiométrie, soit un rapport molaire R (n_L/n_{Cd}) égale à 10, nous avons enregistré une amélioration considérable de la performance de décadmiation des 6 ligands (DIBDPi, DEDTP, ZDDP, TBAI, Na₂CS₃ et Aliquat 366) avec des rendements respectifs de 86%, 71%, 68%, 29%, 24% et 21%. Les autres ligands ont toujours montré une décadmiation nulle et donc jugés inefficaces. Cependant, par rapport à l'objectif de décadmiation de 20 mgCd/KgP₂O₅, seuls les ligands organophosphorés : le DIBDPi, le DEDTP et le ZDDP, se sont montrés distinctement performants. Pour les ligands non organophosphorés : le TBAI, le Na₂CS₄ et l'Aliquat 366, la performance de décadmiation est restée insatisfaisante. Néanmoins, leur utilisation pourrait être considérée comme une option en respect à la norme harmonisée de 60 mgCd/kgP₂O₅ dans les engrais phosphatés au niveau de l'Union Européenne, en vigueur depuis 16 Juillet 2022.

L'analyse du coût a mis en exergue l'intérêt des ligands organophosphorés DIBDTPi, DEDTP et ZDDP. A ce propos, le meilleur choix de ligand étant le DIBDTPi (diisobutyl dithiophosphinate), distingué par un rendement de décadmiation de 86% et un faible surcoût de 6,9 \$/tP₂O₅.

Contenu de l'affinité du soufre au cadmium de par leurs caractères « mous », et de la résistance à l'hydrolyse, le DIBDTPi reste aujourd'hui le ligand le plus performant pour la décadmiation de l'ACP. Le mécanisme d'hydrolyse des dithiophosphates DEDTP et ZDDP pourrait faire l'objet de recherches pour trouver des analogues plus stables, voire plus hydrophiles, notamment par le levier des encombrements stériques ou de la présence des groupements chimique électro-donneurs. D'autres mécanismes plus complexes pourraient être envisagés comme l'utilisation des ligands di ou tri-fonctionnels qui permettrait une polymérisation et la formation d'un matériau solide, une amélioration de la solubilité du ligand ou la modification de la structure du complexe ligand cadmium.

Chapitre III :

PROCEDE D'ADSORPTION DU CADMIUM SUR DES MATERIAUX POREUX

III.1. Introduction

L'adsorption est une méthode couramment utilisée dans le traitement des eaux pour éliminer les polluants tels que les cations métalliques et les polluants chimiques en raison de sa simplicité, de son faible coût et de la possibilité d'utiliser une grande variété d'adsorbants. Cette technologie est considérée comme prometteuse pour l'élimination du cadmium et d'autres métaux de l'ACP industriel. Toutefois, l'efficacité de l'adsorption dépend de manière significative des adsorbants choisis et de la praticité de leur fonctionnalisation.

La littérature met en évidence un manque d'application de la technologie d'adsorption pour le traitement de l'ACP en conditions industrielles. Ainsi dans ce chapitre, nous avons choisi d'aller en milieu industriel en l'occurrence l'ACP industriel à 25% P_2O_5 et à 80 °C, pour expérimenter le pouvoir d'adsorption des argiles naturelles et activées à savoir, la Montmorillonite (M), l'Illite (I), et l'attapulgite (A), ainsi que du charbon actif imprégné de soufre, reconnus performants pour l'adsorption des métaux à partir des solutions aqueuses et des acides synthétiques aux conditions de pH relativement élevé, de faible concentration et de basse température. Le but étant de tirer profit de la facilité d'utilisation et du faible coût de ces matériaux adsorbants pour une application directe dans l'étape de fabrication d'acide phosphorique industriel.

III.2. Méthodologie

III.2.1. Sélection des adsorbants

III.2.1.1. Les argiles

Les argiles sont composées d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, formant des débris rocheux dont la composition est extrêmement variée (Grim & Guven, 1978). L'importance de l'étude de l'élimination du cadmium dans l'ACP industrielle par les argiles réside dans leur abondance dans la nature, la grande surface spécifique qu'elles présentent, la présence de charges électriques à leur surface, ainsi que la possibilité d'échanger des cations interfoliaires (Ait Sidi Hamou et al., 2017; Caillère et al., 1982). D'un point de vue structural, les argiles sont principalement des phyllosilicates, qui sont des empilements de feuillets. La structure typique de la montmorillonite est présentée dans la figure 78.

Du point de vue minéralogie, les phyllosilicates sont des silicates qui présentent des feuillets bidimensionnels infinis de tétraèdres de SiO_4^{4-} dans lesquels chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène (Eslinger & Pevear, 1988). La disposition hexagonale de six tétraèdres partageant trois sommets avec les tétraèdres voisins forme une couche tétraédrique (T). Dans les feuillets, la couche octaédrique est composée principalement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+} dont les octaèdres de coordination ne partagent que des arêtes avec leurs voisins. Chaque tétraèdre de la couche (T) partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne sont pas liés aux tétraèdres sont protonés.

Les feuillets sont constitués d'une disposition de tétraèdres et d'octaèdres. Les feuillets peuvent être électriquement neutres ou chargés négativement, selon la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure. Par exemple, l'aluminium peut remplacer le silicium dans les tétraèdres ou le magnésium peut remplacer l'aluminium dans les octaèdres. Pour maintenir l'électroneutralité de la structure, des cations de compensation occupent l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge des feuillets dépend des substitutions de cations dans les tétraèdres ou les octaèdres.

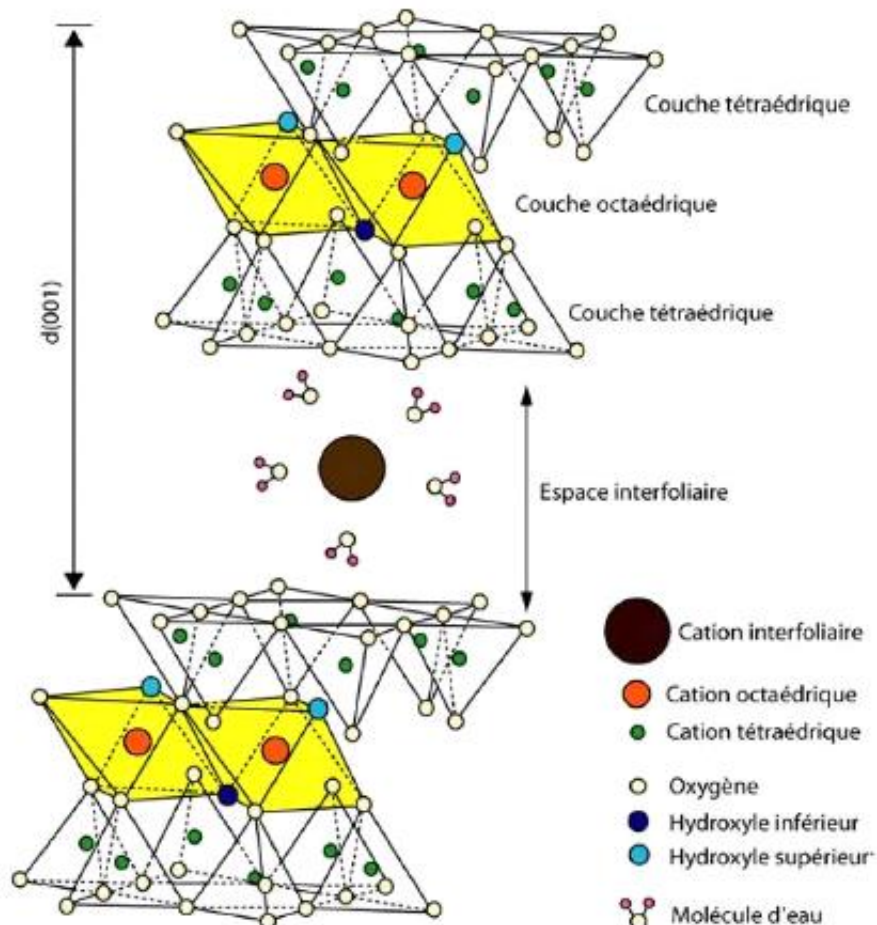


Figure 78: Agencement au sein de la structure de la Montmorillonite.

Certaines des caractéristiques clés des argiles qui affectent leur capacité d'adsorption sont liées à leur degré d'hydratation (Velde, 1995), qui peut varier d'une famille d'argiles à l'autre. En effet, certaines argiles ont la capacité d'intégrer des molécules d'eau dans leur structure, ce qui peut modifier la taille de la couche et entraîner un gonflement, modifiant ainsi les propriétés d'adsorption. Ces argiles sont connues sous le nom d'argiles gonflantes.

La charge de surface des argiles étant également déterminante pour l'adsorption. En effet, les argiles se caractérisent par une surface électrique non neutre. Quand la surface est chargée, nous distinguons alors dans ce cas deux types de charge :

- ✓ Une charge permanente structurale qui résulte des substitutions ioniques (par exemple Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), qui est négative ;
- ✓ Une charge de surface variable qui dépend du pH du milieu et qui est liée aux réactions chimiques à la surface des minéraux ou à l'adsorption de surfactants, et qui peut être positive ou négative.

Pour répondre aux besoins spécifiques de leur utilisation, les argiles brutes doivent subir une préparation appropriée. Dans le cadre de l'activation alcaline, par exemple, les argiles calciques sont traitées avec de la soude pour produire une argile homoionique sodique (montm-Na), ce qui augmente leur capacité de gonflement (Eslinger & Pevear, 1988).

III.2.1.2. Le charbon actif

Le charbon actif est un matériau carboné qui a été oxydé de manière contrôlée pour lui conférer une porosité élevée (voir Figure 79). Il possède une structure similaire à celle du graphite, avec des couches planes d'atomes de carbone organisés en hexagones réguliers. Le charbon actif peut être fabriqué à partir de diverses sources de carbone telles que la houille, le bois, la noix de coco ou le lignite, selon des considérations économiques. On distingue le charbon actif végétal du charbon actif minéral en fonction de la source de carbone utilisée. Pour caractériser le charbon actif et déterminer les conditions d'utilisation appropriées, plusieurs paramètres sont pris en compte :

- ✓ La quantité de pores et leur taille sont des paramètres importants à considérer pour caractériser les charbons actifs. En effet, le volume total des pores des charbons actifs est compris entre 0,5 et 1 cm³/g, ce qui représente 50 à 70% du volume total.
- ✓ La surface spécifique des charbons actifs correspond à la surface intérieure des pores. Étant donné le volume poreux important, la surface développée est considérable, allant de 500 à 1500 m²/g. Ce sont principalement les micropores et les mésopores qui contribuent à cette surface. La capacité d'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique, ce qui peut atteindre jusqu'à 3000 m²/g en cas d'activation chimique, conférant ainsi une capacité d'adsorption très élevée.
- ✓ La cinétique d'adsorption et la perte de charge à travers le lit sont influencées par la taille des grains. En général, les grains plus petits favorisent un transfert de masse plus rapide vers le centre.
- ✓ La dureté d'un charbon actif est définie comme sa capacité à résister au tassement, à la friction et aux vibrations lors des étapes de lavage et de régénération.
- ✓ La densité du charbon actif est un indicateur de son niveau d'activation, et elle est généralement plus faible pour les charbons hautement activés. Cela a une incidence sur l'efficacité des traitements et sur le prix du charbon actif.
- ✓ L'indice d'iode est une mesure courante de la performance du charbon actif, évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, qui est une substance de référence. Cette mesure est proportionnelle au nombre de micropores, et un indice d'iode plus élevé indique un niveau d'activation plus élevé et donc une meilleure capacité d'adsorption.
- ✓ La teneur en cendres est également importante car elle peut affecter la mise en place du charbon actif.

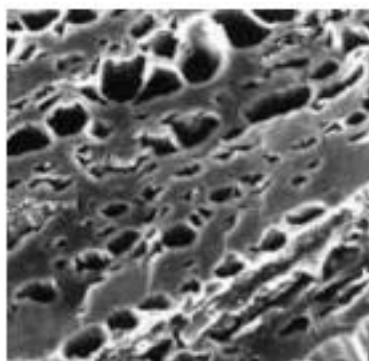


Figure 79: Exemple de pores du charbon actif.

Lorsqu'il s'agit de la décadmiation de l'ACP, l'adsorption sur charbon actif est basée sur la physisorption, qui implique la fixation de molécules sur la surface du charbon actif grâce à des forces de liaison faibles telles que les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène. Le charbon actif est généralement disponible sous deux formes : en poudre ou en granulés :

- ✓ Le charbon actif en poudre (CAP) se présente sous forme de particules de 10 à 50 μm . Il est couramment utilisé pour le traitement de l'eau et du gaz, notamment en combinaison avec un traitement clarificateur afin d'augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.
- ✓ Charbon actif en grain (CAG) est disponible sous forme irrégulière avec une taille variant entre 0,2 et 5 mm. Il est principalement utilisé pour éliminer les micro-polluants organiques et la matière organique de l'eau, mais il peut également être utilisé pour le traitement des gaz. Les propriétés physiques du CAG peuvent varier en fonction des matériaux constitutifs et des méthodes de fabrication.

Un troisième type de charbon actif est disponible, connu sous le nom de charbon actif extrudé. Ce dernier est formé en cylindres et mesure entre 0,8 et 5 mm de taille. Il est principalement utilisé pour le traitement des gaz, car sa structure permet de minimiser les pertes de charge lors du passage des gaz à travers le lit.

III.2.2. Caractérisation des adsorbants

III.2.2.1. Caractéristiques physicochimiques des argiles

Expérimentalement, nous avons choisi trois types d'argiles, à savoir la Montmorillonite (M), l'Illite (I) et l'Attapulgite (A). L'analyse minéralogique des argiles par DRX est présentée dans la figure 80 et le tableau 36. Elle montre une dominance Nontronite pour le cas de la Montmorillonite, et Manganèse Potassique pour le cas l'Illite (I) alors que l'Attapulgite (A) est riche en Quartz avec une présence de Muscovite et de Pyrophyllite.

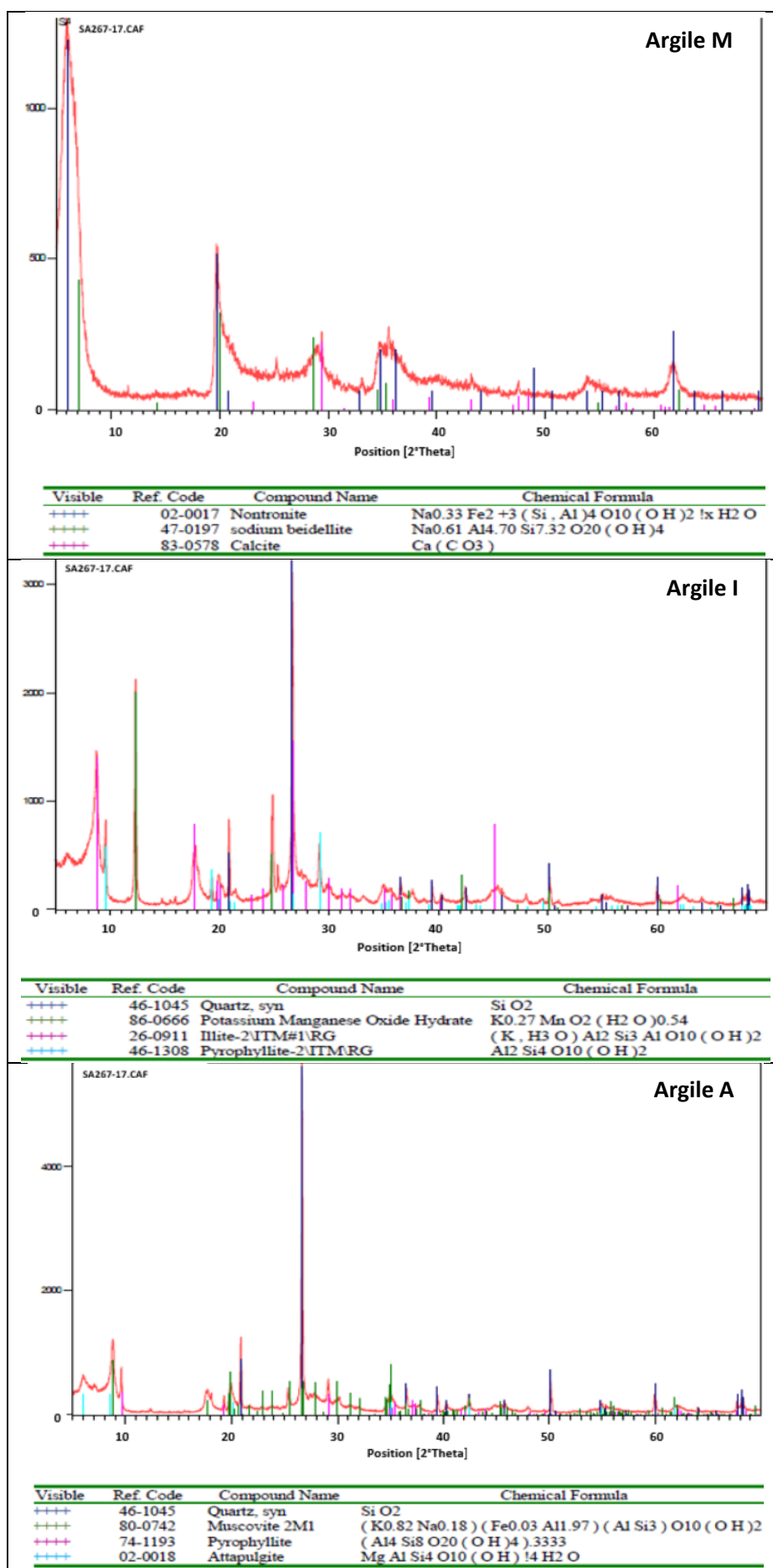


Figure 80: Spectres DRX des argiles M, I et A.

Tableau 36: Composition minéralogique des argiles par DRX.

Argiles	Phases Minérales	Formule Chimique	Groupe
M	• Beidellite (Bentonite) (Montmorillonite (Na))	$\text{Na}_{0,61}\text{Al}_{4,70}\text{Si}_{7,32}\text{O}_{20}(\text{OH})_4^*$	Smectites
	• Nontronite	$\text{Na}_{0,33}\text{Fe}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}^{***}$	Smectites
	• Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)^*$	Calcites
I	• Illite	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2^*$	Tectosilicates
	• Quartz	SiO_2^{***}	Cryptomelane
	• Potassium Manganese	$\text{K}_{0,27}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,54}^{**}$	Micas
	• Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2^*$	Smectites
A	• Attapulgite	$(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$	Tectosilicates
	• Quartz	SiO_2^{***}	Micas
	• Muscovite	$(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,18})(\text{Fe}_{0,03}\text{Al}_{1,97})$	Pyrophyllite-talc
	• Pyrophyllite	$(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4^*$	Attapulgite
*** : Forte concentration			
** : Moyenne concentration			
* : Faible concentration			

Le tableau 37 donne les caractéristiques physiques des argiles M, I et A, à savoir la surface spécifique, la porosité et la densité apparente, données respectivement par BET, porosimètre à mercure et densimètre en vrac.

Tableau 37: Caractéristiques physiques des argiles M, I et A.

Argiles	S_{BET} m ² /g	Porosité cm ³ /g	Densité apparente g/cm ³	CEC meq/100g (Abdelouahab et al., 1988)
M 	83	0,2	2,28	60-160
I 	100	0,1	2,77	20-40
A 	128	0,6	2,50	25-30

L'analyse chimique des argiles a été faite par ICP-AES, le tableau 38 montre la composition chimique obtenue :

Tableau 38: Composition chimique des argiles M, I et A.

Argiles	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	K ₂ O %	Na ₂ O %	MgO %	Cr ppm	Zn ppm	Pb ppm
M	40,00	14,30	0,11	2,79	3,40	223	332	2
I	52,00	24,70	2,40	1,00	0,57	130	293	16
A	60,00	21,20	2,55	1,08	1,00	22	141	21

Les principaux constituants des argiles testés sont la silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3). Les autres composants sont des impuretés qui jouent un grand rôle de substitution cationique lors de l'adsorption. A ce propos, il y a lieu de noter que :

- ✓ La Montmorillonite se distingue par sa charge élevée résultant principalement de substitutions isomorphiques, ce qui confère une charge permanente et négative dépendante du pH. Cette charge est compensée par des cations qui occupent l'espace interfoliaire. Par conséquent, la Montmorillonite présente une forte capacité d'échange cationique. En outre, des molécules d'eau peuvent s'insérer dans cet espace interfoliaire.
- ✓ La charge globale de l'Illite est négative, plus élevée que celle de la Montmorillonite, mais elle est compensée par des ions potassium qui ne sont que très peu échangeables. Contrairement à la Montmorillonite, l'Illite a une capacité d'échange cationique faible.
- ✓ L'Attapulgite possède une structure fibreuse avec d'argiles exclusivement silicoalumineuses contenant du magnésium. Elle a la propriété d'enfermer dans l'enchevêtrement de ses fibres des molécules et d'ions conduisant ainsi à des structures relativement stables.

III.2.2.2. Caractéristiques du charbon actif

Comme discuté dans le chapitre d'état de l'art des procédés de décadmiation, plusieurs travaux de recherche ont eu lieu sur l'utilisation du charbon actif, tel quel ou modifié par imprégnation de composés organiques spécifiques. Pour notre cas, nous avons utilisé un charbon actif imprégné au soufre de qualité commerciale « Norit RBHG3 », d'origine minérale et activé à haute température (Figure 81). Le choix de tel type de charbon actif est dû à la grande surface spécifique qu'il dispose ($528 \text{ m}^2/\text{g}$), ainsi qu'à son taux d'imprégnation au soufre (10% m/m), qui pourrait activer la chimisorption du cadmium et celle des autres cations métalliques ayant une affinité au soufre tels que l'arsenic, le cuivre et le zinc (Fronczak et al., 2019). Le tableau 39 donne les propriétés physiques du charbon actif commercial utilisé dans les essais.



Figure 81: Charbon actif «Norit RBHG3».

Tableau 39: Propriétés physiques du charbon actif utilisé «Norit RBHG3».

Propriétés physiques	Unité	Valeur
Soufre imprégné	% (m/m)	10
Densité apparente	g/cm ³	0,54
Dureté	%	99
Volume des micropores	cm ³ /g	0,14
Diamètre moyen des pores par BET	Å	20,4
Surface spécifique par BET	m ² /g	528
Surface des micropores	m ² /g	300
Surface des mésopores et des macropores	m ² /g	227

III.2.3. Protocole expérimental

III.2.3.1. Méthodes et Matériels

Les essais laboratoires de décadmiation d'ACP par adsorption sur les argiles et sur le charbon actif ont été réalisés en milieu ACP25 industriel à 25% P₂O₅ (soit H₃PO₄ 4,4M) et 80°C (Samrane & Bouhaouss, 2022b). Le choix de l'ACP industriel est pour tenir compte de l'effet de la nature du milieu fortement acide, protoné et à haute température, sur la solubilité et la variation de charge de l'adsorbant, sur la faisabilité et la stabilité de l'adsorption, ainsi que sur la sélectivité vis à vis des autres métaux. Les conditions expérimentales sont :

- ✓ Teneur massique en P₂O₅ de l'ACP : 25% ;
- ✓ Teneur Cd de l'ACP : 14 ppm ;
- ✓ Teneur massique en sulfates libres de l'ACP : 2% H₂SO₄ ;
- ✓ Température du milieu ACP : 80 °C ;
- ✓ Temps de réaction : 30 minutes.

Les analyses chimiques du P₂O₅ et du cadmium de l'ACP25 ont été effectués selon des méthodes accréditées. L'analyse chimique du P₂O₅ dans l'ACP25 a été effectuée par colorimétrie en flux continu avec une incertitude relative de 0,70% et une limite de détection de 1,0% P₂O₅. Pour le cas du cadmium, l'analyse chimique s'est faite par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry), Marque Thermo Jarell Ash, type Iris Radial, avec une incertitude relative de 5% et une limite de détection 1 ppm. Les dosages du cadmium ont été réalisés en 3 réplicas sur 3 longueurs d'onde différentes, les résultats présentés sont la moyenne des 9 mesures réalisées. L'écart entre les 9 mesures pour tous les dosages réalisés est inférieur à 5 % de la moyenne calculée. Les mesures sont effectuées après dilution des prélèvements et étalonnage. Ci-après, l'appareillage laboratoire utilisé :

- ✓ Matériels courant de laboratoire ;
- ✓ Balances analytiques de précision au 1/10 de mg ;
- ✓ Plaques chauffantes ;
- ✓ Agitateurs magnétiques chauffants ;
- ✓ Bêchers de 250 ml munis de couvercle pour empêcher l'évaporation ;
- ✓ Papiers filtres de petit format ;
- ✓ Entonnoirs filtrants ;
- ✓ Creusets filtrants en verre fritté (capacité 50 ml, porosité 4, diamètre des pores 11-16 μm , diamètre du creuset 40 mm) ;
- ✓ Dessiccateur infrarouge ;
- ✓ Büchner de filtration ;
- ✓ Pompe à vide (pression absolue limite 1,5 mbar et débit maximal 14,5 m^3/h) ;
- ✓ Etuve réglée à 105°C.

III.2.3.2. Mode opératoire des essais d'adsorption sur les argiles

Dans un bêcher de 0,25 L bien agité et chauffé à 80°C, l'argile est transvasée dans 100 g de solution d'ACP25. Plusieurs quantités d'argile ont été mises en œuvre, à savoir 1, 2, 3 et 4 g, soit des ratios massiques respectifs d'adsorbant/ACP de 1, 2, 3 et 4% (Figure 82). Après 30 min de temps de séjour, la solution est filtrée en sous vide à l'aide d'entonnoir filtrant et de papier filtre, préalablement séché et taré, qui est ensuite séché dans une étuve réglée à 105°C.

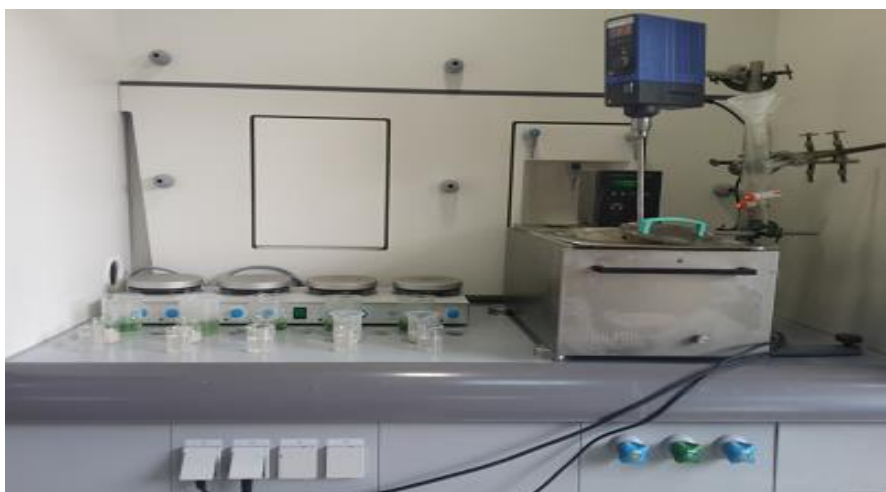


Figure 82: Essais laboratoires de décadmiation d'ACP par adsorption sur les argiles.

III.2.3.3. Mode opératoire des essais d'adsorption sur le charbon actif

Les essais de décadmiation de l'ACP25 par adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif ont été réalisés sur une colonne d'adsorption cylindrique et verticale, de longueur $L=9\text{ cm}$ et de surface $S=28\text{ cm}^2$, soit un volume total de 252 cm^3 , constituée d'un lit filtrant du charbon actif imprégné au soufre « Norit RBHG3 ».

La quantité de charbon actif mis en œuvre étant 22 g pour 50 ml d'ACP25 à 80°C. Le ratio volumique phase liquide/charbon actif étant 1,2. Les essais ont été conduits selon 3 modes d'adsorption dynamique à savoir :

- ✓ Adsorption sur une seule colonne en utilisant du charbon actif brut ;
- ✓ Adsorption sur une seule colonne en utilisant du charbon actif broyé ;
- ✓ Adsorption sur 3 mini-colonnes en utilisant du charbon actif brut, à un ratio volumique phase liquide/charbon actif de 3,7 par mini-colonne, soit 1,2 pour les trois mini-colonnes cumulées.

Le but étant de comparer les performances respectives des 3 modes d'adsorption testés, tenant compte de la modification des conditions du ratio volumique phase liquide/charbon actif (Driving force), ainsi que de la surface de contact entre la phase liquide et le charbon actif. La figure 83 montre le montage expérimental relatif à chaque mode d'adsorption exploré.

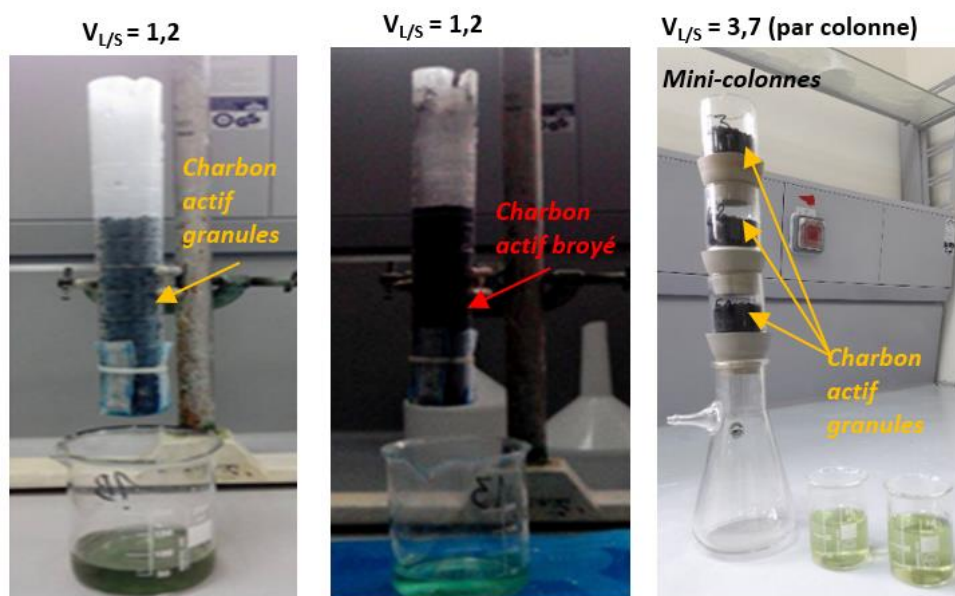


Figure 83: Montage expérimental d'adsorption dynamique sur le charbon actif.

III.3. Résultats expérimentaux et interprétations

III.3.1. Adsorption sur les argiles

La plupart des argiles sont solubles dans l'ACP industriel, surtout lorsque la température est plus élevée (Becker, 1988). Plus l'argile est soluble, moins elle est efficace pour l'adsorption. Dès lors, le test de solubilité des argiles est nécessaire avant les tests d'adsorption. Ainsi, la solubilité des argiles a été déterminée dans l'ACP25 à 80°C et pendant 30 min.

Les résultats de solubilité obtenus sont donnés dans le tableau 40. Ils montrent que les argiles Illite (I) et Attapulgite (A) sont les plus insolubles et donc les plus stables, avec des solubilités respectives de 9,85% et 6,15% (en poids). Leur stabilité est due à leur forte teneur en quartz, comme illustré dans l'analyse DRX (Figure 80), qui est insoluble dans l'ACP. En revanche, la Montmorillonite étant la plus soluble, avec une solubilité moyenne de 45,94 % (en poids). La Montmorillonite, par rapport à l'Illite et à l'Attapulgite, a une capacité d'échange cationique 3 à 4 fois supérieure (60-160 meq/100g), ce qui peut compenser la capacité d'adsorption manquée due à la partie soluble.

Tableau 40: Solubilité des argiles M, I et A dans l'ACP industriel.

Argiles	Ratio massique (g d'argile/100g ACP)	Solubilité (% en poids)
M	1	46,72%
	2	47,90%
	3	41,31%
	4	47,83%
I	1	9,31%
	2	8,70%
	3	11,03%
	4	10,37%
A	1	6,13%
	2	6,99%
	3	4,53%
	4	6,89%

Les résultats des essais d'adsorption sur les argiles naturelles Montmorillonite, Illite et Attapulgite sont donnés dans le tableau 41. La capacité d'adsorption des argiles en fonction du cadmium et des autres métaux est illustrée graphiquement dans la figure 84.

Tableau 41: Résultats des essais de décadmiation d'ACP par adsorption sur les argiles naturelles.

Composition chimique		P ₂ O ₅ %	Cd ppm	As ppm	Cr ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
ACP industriel initial		24,50	14	13	126	26	4	198
Ratio massique (g d'argile/100g ACP)								
Argile M	1	25,12	14	11	101	25	<1	197
	2	25,26	14	11	104	24	<1	188
	3	25,44	14	12	114	26	<1	202
	4	25,00	14	11	107	25	<1	191
Argile I	1	25,20	14	11	110	25	<1	195
	2	25,16	13	10	110	24	<1	181
	3	25,18	14	11	110	26	<1	194
	4	25,25	14	12	110	27	<1	193
Argile A	1	25,59	14	12	111	26	<1	199
	2	25,52	14	11	108	25	<1	191
	3	25,65	14	11	109	25	<1	195
	4	25,50	13	11	101	26	<1	195

Les résultats montrent clairement l'absence d'adsorption significative du cadmium et des métaux sur les argiles naturelles, Montmorillonite (M), Illite (I) et Attapulgite (A), et ce même dans les conditions de ratio massique (argile/ACP) plus élevé, soit 4 %. La variation des teneurs en métaux dans l'ACP traité est estimée non significative considérant les 5% de l'incertitude relative qui est due à l'analyse chimique d'ACP par la méthode par ICP-AES.

Les seules exceptions ont été observées pour le plomb (Pb) qui, a montré une élimination totale peu importe le type et la quantité d'argile testée, ainsi que le chrome et l'arsenic qui ont montré une légère d'adsorption d'environ 20%, correspondant respectivement à des capacités d'adsorption de 2,5 mg/g et 0,2 mg/g, ce qui pourrait être dû à leurs multiples états d'oxydation.

Pour le zinc, une faible d'adsorption de 9% maximum a été enregistrée correspondant à une capacité d'adsorption de 0,9 mg/g. De plus, il n'y avait pas de différence notable à considérer entre les argiles en terme d'efficacité d'adsorption. La figure 84 présente la capacité d'adsorption du cadmium et des autres métaux sur les argiles naturelles testées.

En conclusion, à l'exception du Plomb, les argiles naturelles Montmorillonite, Illite et Attapulgite n'adsorbent pas efficacement le cadmium et les autres métaux dans l'ACP industriel à 80°C. En effet, le milieu ACP industriel induit une forte protonation des argiles naturelles en raison de la forte acidité (pH<0, H₃PO₄ 4,4M), de la faible mobilité des cations en conséquence du faible coefficient d'activité, et de la température élevée qui contraint la cinétique d'adsorption due à l'exothermicité. Ainsi, il a été montré expérimentalement une adsorption inefficace du cadmium et des autres métaux, même pour la Montmorillonite qui a une capacité d'échange de cations plus élevée.

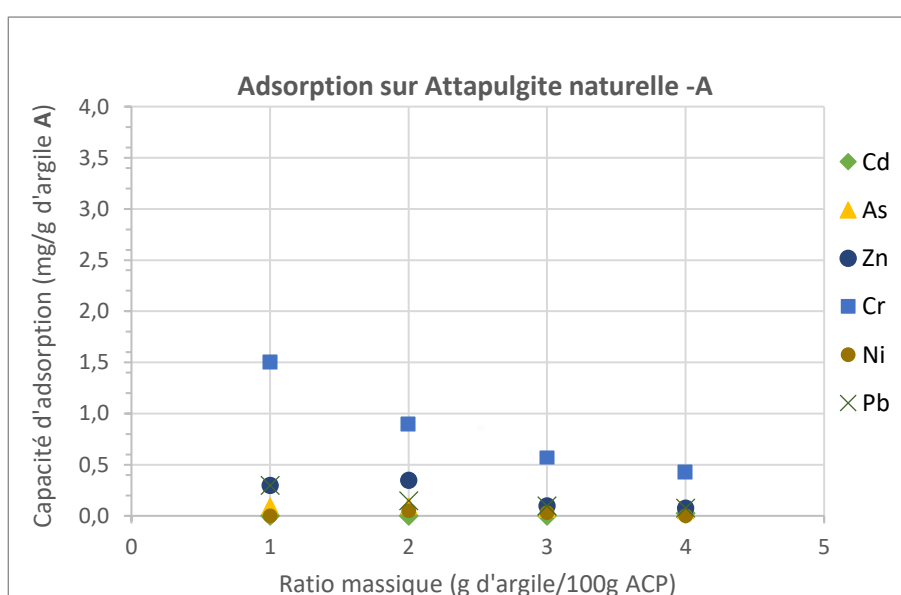
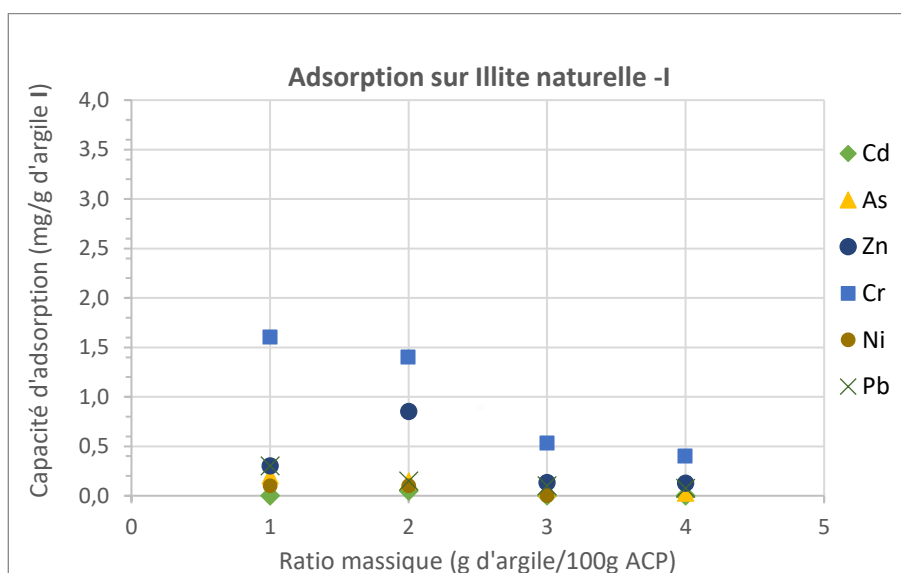
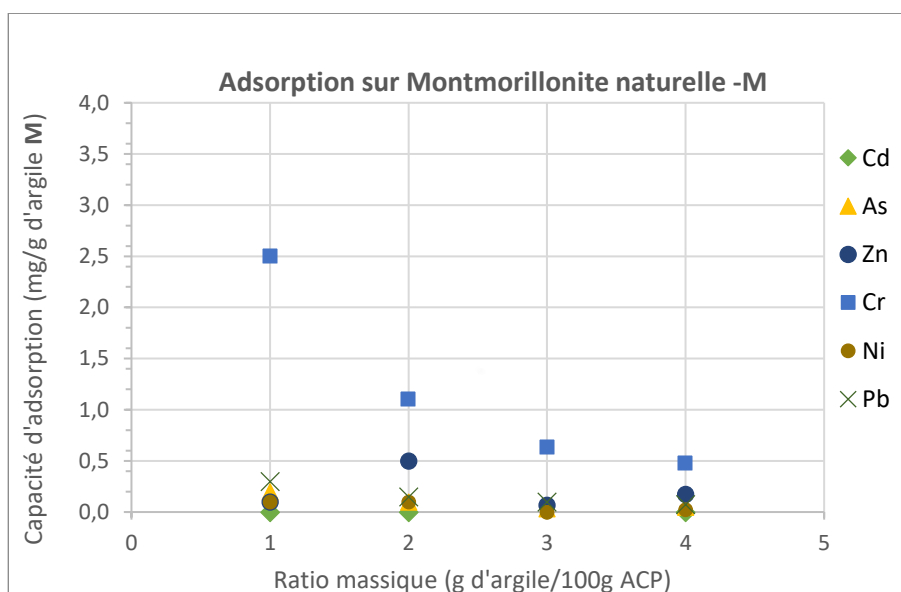


Figure 84 : Adsorption du cadmium et des autres métaux de l'ACP sur les argiles naturelles M, I et A.

III.3.2. Adsorption sur les argiles activées

Dans l'objectif d'améliorer l'adsorption du cadmium et des autres métaux sur les argiles M, I et A, nous avons procédé à une activation chimique des argiles en augmentant le pH du milieu. Bien entendu, plus nous augmentons le pH plus le cadmium et les autres métaux seraient adsorbés. Cependant, un pH de 1 étant un seuil à ne pas dépasser considérant l'usage ultérieur de l'ACP25, en l'occurrence la concentration en ACP52, la fabrication de l'ACP purifié et les engrais. En effet à un pH supérieur à 1, les ions dihydrogénophosphates (H_2PO_4^-) forment du phosphate monocalcique et monosodique ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$) solubles qui précipitent par supersaturation lors de l'étape de concentration de l'ACP.

De ce fait, l'augmentation du pH de l'ACP25 a visé un pH seuil de 1 au départ d'un pH négatif (ACP25 à 4,4M H_3PO_4). Le conditionnement de l'ACP25 a eu lieu par utilisation d'une solution NaOH 5M. Ce choix étant pour ne pas avoir une précipitation des sels sodiques, vu qu'ils sont des sels solubles en milieu phosphorique. Le tableau 42 donne les résultats des essais de décadmiation d'ACP25 par adsorption sur les argiles M, I et A activées chimiquement.

Tableau 42: Résultats des essais de décadmiation d'ACP par adsorption sur les argiles activées chimiquement.

Composition chimique		P_2O_5 %	Cd ppm	As ppm	Cr ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
ACP industriel initial		24,50	14	13	126	26	4	198
Ratio massique (g d'argile/100g ACP)								
Argile M (pH d'ACP = 1)	1	25,20	14	11	105	24	<1	175
	2	25,17	14	11	106	24	<1	177
	3	25,15	14	10	104	24	<1	173
	4	25,10	13	9	103	24	<1	171
Argile I (pH d'ACP = 1)	1	25,00	14	8	97	23	<1	161
	2	25,50	15	8	98	24	<1	168
	3	25,13	14	8	97	24	<1	165
	4	25,55	15	8	98	25	<1	170
Argile A (pH d'ACP = 1)	1	25,33	15	9	106	26	<1	181
	2	25,24	15	8	102	25	<1	174
	3	25,20	15	7	101	25	<1	173
	4	25,28	15	9	101	25	<1	174

Comparé aux argiles naturelles, les argiles activées chimiquement ont montré une amélioration de l'efficacité d'adsorption de l'arsenic et du zinc à 46% et 19%, soit des capacités d'adsorption respectives de 0,2 mg/g et 3,7 mg/g. L'adsorption du plomb reste totale, celle du chrome est maintenue aux environ 20% alors que celle du cadmium et du nickel est restée non significative.

La figure 85 présente la capacité d'adsorption du cadmium et des autres métaux sur les argiles activées M, I et A.

Le tableau 43 récapitule les résultats d'adsorption sur les argiles naturelles et activées pour l'élimination du cadmium et des autres métaux de l'ACP25.

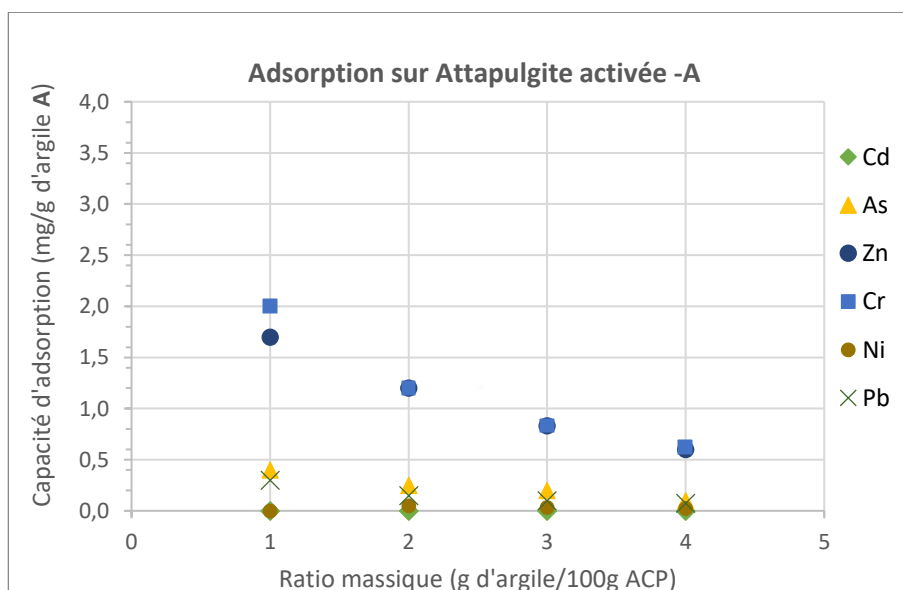
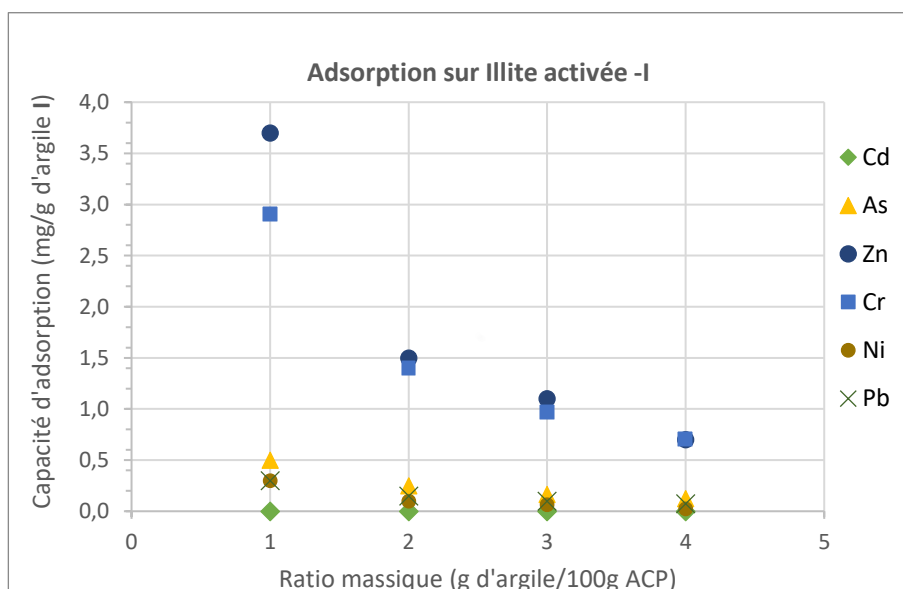
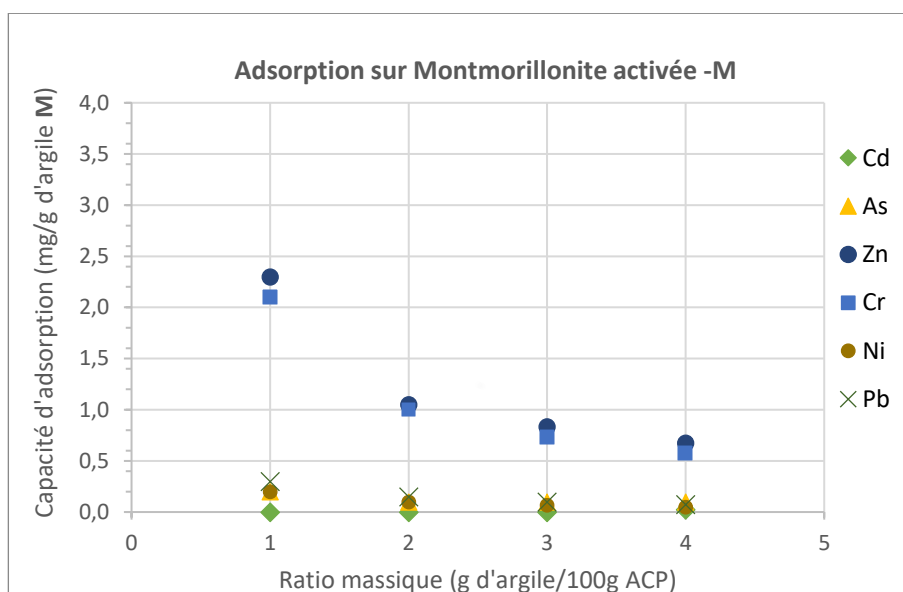


Figure 85: Adsorption du cadmium et d'autres cations métalliques de l'ACP sur les argiles activées M, I et A.

Tableau 43: Synthèse des résultats d'adsorption du Cd et d'autres cations métalliques sur les argiles M, I et A.

		Cd	As	Cr	Ni	Pb	Zn
Adsorption sur Argiles naturelles M, I et A	Rendement d'adsorption (%)	<5	20	20	<5	100	9
	Capacité d'adsorption (mg/g)	ND	0,2	2,5	ND	0,3	0,9
Adsorption sur Argiles activées M, I et A (pH d'ACP = 1)	Rendement d'adsorption (%)	<5	46	23	<5	100	19
	Capacité d'adsorption (mg/g)	ND	1,6	2,9	ND	0,3	3,7

III.3.3. Adsorption sur le charbon actif

Les résultats des essais de décadmiation par adsorption sur le charbon actif selon les trois modes d'adsorption dynamique en phase liquide précités, stipulent tous une absence d'élimination du cadmium ainsi que celle des autres cations métaux de l'ACP industriel.

D'après le tableau 44, la comparaison des teneurs spécifiques du cadmium et des autres métaux de l'ACP25, ne montre pas de variation par rapport à l'ACP25 initial, la fluctuation remarquée n'est pas significative et rentre dans l'incertitude de la méthode d'analyse par ICP-AES spécifiquement à chaque élément.

Tableau 44: Résultats des essais de décadmiation d'ACP par adsorption sur le charbon actif.

Composition chimique		P ₂ O ₅ %	Cd ppm	As ppm	Cr ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm	Cu ppm
ACP industriel initial		24,50	14	18	94	20	1	187	26
Modes d'adsorption dynamique	Charbon actif granulé + ACP (une seule colonne)	24,48	14	18	97	21	1	190	24
	Charbon actif broyé + ACP (une seule colonne)	24,50	15	19	93	19	1	188	25
	Charbon actif granulé + ACP (3 petites colonnes)	24,51	14	19	97	21	1	190	26

Les résultats montrent que dans les conditions d'ACP25 industriel à savoir, 25 % P_2O_5 , pH négatif et 80°C, l'adsorption du cadmium et des autres métaux sur le charbon actif imprégné au soufre (SAC) n'a pas eu lieu malgré sa grande surface spécifique (528 m²/g) et son taux d'imprégnation au soufre (10% m/m) qui, est censée activer la chimisorption du cadmium et des autres métaux comme l'arsenic, le cuivre et le zinc en formant des liaisons covalentes en raison de leur affinité chimique avec le soufre.

En effet, le pH et la température de la solution contenant du cadmium et les autres métaux, ainsi que la nature du soufre imprégné, sont déterminants pour une adsorption efficace. Par exemple, des études ont montré une capacité d'adsorption de 9,50 mgCd/g à partir d'une solution de nitrate de cadmium à pH de 7 et à température ambiante, en utilisant du charbon actif granulaire (CA) disponible dans le commerce, fonctionnalisé de manière covalente avec trois ligands organiques soufrés, le thiodiglycol, la thiourée et la cystéine (Fronczak et al., 2019).

Egalement, au contraire des argiles, le charbon actif n'a pas de capacité d'échange cationique, l'adsorption physique est principalement régie par les forces de Van Der Waals, qui dérivent de la forte porosité du charbon actif. Cependant, dans le cas de l'ACP industriel à 80°C, la protonation du milieu, ainsi que les interactions métal-ions qui se produisent, sont très importantes et dépassent largement les faibles forces électrostatiques de Van Der Waals nécessaires à l'adsorption physique, ce qui réduit la disponibilité du cadmium et des autres métaux à l'adsorption physique sur le charbon actif imprégné au soufre (SAC).

En ce qui concerne la chimisorption sur le charbon actif, les résultats ont montré que le soufre imprégné sur charbon actif est inactif vis-à-vis des cations potentiellement absorbables, tels que l'arsenic, le cuivre et le zinc. Ainsi, des recherches sur la structure du carbone «Norit RBHG3» ont montré que le soufre se présente sous une forme minérale inactive, telle qu'une liaison covalente avec le carbone dans la structure minérale du charbon actif.

III.4. Conclusion

L'élimination du cadmium de l'ACP industriel par adsorption sur des argiles naturelles et activées, à savoir la Montmorillonite (M), l'Illite (I) et l'Attapulgite (A), ainsi que du charbon actif imprégné de soufre ont été conduits sur l'ACP industriel à 25% P_2O_5 et 80°C.

Le comportement de solubilité des argiles dans l'ACP a montré que les argiles Illite (I) et Attapulgite (A) sont les plus insolubles et donc les plus stables en raison de leur forte teneur en quartz, qui est insoluble en milieu phosphorique. En revanche, la Montmorillonite est plus soluble, avec une solubilité moyenne de 45,94 %.

Les argiles naturelles ont montré une adsorption totale du plomb, et une légère adsorption de 20 % pour le chrome et l'arsenic, correspondant à des capacités d'adsorption respectives de 2,5 mg/g et 0,2 mg/g, ce qui pourrait être dû à leurs multiples états d'oxydation. Pour le cadmium, le nickel et le zinc, l'adsorption était non significative.

L'activation chimique des argiles naturelles au pH de 1 a augmenté leur efficacité d'adsorption à 46% et 19% spécifiquement à l'arsenic et au zinc, soit des capacités d'adsorption respectives de 0,2 mg/g et 3,7 mg/g. L'adsorption du plomb a été maintenue totale, celle du chrome est restée inchangée aux environs de 20% alors que celle du cadmium et du nickel est restée non significative.

Dans le cas du charbon actif imprégné au soufre, aucune adsorption n'a été identifiée malgré sa grande surface spécifique (528 m²/g) et son taux d'imprégnation au soufre (10% m/m). Ce qui signifie l'absence de chimisorption du cadmium et des autres métaux comme l'arsenic, le cuivre et le zinc malgré leur affinité chimique avec le soufre. En effet, des recherches sur la structure du carbone utilisé ont montré que le soufre se présente sous une forme minérale inactive, telle qu'une liaison covalente avec le carbone dans la structure minérale du charbon actif.

Chapitre IV :

PROCEDE DE PRECIPITATION CHIMIQUE DU CADMIUM PAR DES SULFURES MINERAUX

IV.1. Introduction

La précipitation chimique du cadmium à partir de l'ACP industriel, consiste à le précipiter dans des conditions thermodynamiques bien appropriées.

En milieu acide phosphorique industriel, la faible taille des particules d'un précipité de cadmium donné pourrait poser des problèmes lors de la séparation des phases solide et liquide, par décantation ou par filtration. Ainsi, l'idée d'implémentation d'une solution de précipitation chimique au stade de la réaction de fabrication industrielle d'ACP serait approprié du point de vue intégration industrielle, dans le sens où la filtration de la bouillie de phosphogypse profitera pour la séparation parallèle des précipités de métaux. Cependant, le challenge serait l'impact que cela pourrait induire sur le procédé de fabrication d'ACP, ainsi que sur la qualité d'ACP produit en considération des spécifications des qualités marchandes d'ACP et d'engrais.

En effet, l'ajout d'un réactif précipitant et les conditions requises pour la précipitation ont une influence sur le pH, le taux solide, le dégagement éventuel de gaz et la température, ce qui pourrait mener à une dérive par rapport la marche normale du procédé de fabrication d'ACP, et peut être dans certains un cas problématique et limitant. Ainsi, l'objectif de ce chapitre serait d'examiner les voies potentielles de précipitation du cadmium dans les conditions industrielles de l'ACP25, susceptibles de s'appliquer industriellement sans nuire à la marche de fabrication d'ACP.

IV.2. La précipitation chimique du cadmium

Le cadmium peut être éliminé par précipitation à l'aide d'ions hydroxydes, carbonates ou sulfures. Dans les milieux concentrés tels que l'acide phosphorique industriel, les constantes de solubilité pourraient être plus faibles en raison de la faible activité ionique, ce qui peut entraîner une modification du pH optimal pour la précipitation. Cependant, il y a un manque d'informations sur les constantes d'équilibre pour les mélanges de métaux, ce qui rend difficile de déterminer les espèces formées et le pH optimal pour minimiser la solubilité des hydroxydes métalliques.

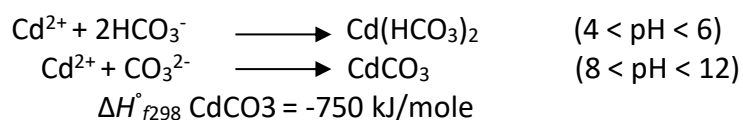
IV.2.1. Influence du milieu

La formation de sels complexes peut entraver la précipitation des hydroxydes métalliques. Le pH nécessaire à la précipitation dépend du métal en question, et généralement, un pH compris entre 6,5 et 10,5 est considéré comme approprié pour éliminer la plupart des ions métalliques en tenant compte des valeurs minimales requises pour l'élimination de la majorité des métaux (Laforest et al., 2000). Il convient de noter que le pH optimal de précipitation pour un métal seul peut différer de celui d'une solution contenant plusieurs métaux (Lorthiois et al., 1990).

La coexistence de plusieurs métaux nécessiterait des précipitations sélectives. En effet, il semble que l'association de différents métaux modifie les intervalles de précipitation de chaque métal vers des valeurs plus basses. Par exemple, l'aluminium peut théoriquement précipiter à un pH de 5, mais en présence de nickel, ce pH augmente à 8 (Lorthiois et al., 1990). A ce propos, le pH est un critère sensible et déterminant à prendre en considération. Au fait, comme montré par les courbes de Schlegel (Figure 110 en Annexe 4), plus nous augmentons le pH plus nous tendons à précipiter les métaux. Un pH de 8 serait un minimum pour commencer à précipiter le cadmium sous forme d'hydroxyde ou de carbonate, qui amènera simultanément une précipitation partielle du chrome, du zinc, du cuivre et du nickel. Une précipitation totale serait aux environs de pH égale à 11. A l'évidence, de telles valeurs de pH sont incompatibles et impraticables pour le procédé de fabrication d'ACP.

IV.2.2. Nature du précipitant

Les effluents industriels sont souvent traités à l'aide de réactifs tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH), la chaux éteinte (Ca(OH)_2) et la soude (NaCO_3) pour provoquer la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes et de carbonates métalliques. Bien que la chaux soit moins chère, elle a une action similaire à celle de la soude. Cependant, les précipités formés avec la chaux sont plus compacts et donc plus facilement récupérables. Néanmoins, l'utilisation de la chaux peut entraîner des problèmes de colmatage dans les installations industrielles, ce qui incite certains industriels à préférer la soude comme réactif. Pareil à la voie précipitation par les hydroxydes, la précipitation des métaux par les carbonates dont l'utilisation de la soude (NaCO_3) étant la référence industriellement, nécessite un pH de 8 pour commencer à précipiter le cadmium sous forme de carbonate de cadmium. La réaction de précipitation dans ce cas est :



La figure 86 donne le diagramme de prédominance des carbonates.

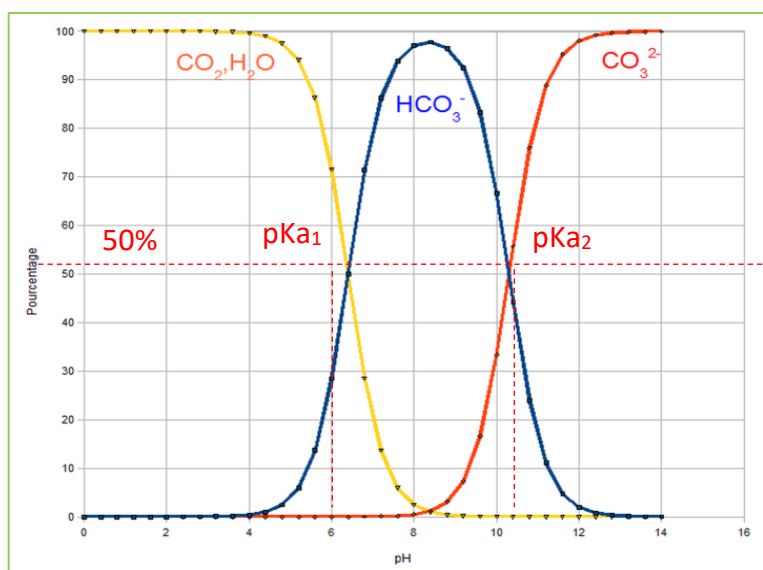
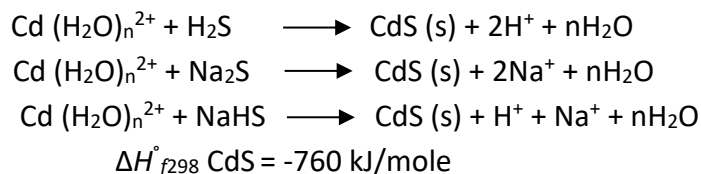


Figure 86: Diagramme de prédominance des carbonates.

La précipitation des métaux par les sulfures minéraux tels que Na_2S et NaHS est également une voie pratiquée industriellement. En effet, les sulfures minéraux sont connus pour leur forte solubilité et pour leur pouvoir précipitant vis-à-vis de la plupart des éléments métalliques dont le cadmium, et ce sous forme de sulfures métalliques. Ci-après les réactions chimiques de précipitation du cadmium par les sulfures minéraux :



Les variables les plus importantes dans le taux de précipitation du sulfure de cadmium sont le pH initial et la température. Néanmoins, la solubilité du sulfure de cadmium CdS augmente en fonction de l'acidité du milieu. Dans le cas de l'ACP industriel, la solubilité du CdS augmente en fonction de la teneur en P_2O_5 du fait que le niveau d'acidité croît avec la concentration d'ACP. Le CdS devient complètement soluble quand la teneur en P_2O_5 dépasse 20%. La figure 87 présente le diagramme de prédominance.

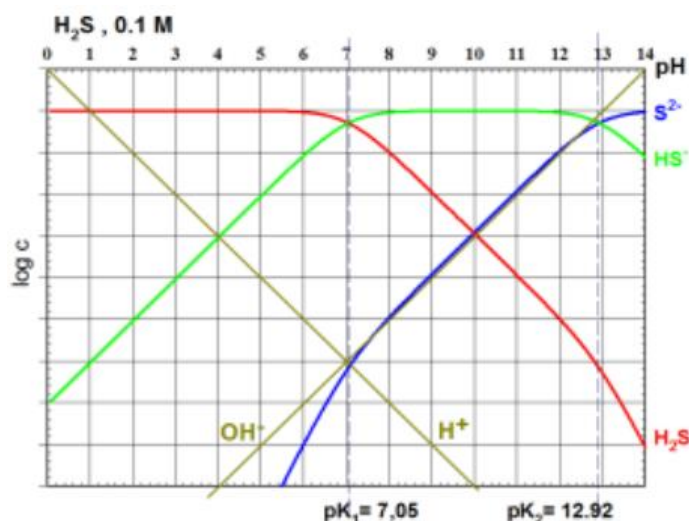


Figure 86: Diagramme de prédominance de H_2S .

IV.3. Méthodologie

IV.3.1. Choix de la solution de précipitation du cadmium

Industriellement, une valeur de pH de 1 étant un seuil à ne pas dépasser. Au fait, quand le pH d'ACP est supérieur à 1, les ions dihydrogénophosphates H_2PO_4^- , présents dans le milieu, forment davantage de phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ soluble, qui va devoir précipiter par sursaturation lors de l'étape de concentration en passant de l'ACP25 à l'ACP52, ce qui constitue des pertes significatives en P_2O_5 , une génération de boues, sans compter l'impact en aval sur le procédé de fabrication des engrais.

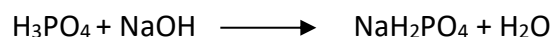
Ainsi, la précipitation du cadmium en milieu phosphorique à pH élevé en utilisant les hydroxydes et les carbonates n'est pas envisageable. A ce propos, une option alternative, serait d'étudier la voie de précipitation du cadmium par les sulfures minéraux en milieu ACP industriel conditionné à pH de 1,

Au fait, les sulfures minéraux sont extrêmement peu solubles et permettent de précipiter le cadmium et les métaux faiblement complexés et dans une zone étroite de pH bas ($\text{pH} < 2$). La source de sulfure étant le sulfure de sodium Na_2S ou l'hydrogénosulfure de sodium NaHS , donnant des sulfures colloïdaux facilement filtrables en combinaison à la filtration du phosphogypse. La principale contrainte pour cette voie, réside dans le fait que le H_2S est un acide faible avec une faible solubilité et une pression de vapeur plus élevée sous des milieux d'ACP. Ainsi, travailler sous une pression plus élevée ou un pH légèrement élevé est nécessaire pour augmenter la solubilité de H_2S , ce qui augmentera en conséquence la précipitation du CdS et réduira les émissions de H_2S de l'ACP.

IV.3.2. Sélection des réactifs de conditionnement

IV.3.2.1. Hydroxyde de sodium NaOH

L'hydroxyde de sodium est couramment utilisé industriellement pour le contrôle d'un milieu alcalin, la régulation d'acidité dans un procédé, le lavage des gaz acides, le lavage de H_2S et le traitement d'effluents industriels, Il s'agit d'une base forte capable de réagir avec les acides forts et faibles pour donner des sels de sodium et d'eau. En réaction avec l'acide phosphorique industriel, il se produit la formation du phosphate monosodique, selon la réaction suivante :



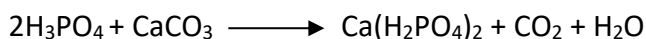
La tableau 45 donne les propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monosodique.

Tableau 45: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monosodique.

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
	(Seidell & Linke, 1940) (Rabinovich & Havin, 1971) (Binnewies & Milke, 2002)
Masse molaire, g/mol	119,9
Solubilité dans l'eau à 25°C, g/100g	59,9
Densité, g/cm ³	2,53
Point de décomposition, °C	160
$\Delta H^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-1544,90
S°_{298} , J/(mol·K)	127,57
$\Delta G^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-1394,24
$C^\circ_{p,298}$, J/(mol·K)	116,94

IV.3.2.2. Carbonate de calcium CaCO_3

Le carbonate de calcium peut se transformer en bicarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ en milieu acide, ce qui le rend très soluble dans l'eau. Dans la nature, cette transformation se produit à partir du gaz carbonique CO_2 dissous dans l'eau H_2O , en fonction de la pression partielle de CO_2 et de la température, pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 . Le carbonate de calcium est une base faible qui peut réagir avec des acides forts pour produire des sels de calcium, de l'eau et du dioxyde de carbone. En présence d'acide phosphorique industriel, il réagit pour former du phosphate monocalcique et du dioxyde de carbone, selon la réaction suivante :



La tableau 46 donne les propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monocalcique.

Tableau 46: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monocalcique.

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
	(Seidell & Linke, 1940) (Rabinovich & Havin, 1971) (Binnewies & Milke, 2002)
Masse molaire, g/mol	234,1
Solubilité dans l'eau à 25°C, g/100g	1,0
Densité, g/cm ³	2,93
Point de décomposition, °C	200
$\Delta H^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-3114,57
S°_{298} , J/(mol·K)	189,54
$\Delta G^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-2811,81
$C^\circ_{p,298}$, J/(mol·K)	258,82

IV.3.2.3. Carbonate de sodium Na_2CO_3

Le carbonate de sodium est une base faible et son couple acide-base hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a une constante d'acidité de 11,9. Il réagit avec la plupart des acides pour produire du dioxyde de carbone et peut également précipiter par échange d'ions avec différents sels métalliques solubles. En réagissant avec l'acide phosphorique industriel, il se forme du phosphate monosodique et du dioxyde de carbone :



IV.3.2.4. Carbonate de potassium K_2CO_3

Le carbonate de potassium est très soluble dans l'eau et donne des solutions basiques. En réaction avec l'acide phosphorique industriel, il se produit la formation du phosphate monopotassique et du dioxyde de carbone, selon la réaction suivante :



Le tableau 47 donne les propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monopotassique.

Tableau 47: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monopotassique.

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
	(Seidell & Linke, 1940) (Rabinovich & Havin, 1971) (Binnewies & Milke, 2002)
Masse molaire, g/mol	136,1
Densité, g/cm ³	2,34
Point de fusion, °C	252,6
Solubilité dans l'eau à 25°C, g/100g	25,1
$\Delta H^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-1568,60
S°_{298} , J/(mol·K)	134,85
$\Delta G^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-1415,90
$C^\circ_{p,298}$, J/(mol·K)	116,60

IV.3.2.5. Carbonate de baryum BaCO₃

On peut observer la réaction du carbonate de baryum avec les acides, tels que l'acide chlorhydrique HCl, pour donner des sels comme le chlorure de baryum. En présence de l'acide phosphorique industriel, cette substance réagit pour donner du dioxyde de carbone et le sel de potassium correspondant, comme le montre l'équation de réaction suivante :



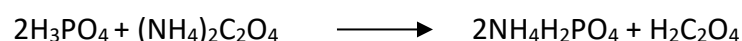
Le tableau 48 donne les propriétés physicochimiques du dihydrogénophosphate de potassium.

Tableau 48: Propriétés physicochimiques du dihydrogénophosphate de baryum.

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
	(Seidell & Linke, 1940)
Masse molaire, g/mol	331,30
Solubilité dans l'eau à 25°C, g/100g	Insoluble

IV.3.2.6. Oxalate d'ammonium C₂H₈N₂O₄

L'oxalate d'ammonium est un composé chimique connu sous le nom de sel de diammonium de l'acide oxalique, de formule chimique (NH₄)₂C₂O₄. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline incolore et inodore qui se dissout en solution pour former des ions ammonium NH₄⁺ et des ions oxalate C₂O₄²⁻. Si on le fait réagir avec de l'acide phosphorique industriel, il se produit la formation de phosphate monoammonique et d'acide oxalique, selon la réaction suivante :



Le tableau 49 donne les propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monoammonique.

Tableau 49: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques du phosphate monoammonique.

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
	(Seidell & Linke, 1940)
	(Rabinovich & Havin, 1971)
	(Binnewies & Milke, 2002)
Masse molaire, g/mol	115,03
Densité, g/cm ³	1,8
Point de fusion, °C	190
Point de décomposition, °C	250
Solubilité dans l'eau à 25°C, g/100g	39,5
$\Delta H^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-1446,00
S°_{298} , J/(mol·K)	152,00
$\Delta G^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-1211,00
$C^\circ_{p,298}$, J/(mol·K)	142,00

IV.3.3. Sélection du réactif de précipitation NaHS

L'hydrogénosulfure de sodium NaHS, est une substance ionique inorganique composée d'ions Na⁺ et d'ions HS⁻, qui est la base conjuguée de l'acide sulfure d'hydrogène H₂S, qui est un acide faible (pKa₁ H₂S/HS = 7,2 et pKa₂ HS/S²⁻ = 12,9).

À l'état sec et dépourvu d'eau, NaHS est un composé incolore ayant une odeur caractéristique de sulfure d'hydrogène (H₂S). Cependant, il se présente sous forme de poudre granulaire, cristalline, blanche, qui absorbe facilement l'humidité de l'air, ce qui lui donne une apparence hygroscopique. Sa solubilité est élevée dans l'eau mais faible dans l'éthanol. Lorsqu'il est dissous dans un acide, NaHS réagit vigoureusement en produisant du sulfure d'hydrogène (H₂S). Le point de fusion du NaHS anhydre est relativement bas à 350°C. Le trihydrate perd ses molécules d'eau cristalline à 22°C, tandis que le dihydrate les perd à environ 55°C. La fusion du NaHS donne lieu à un liquide noir.

NaHS a des utilisations dans les synthèses organiques et inorganiques, souvent sous forme de solution aqueuse mais parfois sous forme solide. Les solutions d'hydrogénosulfure sont sujettes à l'oxydation par l'air, qui entraîne leur conversion en polysulfures, ce qui se manifeste par l'apparition d'une couleur jaune. En laboratoire, la synthèse de NaHS anhydre est généralement réalisée par une réaction acido-basique entre le méthylate de sodium, NaOMe, et le sulfure d'hydrogène :



L'utilisation de l'éthanolate de sodium peut également être une alternative au méthylate. Dans le cadre de l'industrie, le NaOH est souvent utilisé comme base. La quantité de NaHS présente peut-être mesurée par titrage iodométrique, qui utilise la capacité du HS⁻ à réduire I₂. Le tableau 50 donne les propriétés physicochimiques et thermodynamiques du l'hydrogénosulfure de sodium NaHS.

Tableau 50: Propriétés physicochimiques et thermodynamiques de l'hydrogénosulfure de sodium.

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
	(Seidell & Linke, 1940) (Rabinovich & Havin, 1971) (Binnewies & Milke, 2002)
Masse molaire, g/mol	56,06
Densité, g/cm ³	1,8
Point de fusion, °C	350
Point de décomposition, °C	250
Solubilité dans l'eau à 25°C, g/100g	72,4
$\Delta H^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-257,91
$\Delta G^\circ_{f,298}$, kJ/mol	-213

IV.3.4. Protocole expérimental

IV.3.4.1. Matériels et appareillages

La première étape de la décadmiation d'ACP25 industriel par précipitation chimique, étant le conditionnement par augmentation du pH à 1 en utilisant les bases chimiques décrites plus haut, s'agissant de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de calcium, du carbonate de sodium, du carbonate de potassium, du carbonate de baryum et de l'oxalate d'ammonium, dont les spécifications sont données dans le tableau 51.

Tableau 51: Spécifications des bases utilisées pour la neutralisation d'ACP.

Base chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Hydroxyde de sodium NaOH	40,00	98	Panreac
Carbonate de calcium CaCO ₃	100,09	98,5 à 100	Panreac
Carbonate de sodium Na ₂ CO ₃	105,99	99 à 100	Prolabo
Carbonate de potassium K ₂ CO ₃	138,21	99 à 100	Prolabo
Carbonate de baryum BaCO ₃	197,35	99	Merck
Oxalate d'ammonium C ₂ H ₈ N ₂ O ₄	142,11	99,8	Prolabo

Le tableau 52 donne la composition chimique de l'ACP25 industriel utilisé pour les essais :

Tableau 52: Composition chimique de l'ACP industriel utilisé
(Densité = 1243 ; 4,4 M H_3PO_4).

Composition	Teneur
P_2O_5	24,91%
SO_3	2,00%
F	0,75%
CaO	0,28%
Al_2O_3	0,11%
Fe_2O_3	0,20%
MgO	0,61%
K_2O	0,03%
Na_2O	0,10%
Cd	14 ppm
pH	<0

Les analyses chimiques du P_2O_5 et du cadmium de l'ACP25 ont été effectués selon des méthodes accréditées. L'analyse chimique du P_2O_5 dans l'ACP25 a été effectuée par colorimétrie en flux continu avec une incertitude relative de 0,70% et une limite de détection de 1,0% P_2O_5 . Pour le cas du cadmium, l'analyse chimique s'est faite par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry), Marque Thermo Jarell Ash, type Iris Radial, avec une incertitude relative de 5% et une limite de détection 1 ppm. Les dosages du cadmium ont été réalisés en trois (3) répliques sur trois (3) longueurs d'onde différentes, les résultats présentés sont la moyenne des neuf (9) mesures réalisées. L'écart entre les neuf (9) mesures pour tous les dosages réalisés est inférieur à 5 % de la moyenne calculée. Les mesures sont effectuées après dilution des prélèvements et étalonnage. Ci-après, l'appareillage laboratoire utilisé :

- ✓ Matériels courant de laboratoire ;
- ✓ Balances analytiques de précision au 1/10 de mg ;
- ✓ Plaques chauffantes ;
- ✓ Agitateurs magnétiques chauffants ;
- ✓ Béchers de 250 ml munis de couvercle pour empêcher l'évaporation ;
- ✓ Papiers filtres de petit format ;
- ✓ Entonnoirs filtrants ;
- ✓ Creusets filtrants en verre fritté (capacité 50 ml, porosité 4, diamètre des pores 11-16 μm , diamètre du creuset 40 mm) ;
- ✓ Dessiccateur infrarouge ;
- ✓ Büchner de filtration ;
- ✓ Pompe à vide (pression absolue limite 1,5 mbar et débit maximal 14,5 m^3/h) ;
- ✓ Etuve réglée à 105°C.

IV.3.4.2. Conditionnement du pH de l'ACP industriel

Six (06) prises d'essais de 250 g d'ACP25 industriel ont été préparées dans des béchers de 250 ml, et à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant, elles ont été portées à 80°C avec un couvercle pour empêcher l'évaporation (Figure 88). La masse requise de chaque base chimique utilisée pour conditionner le pH a été ajoutée aux solutions d'ACP tout en maintenant la température à 80°C. Après la fin de réaction, environ 5 minutes, ces mélanges ont été filtrés en utilisant une fiole, un entonnoir et un papier filtre.

Les filtrats ont été récupérés pour l'analyse ICP-AES, l'analyse du P_2O_5 et pour la mesure du pH. Le solide est lavé par l'eau distillée et l'acétone, ensuite on mesure son humidité à l'aide de dessiccateur infrarouge.

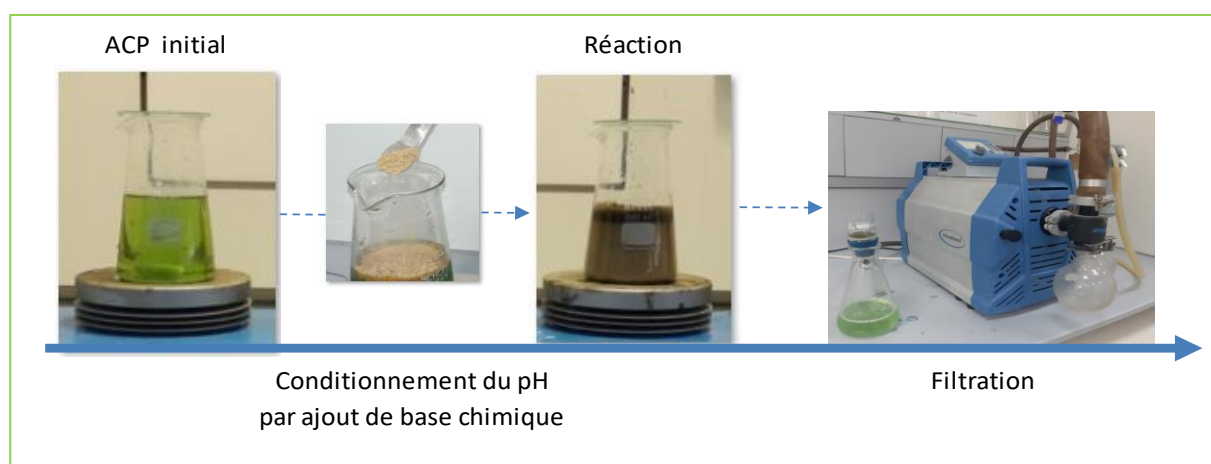


Figure 88 : Montage expérimental des essais de conditionnement d'ACP.

IV.3.4.3. Précipitation du cadmium par NaHS dans l'ACP industriel conditionné

Six (06) prises d'essais de 250 g d'ACP25 industriel ont été préparées dans des béchers de 250 ml, et à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant, elles ont été portées à 80°C avec un couvercle pour empêcher l'évaporation (Figure 89). Conjointement, les masses requises de chaque base chimique utilisée pour conditionner le pH à 1, et celle du réactif précipitant NaHS à 70% m/m, ont été ajoutées aux solutions d'ACP tout en maintenant la température à 80°C.

Après la fin de réaction, environ 4 heures en similitude au temps de séjour industriel de fabrication d'ACP, ces mélanges ont été filtrés en utilisant une fiole, un entonnoir et un papier filtre. Les filtrats ont été récupérés pour l'analyse ICP-AES, l'analyse du P_2O_5 et pour la mesure du pH. Le solide est lavé par l'eau distillée et l'acétone, ensuite on mesure son humidité à l'aide de dessiccateur infrarouge.

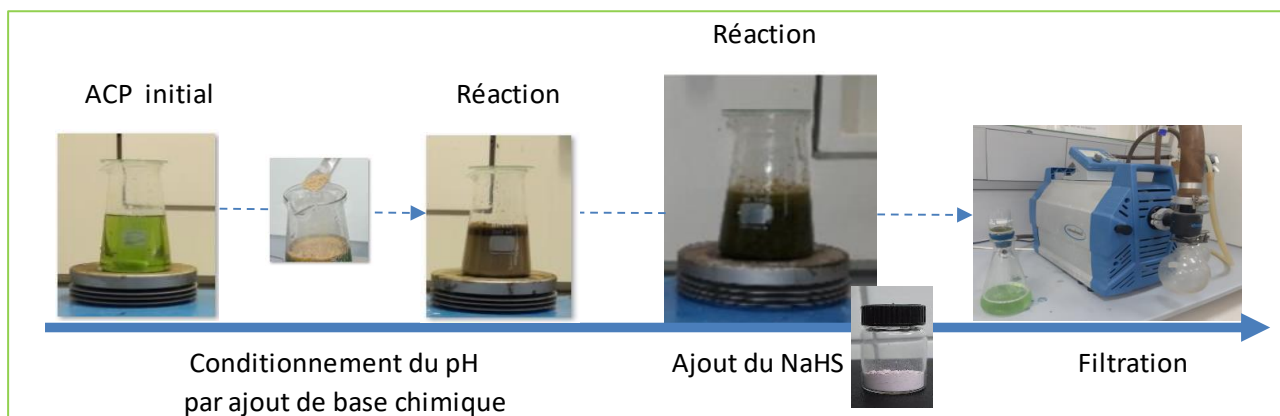
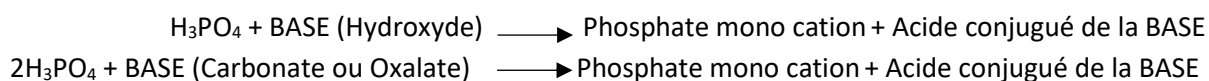


Figure 87 : Montage expérimental des essais précipitation du cadmium par NaHS dans l'ACP conditionné.

IV.4. Résultats expérimentaux et interprétations

VI.4.1. Conditionnement du pH de l'ACP industriel

Les réactions de conditionnement de l'ACP décrites plus haut, se simplifient comme suit :



En considérant le diagramme de prédominance de H_3PO_4 (Figure 90), l'ajout stœchiométrique de la base chimique spécifiquement à la première acidité de H_3PO_4 , induit une transformation totale de H_3PO_4 en phosphate mono cation (H_2PO_4^-) et amène le pH aux environs 5, ce qui est loin du pH cible de 1.

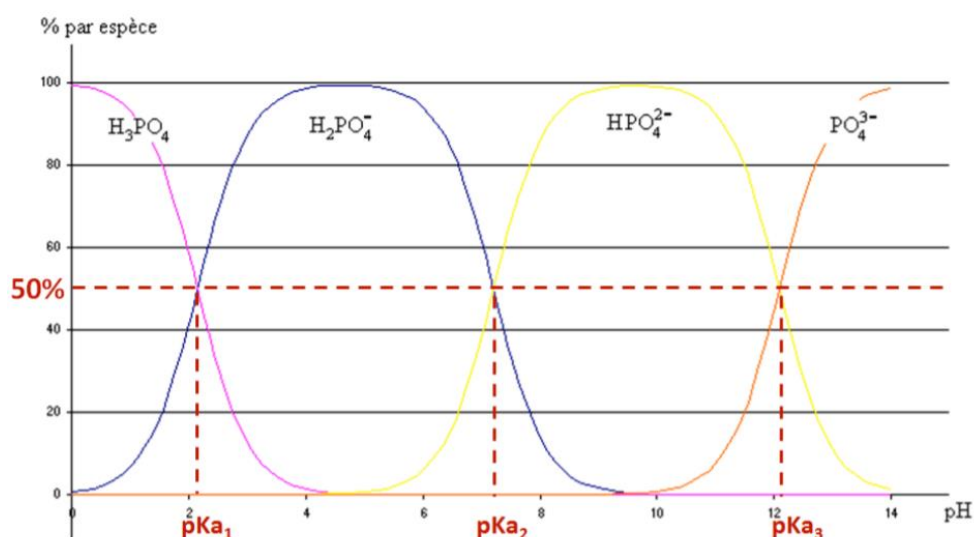


Figure 88 : Diagramme de prédominance de H_3PO_4 .

Ainsi, le conditionnement du pH de l'ACP s'est fait expérimentalement par ajout graduel de la base chimique en mesurant progressivement le pH. Le tableau 53 donne les quantités expérimentales mises en œuvre ainsi que les résultats aboutis :

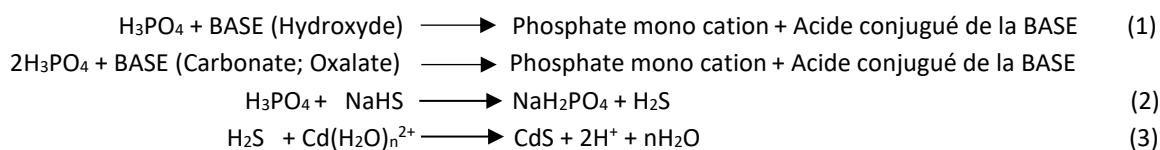
Tableau 53: Résultats des essais de conditionnement à pH 1 de l'ACP.

Désignation	Quantité de base ajoutée	pH mesuré	Cd (ppm)	% P ₂ O ₅
ACP initial (250g)		<0	14	24,91
ACP + NaOH	12,3 g	0,99	15	25,07
ACP + CaCO ₃	15,7 g	0,92	13	24,74
ACP + Na ₂ CO ₃	16 g	1,12	14	25,00
ACP + K ₂ CO ₃	18 g	1,00	15	24,85
ACP + BaCO ₃	34,5 g	1,00	14	24,88
ACP + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	20 g	0,95	13	25,02

Les résultats des essais de conditionnement n'ont pas montré d'effet sur la teneur en cadmium et le titre en P₂O₅ de l'ACP initial, ce qui est évident au vu des conditions de pH très bas mis en œuvre, ne permettant pas de précipiter le phosphate mono cation (pH=5), non plus le cadmium.

VI.4.2. Précipitation du cadmium par NaHS dans l'ACP industriel conditionné

Lors de la précipitation du cadmium, les réactions mises en jeu sont :



La réaction (3) s'applique également aux autres cations métalliques ayant de l'affinité au sulfure, à savoir As³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺. Selon les équations (2) et (3), il faut du point de vue stœchiométrie, une mole de NaHS pour former une mole de CdS, soit un rapport molaire R_m égale à 1. Cependant, pour des raisons de cinétique de réaction, d'activité ionique du milieu concentré, de la formation des sulfures des autres métaux à affinité au soufre, on a choisi de travailler avec un R_m égale à 50, soit des conditions d'excès de 50 fois la stœchiométrie. Ainsi, le calcul de la quantité de NaHS nécessaire à ajouter pour 250 g d'échantillon d'ACP conditionné à pH de 1, est :

$$\begin{aligned}
 R_m &= \frac{n(\text{NaSH})}{n(\text{Cd})} \\
 m(\text{NaSH}) &= R_m * n(\text{Cd}) * MM(\text{NaSH}) \\
 m(\text{NaSH}) &= R_m * \frac{m(\text{Cd})}{MM(\text{Cd})} * MM(\text{NaSH})
 \end{aligned}$$

Pour 250 g d'ACP à 14 ppm Cd, nous trouvons :

$$\begin{aligned}
 m(\text{NaSH}) &= 50 * \frac{\left(\frac{14}{1000}\right) * 250}{112,41} * 56 = 87,18 \text{ mg} \\
 m(\text{NaSH à 70\%}) &= 125 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

Le tableau 54 présente les résultats des essais de précipitation du cadmium par NaHS en milieu ACP conditionné à pH de 1. Les figures 91 et 92 donnent les illustrations graphiques des résultats obtenus.

Tableau 54: Résultats des essais de précipitation du cadmium par NaHS en milieu ACP conditionné à pH de 1.

Désignation	Cd (ppm)	P ₂ O ₅ (%)	Cd (mg/KgP ₂ O ₅)	Rendement (%)
ACP initial	14	24,91		
ACP + NaOH	5	32,72	15	73%
ACP + CaCO ₃	14	32,07	44	22%
ACP + Na ₂ CO ₃	15	32,17	45	20%
ACP + K ₂ CO ₃	14	32,11	44	22%
ACP + BaCO ₃	15	32,50	46	18%
ACP + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	13	25,91	50	11%

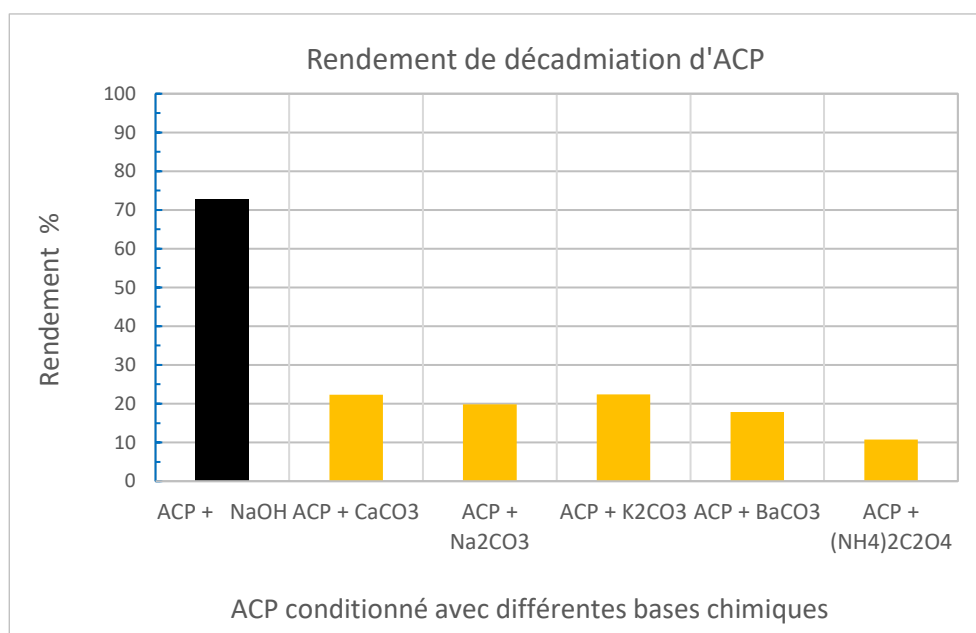


Figure 91 : Rendement de décadmiation d'ACP par précipitation par NaHS.

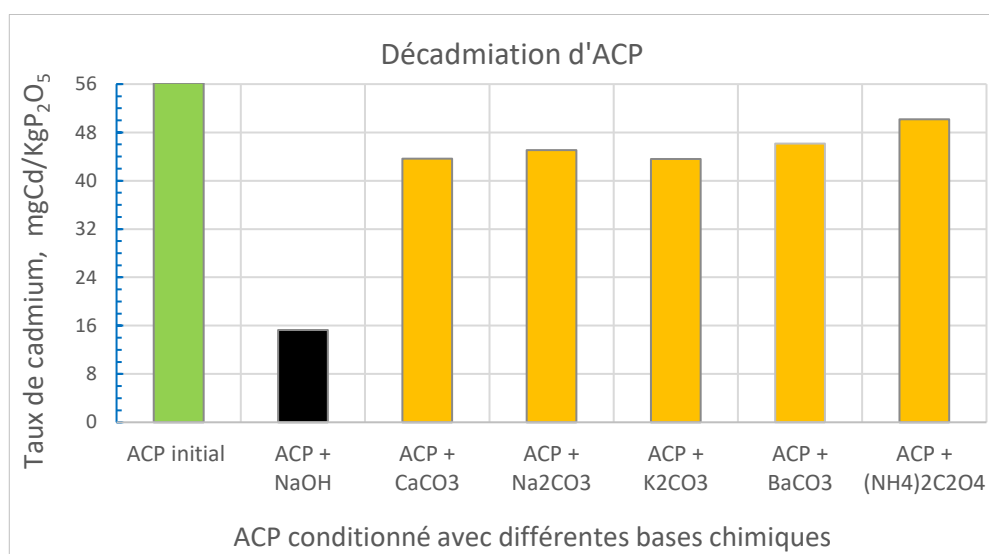


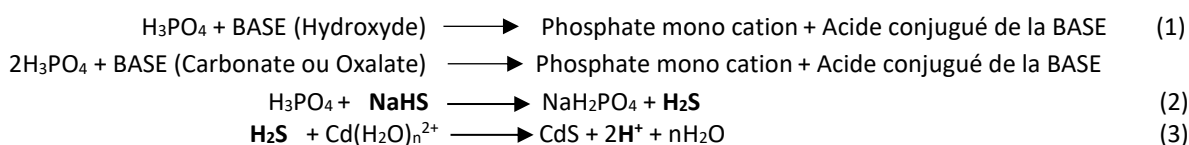
Figure 92: Décadmiation d'ACP par précipitation par NaHS.

Comme expliqué bien avant, les résultats obtenus viennent conforter sans aucun doute notre choix de la solution de précipitation du cadmium par les sulfures en milieu ACP à pH de 1 (Publication des résultats en objet prévue à partir de 2023).

En effet, relativement à chaque base chimique utilisée pour le conditionnement de l'ACP industriel, nous avons enregistré une décadmiation à deux niveaux d'importance. Une décadmiation moyenne, à hauteur de 22% maximum pour le cas d'utilisation des bases chimique carbonatées et de l'oxalate d'ammonium, et une décadmiation significativement élevée de 73% pour le cas d'utilisation de l'hydroxyde de sodium.

A rappeler que la quantité de NaHS mise en œuvre a été maintenue constante pour tous les cas considérés de conditionnement de l'ACP.

L'hydroxyde de sodium comparé aux autres bases chimiques utilisées pour le conditionnement du pH de l'ACP, a permis un rendement élevé de décadmiation par NaHS. Une explication à cela est purement chimique, elle provient du pKa de l'acide conjugué issu de la réaction de conditionnement. Cette spécificité de pKa joue un rôle important pour expliquer la solubilité du H₂S et dès lors les rendements de décadmiation obtenus, pour rappel :



Au fait, après le conditionnement de l'ACP à pH de 1, de nouveaux protons H⁺ sont générés suite à la réaction de précipitation du cadmium par le H₂S (réaction 3). Ainsi, plus l'acide conjugué de la base utilisée pour le conditionnement est plus faible que l'acide H₂S (pKa₁ H₂S/HS = 7,2 et pKa₂ HS⁻/S²⁻ = 12,9), soit possédant une valeur de pKa supérieure à 12,9, plus H₂S va se dissocier davantage en générant plus de sulfures S²⁻ qui vont précipiter plus de cadmium, induisant de ce fait un déplacement d'équilibre chimique de H₂S vers la droite (Loi de Le Chatelier), ce qui va augmenter la solubilité de H₂S et par conséquent la précipitation du cadmium.

Autrement, par considération des pKa des différents acides conjugués mis en jeu lors de la réaction du conditionnement de l'ACP, à savoir "l'acide" H₂O (pKa H₂O/OH⁻ = 15,75) pour le cas de l'hydroxyde de sodium, l'acide carbonique H₂CO₃ (pKa CO₂/HCO₃⁻ = 6,35) pour le cas des carbonates et l'acide oxalique H₂C₂O₄ (pKa H₂C₂O₄/HC₂O₄⁻ = 1,20) pour le cas d'oxalates, nous comprenons clairement pourquoi l'utilisation de l'hydroxyde de sodium, a permis un rendement élevé de décadmiation par NaHS de 73%, comparée à l'utilisation des carbonates et des oxalates qui a donné un rendement de décadmiation moyen limité à 22%.

VI.5. Conclusion

La précipitation chimique du cadmium à partir de l'ACP industriel au niveau de la réaction de fabrication d'ACP, est une voie appropriée et prometteuse du point de vue intégration industrielle. En effet, la filtration de la bouillie de phosphogypse profitera pour la séparation parallèle du précipité de cadmium. Cependant, le challenge serait comment maîtriser l'impact que cela pourrait induire sur le procédé de fabrication d'ACP, ainsi que sur la qualité d'ACP et d'engrais.

Au niveau du procédé industriel de fabrication d'ACP, une valeur de pH de 1 étant un seuil maximal pour éviter la précipitation du phosphate monocalcique par sursaturation lors de l'étape de concentration de l'ACP, ce qui constitue des pertes significatives en P_2O_5 et une génération de boues, sans compter l'impact en aval sur les engrais. Ainsi, la précipitation du cadmium en milieu phosphorique à pH élevé en utilisant les hydroxydes et les carbonates a été écartée.

En pratique, nous avons opté pour la voie de précipitation du cadmium par NaHS à partir de l'ACP25 industriel préalablement conditionné au pH de 1. Au fait, les sulfures minéraux sont extrêmement peu solubles et permettent de précipiter le cadmium dans une zone étroite de pH bas. Pour le conditionnement de l'ACP, plusieurs bases chimiques ont été testées à savoir, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de calcium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de baryum et de l'oxalate d'ammonium. Pour les essais de précipitation du cadmium par NaHS, des conditions d'excès de 50 fois la stœchiométrie, correspondant à un rapport molaire R_m (NaHS/Cd) de 50, ont été choisies pour une précipitation efficace du cadmium. Les résultats obtenus ont été positifs et prometteurs, soit une décadmiation modérée de 22% maximum pour le cas d'utilisation des carbonates et de l'oxalate d'ammonium, et une décadmiation significativement élevée de 73% pour le cas d'utilisation de l'hydroxyde de sodium.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La croissance rapide de la productivité agricole et le système alimentaire mondial sont des moteurs majeurs du développement de l'industrie du phosphate et dérivés, qui représente aujourd'hui une partie très importante de l'économie mondiale, et se trouve depuis plusieurs années dans une dynamique conformiste pour faire face à des contraintes environnementales, économiques et financières.

L'élimination du cadmium du phosphate et dérivés, est plus que jamais un défi de taille que l'industrie de phosphate doit relever pour approvisionner durablement le marché en engrais phosphatés à bas cadmium. De toute évidence, les aspects économiques et durables sont très importants et décisifs pour la technologie à implémenter industriellement. A court terme, la meilleure pratique serait de réduire le cadmium en valorisant des phosphates pauvres en cadmium, cependant à moyen et long termes, des solutions devraient être développées au niveau du traitement minier et de transformation chimique des phosphates, ce qui risque d'augmenter le prix des phosphates et dérivés et pourrait restreindre leur volume dans le marché.

Dans ce travail de thèse, s'appuyant sur une analyse exhaustive de l'état de l'art et du benchmark industriel, nous nous sommes focalisés particulièrement sur quatre familles de technologies potentiellement applicables pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel à savoir, la cocrystallisation, la complexation chimique par ligands organiques, l'adsorption et la précipitation chimique.

Pour la technologie de cocrystallisation, il a été démontré le fort impact de la recristallisation du sulfate de calcium Hémihydrate en Anhydre, sur l'élimination du cadmium par cocrystallisation par substitution isomorphique au calcium dans le réseau cristallin du sulfate. A ce propos, l'étude expérimentale menée en référence au procédé industriel original de co-cristallisation, a permis de mettre au point de nouveaux modes de procédés intensifiés (DDS et DDC), caractérisés par l'élimination de l'utilisation de la bouillie de phosphogypse comme substrat de recristallisation suite à l'absence de son rôle dans la cocrystallisation du cadmium, et l'optimisation des paramètres process de la co-cristallisation. Cette piste d'intensification a permis de pallier à la dilution de l'ACP induite par l'ajout de la bouillie de phosphogypse, permettant ainsi une cinétique améliorée de recristallisation et une déshydratation meilleure du sulfate de calcium Hémihydrate, ainsi que l'augmentation de la teneur en P_2O_5 de l'ACP décadmié. Egalement, l'intensification du procédé OCC a permis l'augmentation de la capacité de traitement du procédé, suite à la réduction de la quantité des boues générées et l'amélioration de la filtration des boues, permettant ainsi une amélioration du rendement P_2O_5 et par conséquent le coût opératoire du procédé.

Pour la décadmiation d'ACP par précipitation chimique par des ligands organiques, les essais laboratoires conduits sur 21 ligands organiques, ont montré qu'en condition de la stœchiométrie soit un rapport molaire R (n_L/n_{Cd}) égale à 2, la décadmiation n'est pas significative voire nulle pour la plupart des ligands. Aux conditions de 5 fois la stœchiométrie correspondant un rapport molaire R (n_L/n_{Cd}) égale à 10, il a été montré une amélioration significative de la décadmiation de 6 ligands à savoir, le DIBDPi (Diisobutyl dithiophosphinate), le DEDTP (Diehtyl dithiophosphate) et le ZDDP (Dialkyl dithiophosphinate de zinc), le TBAI (Tetrabutyl ammonium iodide), le Na_2CS_3 (Trithiocarbonate de sodium) et l'Aliquat 366 (Methyltrioctyl ammonium chloride), avec des rendements respectifs de 86%, 71%, 68%, 29%, 24% et 21%. Cependant, par rapport à l'objectif de décadmiation de 20 mgCd/KgP₂O₅, seuls les ligands organophosphorés, le DIBDPi le DEDTP et le ZDDP, se sont montrés distinctement performants. Pour les ligands non organophosphorés, le TBAI, le Na_2CS_4 et l'Aliquat 366, la performance de décadmiation est restée insatisfaisante. Néanmoins, leur utilisation pourrait être considérée comme une option en respect à la norme harmonisée de 60 mgCd/kgP₂O₅ dans les engrais phosphatés au niveau de l'Union Européenne, en vigueur depuis 16 Juillet 2022. L'analyse du coût de décadmiation mis en exergue l'intérêt des ligands organophosphorés DIBDPi, DEDTP et ZDDP en considération du faible surcoût induit, A ce propos, le meilleur ligand étant le DIBDPi (diisobutyl dithiophosphinate), avec un rendement de décadmiation de 86% et un surcoût généré seulement de 6,9 \$/tP₂O₅,

Relativement l'élimination du cadmium et des autres métaux de l'ACP industriel par adsorption sur des matériaux poreux, les argiles naturelles à savoir, la Montmorillonite (M), l'Illite (I) et l'Attapulgite (A), ont montré une adsorption totale du plomb, et une légère adsorption de 20 % pour le chrome et l'arsenic, correspondant à des capacités d'adsorption respectives de 2,5 mg/g et 0,2 mg/g, ce qui pourrait être dû à leurs multiples états d'oxydation. Pour le cadmium, le nickel et le zinc, l'adsorption était non significative. L'activation chimique des argiles au pH de 1 a montré une amélioration de l'efficacité d'adsorption de l'arsenic et du zinc à 46% et 19%, soit des capacités d'adsorption respectives de 0,2 mg/g et 3,7 mg/g. L'adsorption du plomb est restée totale, celle du chrome est maintenue aux environ 20% alors que celle du cadmium et du nickel est restée non significative. Dans le cas du charbon actif imprégné au soufre, l'adsorption n'a pas eu lieu malgré sa grande surface spécifique (528 m²/g) et son taux d'imprégnation au soufre (10% m/m) censé activer la chimisorption du cadmium en conséquence de leur affinité, et ce dû à la forme minérale inactive du soufre en liaison covalente avec le carbone dans la structure minérale du charbon actif.

La précipitation chimique du cadmium à partir de l'ACP industriel au niveau de la réaction de fabrication d'ACP, est une voie appropriée et prometteuse du point de vue intégration industrielle profitant de l'étape de filtration de la bouillie de phosphogypse pour la séparation parallèle du précipité de cadmium. Ainsi, nous avons opté pour la voie de précipitation du cadmium par NaHS à partir de l'ACP25 industriel préalablement conditionné au pH de 1, et ce dans les conditions d'excès de 50 fois la stœchiométrie correspondant à un rapport molaire R_m (NaHS/Cd) de 50.

Au fait, les sulfures minéraux sont extrêmement peu solubles et permettent de précipiter le cadmium dans une zone étroite de pH bas. Pour le conditionnement de l'ACP25, plusieurs bases chimiques ont été testées à savoir, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de calcium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de baryum et de l'oxalate d'ammonium. Les résultats de précipitation chimique du cadmium par NaHS étaient positifs et prometteurs, montrant une décadmiation modérée à hauteur de 22% dans le cas d'utilisation des carbonates et de l'oxalate d'ammonium, et une décadmiation significativement élevée de 73% pour le cas d'utilisation de l'hydroxyde de sodium.

Pour finir, il se dégage de notre travail de thèse "Procédés intensifiés et intégrés pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel, une réponse technologique à la chimie verte" que les procédés potentiels du point de vue efficacité, coût et intégration industrielle sont la cocrystallisation, la précipitation par des ligands organiques organophosphorés et la précipitation chimique par NaHS en milieu ACP conditionné au pH 1 par l'hydroxyde de sodium.

A ce titre, la précipitation chimique par des ligands organiques étant techniquement la mieux appropriée pour la décadmiation de l'ACP industriel, et ce contenu de sa simplicité et son grand pouvoir d'élimination du cadmium, ensuite vient la cocrystallisation en considération de sa maturité industrielle. Pour ce qui concerne la précipitation chimique par NaHS en milieu ACP conditionné au pH 1 par l'hydroxyde de sodium, elle peut être considérée une solution alternative à la précipitation par les ligands organiques, si le niveau de prix des ligands ainsi que la capacité sur le marché sont limitants. Cependant, une évaluation industrielle de cette solution ainsi que son étude économique seront décisifs quant à son appropriation industrielle.

Egalement, des efforts de recherche et de développement pourraient être entrepris pour bonifier davantage ces procédés et optimiser leur coûts d'opération et d'investissement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdalbake, M., & Shino, O. (2004). Removing the Cadmium, Arsenic and Sulfate Ions from Wet Process Phosphoric Acid. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63–71.
- Abdelouahab, C., Ait Amar, H., Obretenov, T. Z., & Gaid, A. (1988, July 19). Physico-chemical and structural characteristics of some bentonitic clays from northwestern Algeria.
- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals* (2nd ed.). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>
- Ahrland, S., Chatt, J., & Davies, N. R. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 12(3), 265. <https://doi.org/10.1039/qr9581200265>
- Ait Sidi Hamou, H., Samrane, K., & Bouhaouss, A. (2017). Elimination des métaux lourds de l'acide phosphorique industriel par les argiles et les nanostructurés; Rapport de stage PFE- Mémoire de Master; Université Mohammed V- Faculté de Sciences Rabat; OCP SA Jorf Lasfar.
- Alloway, B. J. (Ed.). (1995). *Heavy Metals in Soils* (2nd ed.). Springer Netherlands.
- Almela, A., Elizalde, M. P., & Gómez, J. M. (1998). Cadmium(II) extraction from phosphoric media by bis(2,4,4-trimethylpentyl) thiophosphinic acid (Cyanex 302). *Fluid Phase Equilibria*, 145(2), 301–310. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00332-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00332-4)
- Amin, M. I., Ali, M. M., Kamal, H. M., Youssef, A. M., & Akl, M. A. (2010). Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols. *Hydrometallurgy*, 105(1–2), 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.007>
- Angevine, P. A., & Leyshon, D. W. (1977). Fluid bed calcination process (United States Patent No. US4017585A).
- Anthony, & Booker Nicholas. (1989). Removal of Cadmium from Wet-Process Phosphoric Acid by Cation Exchange. Imperial College of Science and Technology, London.
- ATSDR. (1993). Hazardous Substances Emergency Events Surveillance (HSEES) Cumulative Report. <https://www.atsdr.cdc.gov/hs/hsees/Cum1993-1997.html>
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1), 219–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Baechele, H. T. D. 6246 G., & Plessen, H. von D. 6240 K. (1984). Process for the separation of heavy metal ions from crude phosphate (Germany Patent No. DE3226306A1).
- Bajo, Sixto., & Wyttenbach, Armin. (1977). Liquid-liquid extraction of gold with nickel bis(diethyldithiocarbamate) and its application to activation analysis. *Analytical Chemistry*, 49(12), 1771–1774. <https://doi.org/10.1021/ac50020a034>
- Banik, R., Roy, S., Bauza, A., Frontera, A., & Das, S. (2015). Cadmium(ii) complexes containing N , N' - dimethylviolurate as ligand or counteranion: Synthesis, characterization, crystal structures and DFT study. *RSC Advances*, 5(14), 10826–10836. <https://doi.org/10.1039/C4RA10251G>

- Becker, P. (1988). Phosphates and Phosphoric Acid: Raw Materials: Technology, and Economics of the Wet Process: 2nd Edition, (2 édition). CRC Press.
- Becker, P. (1994). Process for eliminating heavy metals from phosphoric acid (European Union Patent No. EP0480978B1).
- Berglund, H. A. L. (1984). Procédé de purification de l'acide phosphorique de cadmium (European Union Patent No. EP0023195B1).
- Bhattacharya & Venkobachar. (1984). Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents. *Journal of Environmental Engineering*, 110(1), 110–122. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:1\(110\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:1(110))
- Bierman, L. W., Polinsky, S. M., Hempel, D. A., & Humberger, R. B. (1985). Process for the recovery of cadmium and other metals from solution. US06/446,362 (United States Patent No. US4511541A).
- Binnewies, M., & Milke, E. (2002). Thermochemical data of elements and compounds (2nd, rev.extended edition ed.). Wiley-VCH.
- Bisson, M., & Houeix, N. (2014, April). "Cadmium et ses Dérivés", INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- Boliden AB. (1980). Patent WP 80/02418 (Patent No. WP 80/02418).
- Bourrelier, P., Berthelin, J., & Pédro, G. (1998). Contamination des sols par les éléments en traces: Les risques et leur gestion. *Académie des sciences* N° 42.
- Boyanov, B. S., Donaldson, J. D., & Grimes, S. M. (1988). Removal of copper and cadmium from hydrometallurgical leach solutions by fluidised bed electrolysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 41(4), 317–328. <https://doi.org/10.1002/jctb.280410407>
- Britel, O., Chamlal, S., Bouhaouss, A., Ferhat, M., & Lacout, J. (1991). Stabilité thermique de quelques apatites sous atmosphère de H₂S. *Journal de Chimie Physique*, 88, 1901–1909. <https://doi.org/10.1051/jcp/1991881901>
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Budavari, S. (Ed.). (1989). *The Merck Index* (Eleventh Edition). Merck & Co., Inc.
- Caillère, S., Hénin, S., & Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles. 1-Structure et propriétés physico-chimiques*. Masson.
- Chik, A., Lahlou, F., Hassani, E., Arfan, A., Ramdani, B., & Bensimmou, M. (1991). Elimination combinée du cadmium et des sulfures des minerais phosphatés par calcination en deux étapes. MA22042 (A1) (Patent No. MA22042 (A1)).

- Chisso Corp. (1979). J5 4067 597 (Patent No. J5 4067 597).
- Creanga-Manole, C. (2007). Thèse: Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique.
- Das, P., Samantaray, S., & Rout, G. R. (1997). Studies on cadmium toxicity in plants: A review. *Environmental Pollution*, 98(1), 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00110-3)
- Davister, A. (1996). Studies and research on processes for the elimination of cadmium from phosphoric acid and in Fertilizers as a Source of Cadmium (pp. 21–30). OECD Proceedings.
- De Jong, A., & Schmal, D. (1985). Electrolytical removal of cadmium from phosphoric acid. TNO-Delft.
- De Vreugd, C. H., Witkamp, G. J., & van Rosmalen, G. M. (1994). Growth of gypsum III. Influence and incorporation of lanthanide and chromium ions. *Journal of Crystal Growth*, 144(1), 70–78. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90012-4)
- Draper, N. R., & Smith, H. (1998). *Applied Regression Analysis*, 3rd edition.
- Dubinín, M. M. (1947). The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 55, 327–329.
- Dumas, P., & Guérin, P. (1978). Etude des interactions des oxirannes et thiirannes avec les $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tétraphénylporphyrines au cadmium, zinc et magnésium. *Canadian Journal of Chemistry*, 56(7), 925–930. <https://doi.org/10.1139/v78-154>
- EFMA. (1995). Production of phosphoric acid. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No. 4 of 8. European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels.
- El Moussaoui, M., Boistelle, R., Bouhaouss, A., & Klein, J. P. (1997). Crystallization of calcium sulphate hemihydrate in concentrated phosphoric acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 68(2–3), 123–130. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00116-2)
- El-Shahawi, M. S., Alwael, H., Arafat, A., Al-Sibaai, A. A., Bashammakh, A. S., & Al-Harbi, E. A. (2015). Kinetics and thermodynamic characteristics of cadmium(II) sorption from water using procaine hydrochloride physically impregnated polyurethane foam. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.025>
- Ennaassia, Et., El Kacemi, K., Kossir, A., & Cote, G. (2002). Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S. *Hydrometallurgy*, 64(2), 101–109. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00009-9)
- Esalah, J. O., Weber, M. E., & Vera, J. H. (2000). Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium Di-(n-octyl) phosphinate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(5), 948–954. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450780512>
- Eslinger, E., & Pevear, D. R. (1988). *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*. SEPM.
- European Commission Report. (2003). Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers (Text with EEA relevance).

- European Commission Report. (2006). Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 [Official Journal of the European Union L 396, 30 December 2006, pp. 1-849.].
- European Commission Report. (2016). "Limits for cadmium in phosphate fertilizers", Impact assessment, Commission staff working document.
- European Parliament Report. (2017). Amendements du Parlement européen, adoptés le 24 octobre 2017, à la proposition de règlement du Parlement européen et du Conseil établissant les règles relatives à la mise à disposition sur le marché des fertilisants porteurs du marquage CE et modifiant les règlements (CE) n° 1069/2009 et (CE) n° 1107/2009 (COM(2016)0157 – C8-0123/2016 – 2016/0084(COD))(1).
- European Union Report. (2019). Regulation (eu) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 [Journal officiel de l'union européenne].
- FAO/WHO (Ed.). (2011). Evaluation of certain food additives and contaminants: Seventy-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization.
- Fleck, H. R. (1937). The precipitation of metals by means of 8-hydroxyquinoline (oxine). Part II. The effect of pH on the precipitation of cadmium, tungsten, and uranium from acetate solutions. *The Analyst*, 62(734), 378. <https://doi.org/10.1039/an9376200378>
- Freundlich, H. (1909). *kapillare chemie*. Akademische verlagsgesellschaft.
- Fritz, J. S., Gillette, R. K., & Mishmash, H. E. (1966). Extraction of metal ions with isooctyl thioglycolate. *Analytical Chemistry*, 38(13), 1869–1872. <https://doi.org/10.1021/ac50155a048>
- Fronczak, M., Pyrzyńska, K., Bhattarai, A., Pietrowski, P., & Bystrzejewski, M. (2019). Improved adsorption performance of activated carbon covalently functionalised with sulphur-containing ligands in the removal of cadmium from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(12), 7921–7932. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02398-0>
- Futura-Sciences. (2021). Cadmium. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-cadmium-14864/>
- Gailliez-Degremont, E. (1996). Polyamines adsorbées sur silice: Caractérisation physico-chimique: Application au traitement des eaux: Étude préliminaire [These de doctorat]. Lille 1.
- Gavris, G., Stoia, M., Stanasel, O., & Hodisan, S. (2010). Comparative Study on Lead(II) and Cadmium(II) Recovery from Solutions by Chemical Precipitation. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*.
- Ghayor, M., & Smani, M. (1993). Procédé de fabrication d'acide phosphorique à très basse teneur en cadmium (Patent No. FR 2687657).
- Ghodbane, I., Nouri, L., Hamdaoui, O., & Chiha, M. (2008). Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.079>

- Gosset, T., Trancart, J.-L., & Thévenot, D. R. (1986). BATCH METAL REMOVAL BY PEAT: KINETICS AND THERMODYNAMICS. *Water Research*, 20(1), 21–26.
- Grant, C. A., Bailey, L. D., McLaughlin, M. J., & Singh, B. R. (1999). Management Factors which Influence Cadmium Concentrations in Crops. In M. J. McLaughlin & B. R. Singh (Eds.), *Cadmium in Soils and Plants* (pp. 151–198). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5_7
- Grim, R. E., & Guven, N. (1978). *Bentonites, Volume 24: Geology, mineralogy, properties and uses*. Elsevier Science.
- Guignard, D. (1992). *L'Essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique*. ELLIPSES.
- Harmita, H., Karthikeyan, K. G., & Pan, X. (2009). Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. *Bioresource Technology*, 100(24), 6183–6191. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.093>
- Hoechst AG. (1983a). Patent: DE 3134 847.
- Hoechst AG. (1983b). Procedure for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions (Patent No. DE 3 127 900).
- Hoechst AG. (1983c). Procedure for the separation of heavy metal, compounds from intermediates for the preparation of phosphate fertilizers (Patent No. DE 3 209 183).
- Hoechst AG. (1983d). Patent: DE 3 127 900.
- Hong, A. P. K., & Chen, T.-C. (1996). Chelating extraction and recovery of cadmium from soil using pyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 86(1), 335–346. <https://doi.org/10.1007/BF00279165>
- HSDB. (2001). Hazardous Substances Data Bank. Bethesda, MD, National Library of Medicine, Specialized Information Services (available at <http://toxnet.nlm.nih.gov/>).
- Hsien, T.-Y., & Rorrer, G. L. (1995). Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads. *Separation Science and Technology*, 30(12), 2455–2475. <https://doi.org/10.1080/01496399508021395>
- Hu, J., Zhao, J., Hou, H., & Fan, Y. (2008). Syntheses, structures and fluorescence studies of two new cadmium(II) pyridyl-diphosphonates. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(10), 1110–1112. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.06.013>
- Huheey, J. E. (1975). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper and Row, New York.
- Hundebol, S. (1985). Method of removing cadmium from raw phosphate (European Union Patent No. EP0154554A2).
- IFA. (2021). Public Summary Medium-Term Fertilizer Outlook 2021 – 2025 (International Fertilizer Association).

- IFDC. (2013). Evaluation of the Potential Cadmium Contents of Phosphate Fertilizers Produced Using Phosphate Rock or Phosphoric Acid Currently Imported by European Union (EU) Fertilizer Producer, Muscle Shoals, Alabama, USA. February.
- Ihsanullah, I., Al-Khaldi, F. A., Abusharkh, B., Khaled, M., Atieh, M. A., Nasser, M. S., laoui, T., Saleh, T. A., Agarwal, S., Tyagi, I., & Gupta, V. K. (2015). Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 204, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.033>
- Irving, H., & Williams, R. J. P. (1953). The stability of transition-metal complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3192. <https://doi.org/10.1039/jr9530003192>
- Izatt, R. M., Bruening, R. L., Bruening, M. L., Tarbet, B. J., Krakowiak, K. E., Bradshaw, J. S., & Christensen, J. J. (1988). Removal and separation of metal ions from aqueous solutions using a silica-gel-bonded macrocycle system. *Analytical Chemistry*, 60(17), 1825–1826. <https://doi.org/10.1021/ac00168a035>
- J. Bessiere, M. Bruant, E.A. Jdid, & P. Blazy. (1986, January). Flottation ionique du cadmium et de l'arsenic par un dithiophosphate dans les solutions concentrées en acide phosphorique. *International Journal of Mineral Processing*, 63–74.
- Jacquard, J., & Turrisi, R. (2003). *Interaction effects in multiple regression* (2nd edition).
- Jha, I. N., Iyengar Leela, & Rao A. V. S. Prabhakara. (1988). Removal of Cadmium Using Chitosan. *Journal of Environmental Engineering*, 114(4), 962–974. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1988\)114:4\(962\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1988)114:4(962))
- Jha, Kumar, V., Jeong, J., & Lee, J. (2012). Review on solvent extraction of cadmium from various solutions. *Hydrometallurgy*, 111–112, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.001>
- Jia, Q., Wu, J., Li, T.-T., & Zhou, W.-H. (2008). Synergistic Extraction of Zn(II) by Mixtures of Tri-Butyl-Phosphate and Trialkyl Amine Extractant. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(5), 619–622. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(08\)60036-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(08)60036-5)
- Jossens, L., Prausnitz, J. M., Fritz, W., Schlünder, E. U., & Myers, A. L. (1978). Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(8), 1097–1106. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85015-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85015-5)
- Jumarie, C., Fortin, C., Houde, M., Campbell, P. G. C., & Denizeau, F. (2001). Cadmium Uptake by Caco-2 Cells: Effects of Cd Complexation by Chloride, Glutathione, and Phytochelatins. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 170(1), 29–38. <https://doi.org/10.1006/taap.2000.9075>
- Kabay, Demircioğlu, M., Ekinci, H., Yüksel, M., Sağlam, M., Akçay, M., & Streat, M. (1998). Removal of Metal Pollutants (Cd(II) and Cr(III)) from Phosphoric Acid Solutions by Chelating Resins Containing Phosphonic or Diphosphonic. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(6), 2541–2547. <https://doi.org/10.1021/ie970488l>
- Kabay, Gizli, N., Demircioğlu, M., Yuksel, M., Sağlam, M., Arda, M., Yuksel, U., Saha, B., & Streat, M. (2003). Removal of cadmium from phosphoric acid solution by solvent-impregnated resins (sirs)—Sorption kinetics and equilibria studies. *Chemical Engineering Communications*, 190(5–8), 936–947. <https://doi.org/10.1080/00986440302116>

- Kaza Phosphor Ind. (1982). Patent: SU 912 637.
- Kettle, S. F. A. (1998). *Physical inorganic chemistry: A coordination chemistry approach*. Oxford University Press.
- Khouloud, M., Samrane, K., & Kossir, A. (2017). Method for manufacturing an ammonium phosphate fertilizer having low cadmium content (World Intellectual Property Organization Patent No. Plessen).
- Koopman, C., Witkamp, G. J., & Van Rosmalen, G. M. (1999). Removal of Heavy Metals and Lanthanides from Industrial Phosphoric Acid Process Liquors. *Separation Science and Technology*, 34(15), 2997–3008. <https://doi.org/10.1081/SS-100100818>
- Kossir, A. (1996). Nouveau procédé de décadmiation d'acide phosphorique (Patent No. Cerphos Patent MA 23803NA).
- Kouzbour, S., Gourich, B., Gros, F., Vial, C., Allam, F., & Stiriba, Y. (2019). Comparative analysis of industrial processes for cadmium removal from phosphoric acid: A review. *Hydrometallurgy*, 188, 222–247. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.014>
- Kumar, J. R., Kim, J.-S., Lee, J.-Y., & Yoon, H.-S. (2011). A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions. *Separation & Purification Reviews*, 40(2), 77–125. <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.549760>
- Labiad, R., & Samrane, K. (2022). Integrated Method for the Decadmiation of Phosphoric Acid (World Intellectual Property Organization Patent No. WO2022124875A1).
- Laforest, V., Debray, B., & Bourgois, J. (2000). *Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets. Techniques de l'Ingenieur, Référence G2070*.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lee, S. H. D., & Johnson, I. (1980). Removal of Gaseous Alkali Metal Compounds from Hot Flue Gas by Particulate Sorbents. *Journal of Engineering for Power*, 102(2), 397–402. <https://doi.org/10.1115/1.3230269>
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
- Lide, D. R. (1997). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th Edition. CRC Press.
- Lin, I. J., & Schorr, M. (1997). A challenge for the phosphate industry: Cd removal. *Phosphorus and Potassium*, 208, 27–32.
- Liu, Chang, X., Wang, S., Guo, Y., Din, B., & Meng, S. (2004). Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. *Analytica Chimica Acta*, 519(2), 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.06.017>
- Liu, J., Falcoz, Q., Gauthier, D., Flamant, G., & Zheng, C. Z. (2010). Volatilization behavior of Cd and Zn based on continuous emission measurement of flue gas from laboratory-scale coal combustion. *Chemosphere*, 80(3), 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.028>

- Lorens, R. B. (1981). Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(4), 553–561. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90188-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90188-5)
- Lorthiois, M., Richard G, & Sutter B. (1990). Guide d'analyse des eaux de rejets de traitements de surface. Cetim.
- Magda, A. A., Abdul Fatah, M. Y., Mohsen, M. A., & Mostafa, I. A. (2010). Liquid-liquid extraction technique for purification of Egyptian WET process phosphoric acid. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 54(2), 57. <https://doi.org/10.3311/pp.ch.2010-2.01>
- Mahajan, G., & Sud, D. (2015). Remediation of Cd(II) Metal Ion from Aqueous Systems by Using Calcium Alginate Modified (CAM) Acacia saligna and Delbergia sisso Pods Composite Beads. *Separation Science and Technology*, 50, 354–364. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.973512>
- Maliou, E., Malamis, M., & Sakellarides, P. O. (1992). Lead and Cadmium Removal by Ion Exchange. *Water Science and Technology*, 25(1), 133–138. <https://doi.org/10.2166/wst.1992.0020>
- Matlock, M. M., Howerton, B. S., Henke, K. R., & Atwood, D. A. (2001). A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 82(1), 55–63. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00353-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00353-8)
- Mauchauffée, S., Meux, E., & Schneider, M. (2008). Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate. *Separation and Purification Technology*, 62(2), 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.010>
- McBride, M. B. (1980). Chemisorption of Cd²⁺ on Calcite Surfaces. *Soil Science Society of America Journal*, 44(1), 26–28. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400010006x>
- McClave, J. T., & Sincich, T. (2006). *Statistics* (10th edition). Prentice Hall.
- Megy, J. A. (2008). A credible alternative to the WPA process-Dr. Joseph A. Megy outlines the economic, environmental, and quality advantages of the Improved Hard Process over the wet acid process. *Fertilizer International*, 81, 424.
- Melikhov, I. V. (1979). Trapping during Growth from Solution. *Growth of Crystals*, 309–321. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7113-1_46
- Mellah, A., & Benachour, D. (2006). Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acid solutions by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline in kerosene diluent. *Hydrometallurgy*, 81(2), 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.10.005>
- MFG. (1996). Environmental European Research Group. 1996. Cadmium in fertilizers. Consultants Report prepared for the OECD Cadmium Workshop, Sweden.
- Mitsui Toatsu Chem. Inc. (1975). Patent: J5 0075 115 (Patent No. J5 0075 115).
- Mitsui Toatsu Chem. Inc. (1978). Patent: J5 3110 997.
- Moolenaar, S. W., & Lexmond, T. M. (1998). Heavy-metal balances of agro-ecosystems in the Netherlands. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 46, 171–192. <https://doi.org/10.18174/njas.v46i2.489>

- Moyers, E. M., & Fritz, J. S. (1976). Separation of metal ions using a hexylthioglycolate resin. *Analytical Chemistry*, 48(8), 1117–1120. <https://doi.org/10.1021/ac50002a013>
- Nagaraj, D. R., & Merred, D. (2004). Process for removing metal impurities from wet process phosphoric acid and compositions thereof (World Intellectual Property Organization Patent No. WO2004083118A1).
- Nazari, K., Ghadiri, A., & Babaie, H. (2005). Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336. *Minerals Engineering*, 18(13), 1233–1238. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.008>
- NIR, M., COHEN, U. S., & ISRALOVITZ, S. (2014). Process for manufacturing phosphoric acid with lowered cadmium content (World Intellectual Property Organization Patent No. WO2014027348A1).
- Niu, Q.-J., Zheng, Y.-Q., Zhou, L.-X., & Zhu, H.-L. (2015). Two novel metal–organic coordination polymers based on diphosphonate and oxalate: Synthesis, structures and properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 227, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.036>
- Norris, C. D., Martin, D. F., & Palmer, J. W. (1992). Extraction of cadmium from industrial phosphoric acid with chelating agents. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 27(6), 1405–1413. <https://doi.org/10.1080/10934529209375803>
- Norwood, V. M., & Kohler, J. J. (1990). Organic reagents for removing heavy metals from a 10-34-0 (N-P2O5-K2O) grade fertilizer solution and wet-process phosphoric acid. *Fertilizer Research*, 26(1), 113–117. <https://doi.org/10.1007/BF01048749>
- Nounah, A. (1992). Les apatites calcocadmiées: Introduction, localisation et extraction du cadmium
- Ocio, A., Almela, A., & Elizalde, M. P. (2004). Cadmium(II) Extraction from Phosphoric Media by bis(2,4,4-Trimethylpentyl) dithiophosphinic Acid (CYANEX 301). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22(6), 961–977. <https://doi.org/10.1081/SEI-200037455>
- Ocio, A., Mijangos, F., & Elizalde, M. (2006). Copper and cadmium extraction from highly concentrated phosphoric acid solutions using calcium alginate gels enclosing bis(2,4,4-trimethylpentyl)thiophosphinic acid. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(8), 1409–1418. <https://doi.org/10.1002/jctb.1578>
- Orioli, P., Bruni, B., Di Vaira, M., Messori, L., & Piccioli, F. (2002). Decomposition of Ascorbic Acid in the Presence of Cadmium Ions Leads to Formation of a Polymeric Cadmium Oxalate Species with Peculiar Structural Features. *Inorganic Chemistry*, 41(17), 4312–4314. <https://doi.org/10.1021/ic025598l>
- Ortiz, I., Alonso, A. I., Urtiaga, A. M., Demircioglu, M., Kocacik, N., & Kabay, N. (1999). An Integrated Process for the Removal of Cd and U from Wet Phosphoric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2450–2459. <https://doi.org/10.1021/ie980686s>
- Pearse, J. (1995). Cadmium – some aspects of risk reduction. On behalf of the Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment for the OECD Cadmium Workshop in Stockholm.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>

- Pereira, F. (2003). Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Pitzer, K. S., & Mayorga, G. (1974). Thermodynamics of electrolytes. *Sol. Chem.*
- Plessen, Bodenbenner, K. D., & Baechele, H. T. D. (1983). Procedure for recovery of cadmium-free crude phosphoric acid (Germany Patent No. DE3134847A1).
- Plessen, Gradl, R., & Schimmel, G. nther. (1984). Process for the separation of heavy metal compounds from phosphoric acid (United States Patent No. US4479924A).
- Provazi, K., Campos, B. A., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2011). Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques. *Waste Management*, 31(1), 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.021>
- Punjak, W. A., Uberoi, M., & Shadman, F. (1989). High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents. *AIChE Journal*, 35(7), 1186–1194. <https://doi.org/10.1002/aic.690350714>
- Rabinovich, V. A., & Havin, Z. Y. (1971). A brief chemical reference. Leningrad.
- Reyes, H., Saucedo Medina, I., Navarro Mendoza, R., Revilla Vázquez, J., Avila Rodríguez, M., & Guibal, E. (2001). Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid Using Resins Impregnated with Organophosphorus Extractants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(5), 1422–1433. <https://doi.org/10.1021/ie0005349>
- Rickelton, W. A. (1998). The removal of cadmium impurities from cobalt–nickel solutions by precipitation with sodium diisobutylidithiophosphinate. *Hydrometallurgy*, 50(3), 339–344. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00063-2)
- Riemann, W., & Walton, H. F. (1970). *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, UK.
- Roberts, T. L. (2014). Cadmium and Phosphorus Fertilizers, “The Issues and the Science.” *Procedia Engineering*, 83, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.012>
- Romkens, P. F. A. M., Rietra, R. P. J. J., & Rietjens, I. M. C. M. (2017). Cadmium in Soil, Crops and Resultant Dietary Exposure. Wageningen University.
- Samrane, K., & Bouhaouss, A. (2019). Modeling of the Cadmium Isomorphous substitution during the co-crystallization process for cadmium removal from wet phosphoric acid. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, 393–400.
- Samrane, K., & Bouhaouss, A. (2022a). Cadmium in Phosphorous Fertilizers: Blance and Trends. *Rasayan Journal of Chemistry*, 15(3), 2103–2117. <https://doi.org/10.31788/RJC.2022.1536865>
- Samrane, K., & Bouhaouss, A. (2022b). Experimental tests of cadmium and trace metals adsorption on natural clays and activated carbon from wet phosphoric acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 144, 109866. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109866>
- Samrane, K., & Bouhaouss, A. (2022c). Highly selective complexation of cadmium from wet phosphoric acid by organic coordination ligands. *Minerals Engineering*, 189, 107858. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107858>

- Samrane, K., Boulif, R., Dhiba, D., & Bouhaouss, A. (2018). Improvements and intensification of industrial co-crystallization process for cadmium removal from wet phosphoric acid. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 7(10), 152–163. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1476369>
- Sato, K., Akama, Y., & Nakai, T. (1988). Liquid-liquid extraction separation of zinc and cadmium with 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolones and tri-n-octylphosphine oxide. *Analytica Chimica Acta*, 207, 367–372. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80816-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80816-8)
- Schallert, P. O., & Fite, J. C. C. (1967). Patent US3318661A : Process for purifying phosphoric acid (United States Patent).
- Schimmel, G. D. C. D., & Gradl, R. D. C. D. (1984). Patent DE3434611A1: A process for the purification of phosphoric acid (Germany Patent).
- Scoullou, M. J., Vonkeman, G. H., Thornton, I., & Makuch, Z. (2012). Mercury—Cadmium—Lead Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation.
- Seidell, A., & Linke, W. F. (1940). Solubilities of inorganic and metal organic compounds; a compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. Van Nostrand.
- Silvestre, J.-P., Dao, N. Q., & Leroux, Y. (2001). A survey of the behavior of the hydroxybisphosphonic function in crystallized acids, metallic salts, and some related compounds. *Heteroatom Chemistry*, 12(2), 73–89. <https://doi.org/10.1002/hc.4>
- Singh, D., Chandra, H., & Krishna, V. (2015). Valine-Coated Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Application in Removal of Cd(II) Ions from Aqueous Solution. *Separation Science and Technology*, 50(3), 437–445. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.973513>
- Singh, & Mishra, S. (2009). Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1547–1551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.112>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Skorovarov, J. I., Ruzin, L. I., Lomonosov, A. V., & Teslitshev, G. K. (1998). Solvent extraction for cleaning phosphoric acid in fertilizers. *J. Radioanal. Nuc Chem* 229, nos. 1–2, 111–116. <https://doi.org/10.1007/BF02389457>.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (Second Edition). Oxford University Press.
- Statista. (2022). Refinery production of cadmium worldwide from 2010 to 2021. Statista. <https://www.statista.com/statistics/598261/global-refinery-production-of-cadmium/>
- Stumm, W. (Ed.). (1985). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley.
- Sun, L.-M., & Meunier, F. (2003). Adsorption—Aspects théoriques (2003). Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur.
- Takahara, M. (1975). Patent US3917805A : Production of phosphoric acid of high purity (United States Patent).

- Tamhane, A., & Dunlop, D. (1999). *Statistics and Data Analysis: From Elementary to Intermediate* (1st edition). Pearson.
- Tjioe, Duijn, S. V., & Wey, P. (1989). Patent US4806323A : Method for the Removal of Cadmium from Acid Phosphate-Containing Aqueous Media (United States Patent).
- Tjioe, T. T., Durville, P. F. M., & van Rbsmalen, G. M. (1989). EXTRACTION OF CADMIUM FBOM PHOSPHORIC ACID WITH DIORGANYLDITHIOPHOSPHINIC ACIDS. Part II: Rate of Extraction and Decomposition. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 7(3), 461–487. <https://doi.org/10.1080/07360298908962318>
- Tomaszewska, M., Borowiak-Resterna, A., & Olszanowski, A. (2007). Cadmium extraction from chloride solutions with model N-alkyl- and N,N-dialkyl-pyridine-carboxamides. *Hydrometallurgy*, 85(2–4), 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.08.008>
- Torkestani, K., Goetz-Grandmont, G. J., & Brunette, J. P. (1997). SYNERGISTIC EXTRACTION OP CADMIUM AND ZINC FROM NITRATE MEDIUM WITH 3-PHENYL-4-BENZOYLISOXAZOL-5-ONE IN THE PRESENCE OF METHYL-TRI-n-OCTYLAMMONIUM NITRATE IN CHLOROFORM AND TOLUENE. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 15(5), 819–835. <https://doi.org/10.1080/07366299708934508>
- Travis, C. C., & Etnier, E. L. (1981). A Survey of Sorption Relationships for Reactive Solutes in Soil. *Journal of Environmental Quality*, 10(1), 8–17. <https://doi.org/10.2134/jeq1981.00472425001000010002x>
- Uberoi, & Shadman, F. (1990). Sorbents for removal of Lead compounds from hot flue gases. *AIChE Journal*, 36(2), 307–309. <https://doi.org/10.1002/aic.690360220>
- Unie van Kunstmestfabrieken BV. (1984). (Patent No. EP 116 989).
- Van Der Sluis, S., Witkamp, G. J., & Van Rosmalen, G. M. (1986). Crystallization of calcium sulfate in concentrated phosphoric acid. *Journal of Crystal Growth*, 79(1–3), 620–629. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90529-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90529-4)
- Van Kauwenbergh. (2010). *World Phosphate Rock Reserves and Resources*. IFDC.
- Van Kauwenbergh, S. (2001). Cadmium and other potential hazards. *Fertilizer International*, January/February(No 380), 51–69.
- Vandecasteele, B., De Vos, B., & Tack, F. M. G. (2002). Cadmium and zinc uptake by volunteer willow species and elder rooting in polluted dredged sediment disposal sites. *The Science of the Total Environment*, 299(1–3), 191–205. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00275-9](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00275-9)
- Velde, B. (Ed.). (1995). *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment*. Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-12648-6>
- Vieillard, P., & Jenkins, H. D. (1986). Empirical relationships for estimation of enthalpies of formation of simple hydrates. I: Hydrates of alkali-metal cations, of hydrogen, and of monovalent cations. *Journal Chemical Research (M)* 3701–69, 444–445.
- Waggaman, W. H. (1969). *Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers*. Hafner Publishing Co Ltd.

- Walton, H. F. (1965). Ion exchange in analytical chemistry. *Journal of Chemical Education*, 42(2), 111. <https://doi.org/10.1021/ed042p111>
- Wang, X., Huang, Y., Liu, C., Zhang, S., Wang, Y., & Piao, G. (2017). Dynamic volatilization behavior of Pb and Cd during fixed bed waste incineration: Effect of chlorine and calcium oxide. *Fuel*, 192, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.002>
- Warnier, L. (2007). Dégradation électrochimique de composés organiques réfractaires présents dans des effluents toxiques. UC Louvain.
- Wassink, B., Dreisinger, D., & Howard, J. (2000). Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms. *Hydrometallurgy*, 57(3), 235–252. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00116-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00116-X)
- Weast, R. C. (Ed.). (1987). *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th Edition (68th edition). CRC Press.
- Weterings, C. A. M., & Janssen, J. A. (1988). Process for the removal of heavy metals from acid, phosphate-containing aqueous media (European Union Patent No. EP0253454A1).
- WHO. (2000). Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO. (2002). Regional Office for Europe, Switzerland.
- Wing, R. E., Doane, W. M., & Russell, C. R. (1975). Insoluble starch xanthate: Use in heavy metal removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(3), 847–854. <https://doi.org/10.1002/app.1975.070190320>
- Witkamp, G. J. (1989). Crystallization of calcium sulfate and uptake of impurities. Delft.
- Witkamp, G. J., & Rosmalen, G. M. (1987). Cadmium Incorporation in Calcium Sulfate Modifications. In K. J. A. Waal & W. J. Brink (Eds.), *Environmental Technology* (pp. 148–150). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3663-8_18
- Witkamp, G. J., & van Rosmalen, G. M. (1991). Growth of gypsum II. Incorporation of cadmium. *Journal of Crystal Growth*, 108(1–2), 89–98. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90356-A](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90356-A)
- Y. Marcus,. (1987). *Journal Chemical Society Fraday Trans*, 83, 339–349.
- Ye, C., & Li, J. (2013). Wet process phosphoric acid purification by solvent extraction using N-octanol and tributylphosphate mixtures: Wet process phosphoric acid purification by solvent extraction. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(9), 1715–1720. <https://doi.org/10.1002/jctb.4023>
- Yoo, J.-M., Kim, B.-S., Lee, J., Kim, M.-S., & Nam, C.-W. (2005). Kinetics of the Volatilization Removal of Lead in Electric Arc Furnace Dust. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 46(2), 323–328. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.323>
- Zermane, S., & Meniai, A. H. (2012). Experimental Study of Competitive Adsorption of Heavy Metals and Organic Matter for the Phosphoric Acid Purification. *Energy Procedia*, 18, 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.103>

- Zhai, Y., Liu, Y., Chang, X., Chen, S., & Huang, X. (2007). Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Analytica Chimica Acta*, 593(1), 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.040>
- Zhu, Z. (2015). Preparation and characterization of functionalized silica spheres for removal of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) and Cd(II) from aqueous solutions. *RSC Advances*, 5(36), 28624–28632. <https://doi.org/10.1039/C4RA14985H>
- Ziat, K., Mesnaoui, B., Bounahmidi, T., Boussen, R., de la Guardia, M., & Garrigues, S. (2002). Modelling of the ternary system H₃PO₄/H₂O/TBP. *Fluid Phase Equilibria*, 201(2), 259–267. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00134-6)

ANNEXES

ANNEXE 1 : Cinétique de la cocrystallisation du cadmium

A1.1. Influence de La vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium

Le paramètre le plus important influant l'incorporation du cadmium dans le cristal de sulfate de calcium étant la vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium. En effet, en condition de sursaturation, la cinétique de croissance du cristal est si élevée que chaque ion Cd^{2+} ou Ca^{2+} près de la surface du cristal a la même chance de s'incorporer avec des coefficients de diffusion égaux. La valeur D résultante est donc égale à 1. Pour les ions Cd^{2+} déjà incorporés à la surface du cristal, la valeur D est inférieure à 1, cela signifie une augmentation par rapport à la situation d'équilibre.

Une deuxième situation à considérer est celle de l'équilibre sans croissance du cristal, mais avec un échange d'ions entre le cristal et la solution. Etant donné que cela ne se produira qu'à très grande échelle de temps, les coefficients de partage à l'équilibre ne peuvent être obtenus que par extrapolation au taux de croissance zéro du cristal. En pratique, D sera compris entre la valeur thermodynamique et la valeur déterminée par les vitesses de diffusion.

Dans de nombreuses études, des efforts sont faits pour expliquer l'incorporation des impuretés en fonction du taux de croissance du cristal. Pour une explication appropriée, les réactions survenant pendant la croissance des cristaux et l'incorporation des impuretés doivent être considérées séparément pour chaque cas. En comparant les vitesses de réaction respectives des ions Cd^{2+} et Ca^{2+} , il est possible de prédire le comportement cinétique d'incorporation. Les réactions envisageables sont la diffusion en masse, l'adsorption et la désorption, la diffusion en surface, le transport en solution, la liaison au site d'attachement cristal ou la fixation directe à partir de la solution. Comme lors de ces réactions, il se produit une déshydratation, dès lors les vitesses de réaction sont en quelque sorte liées aux mécanismes bien connus tels que l'échange de ligand, la déshydratation et la diffusion.

La vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium dépend de la sursaturation du milieu, la température et la concentration du milieu en impuretés influant la croissance du cristal (interactions). Des études ont démontré l'effet de la sursaturation et la concentration en impuretés sur la vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium (Figures 93 et 94). Il a été montré que la vitesse de croissance est exponentielle à la sursaturation (De Vreugd et al., 1994).

Pour ce qui concerne les impuretés, ils induisent généralement un ralentissement de la vitesse de croissance dans des conditions de faible sursaturation, qui devient négligeable quand la sursaturation devient importante.

Quant à la température, son influence reste positive sur la vitesse de croissance du cristal. A titre d'exemple, dans des conditions de sursaturation similaires, la valeur D caractérisant l'incorporation du Cd^{2+} dans le réseau cristallin du sulfate de calcium est élevée pour la température de 45°C comparativement à 25°C .

Aux conditions différentes de sursaturation, la valeur de D est beaucoup plus influencée par la température que par la sursaturation. Ainsi, pour une température de 45°C et un taux de sursaturation (σ) de 0,07, la vitesse de croissance étant égale à celle obtenue pour une température de 25°C et un taux de sursaturation (σ) de 0,15. Cependant la valeur de D est 1,5 fois plus élevée (De Vreugd et al., 1994).

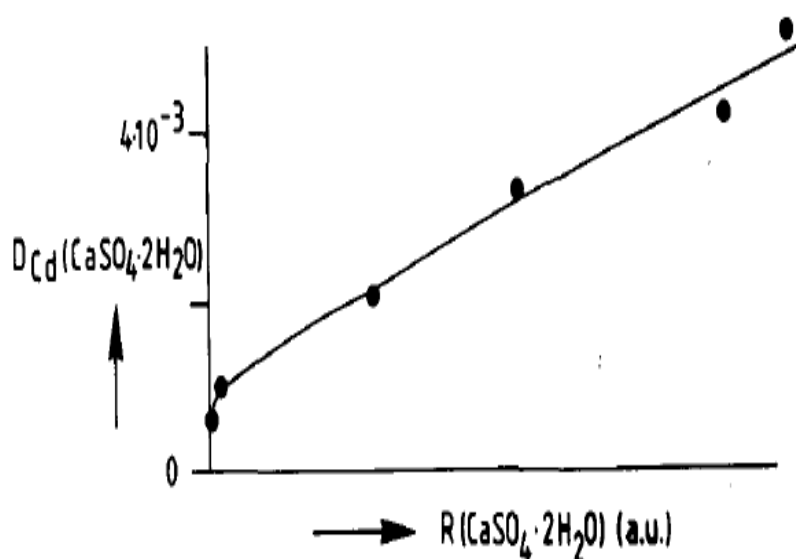


Figure 89: Incorporation du Cd^{2+} dans le sulfate de calcium DH en fonction de la vitesse de croissance du cristal (Lorens, 1981).

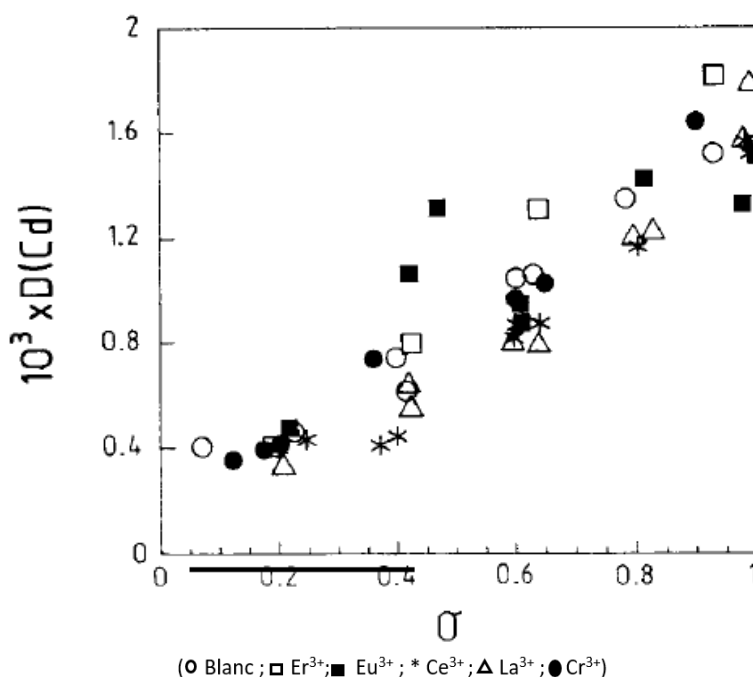


Figure 90: Incorporation du Cd^{2+} dans le sulfate de calcium DH en fonction de la sursaturation (σ) et des impuretés (De Vreugd et al., 1994).

A1.2. Influence des impuretés sur la cocrystallisation

Bien que différents paramètres, comme discuté auparavant, affectent la cinétique de cocrystallisation du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium, le paramètre le plus influant sur les valeurs D intrinsèques moyennes des différentes impuretés cationiques dans le sulfate de calcium AH, HH et DH reste le rayon ionique. En effet, les autres paramètres cinétiques ne peuvent qu'optimiser la valeur D et ne la modifient pas substantiellement. La différence entre les valeurs D réelles et thermodynamiques est d'environ deux à quatre fois à la base d'expériences conduites sur de l'ACP pur (Witkamp, 1989). Etant donné que la valeur D pour Cd^{2+} est plutôt faible et donc sensible aux influences cinétiques, nous pouvons supposer que les valeurs D des autres éléments sont également relativement proches de leurs valeurs thermodynamiques et peuvent être comparées entre elles.

La figure 95 montre les valeurs D de différents cations en fonction de leurs rayons ioniques dans le sulfate de calcium phases AH et DH. Les valeurs D d'autres éléments sont également mesurées dans des conditions cristallines croissantes qui devraient être proches de leurs valeurs D thermodynamiques.

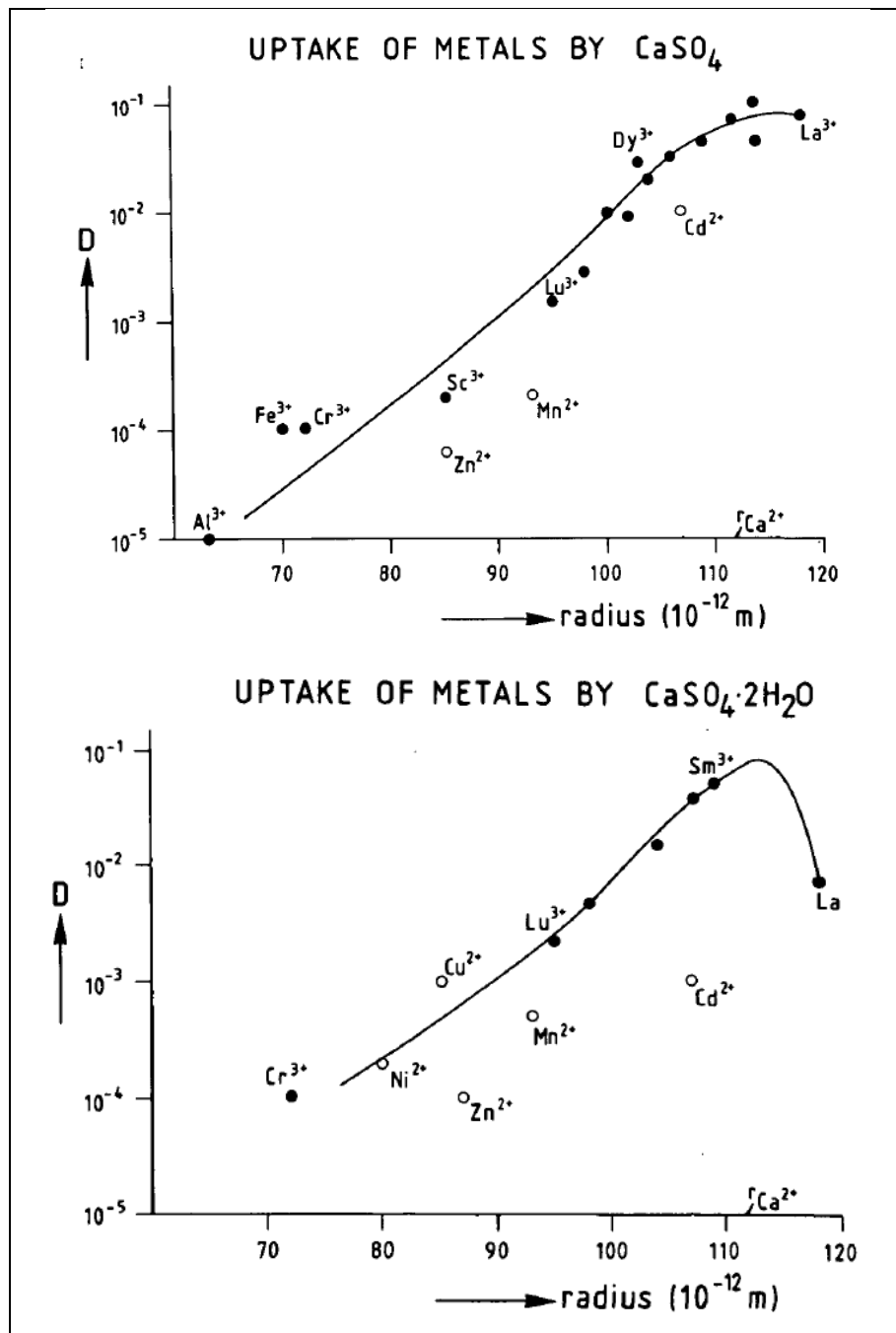


Figure 91: Coefficient de répartition des impuretés dans le sulfate de calcium.

La figure 96 illustre l'effet de la sursaturation et la concentration en impuretés sur la vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium (De Vreugd et al., 1994). Ainsi, il est montré que la vitesse de croissance est exponentielle à la sursaturation. Pour ce qui concerne les impuretés, ils induisent généralement un ralentissement de la vitesse de croissance dans des conditions de faible sursaturation, qui devient négligeable quand la sursaturation devient importante.

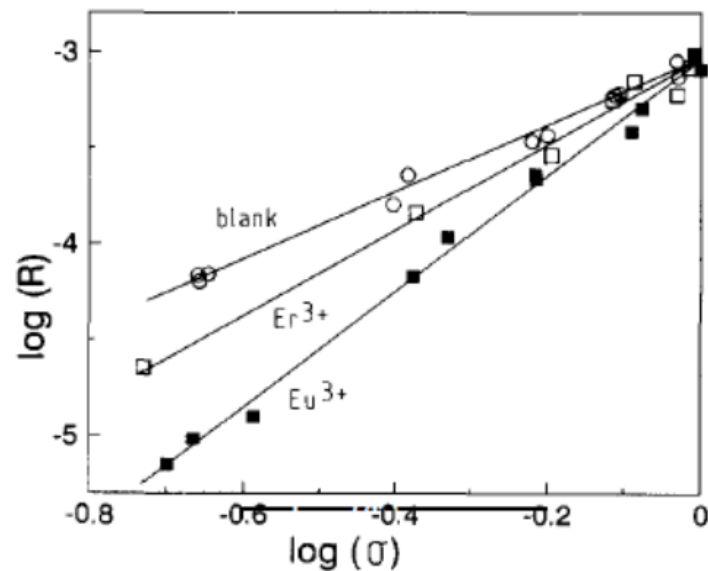


Figure 92: La vitesse de croissance du cristal de sulfate de calcium DH en fonction de la sursaturation et de la concentration en impuretés (De Vreugd et al., 1994).

A1.3. Influence de la germination sur la cocrystallisation

Dans certaines conditions de cocrystallisation, l'utilisation de germes cristallins AH pourrait conduire à des taux de croissance du cristal différents (Witkamp, 1989). Ceci est causé par une solubilité différente des germes cristallins vis-à-vis des cristaux d'origine HH de la solution d'ACP. Une solubilité différente signifie que dans des conditions données, la sursaturation imposée aux cristaux dans la solution est également différente, ce qui entraîne une autre vitesse de croissance des cristaux et un autre degré d'incorporation d'ions étrangers. La figure 97 montre l'influence de la germination par ajout de cristaux AH à raison de 10% m/m en solution ACP 40% P₂O₅, sur la conversion HH-AH, et ce dans des conditions de solution d'ACP à un taux de solide HH de 2% m/m et à 90°C (Witkamp, 1989).

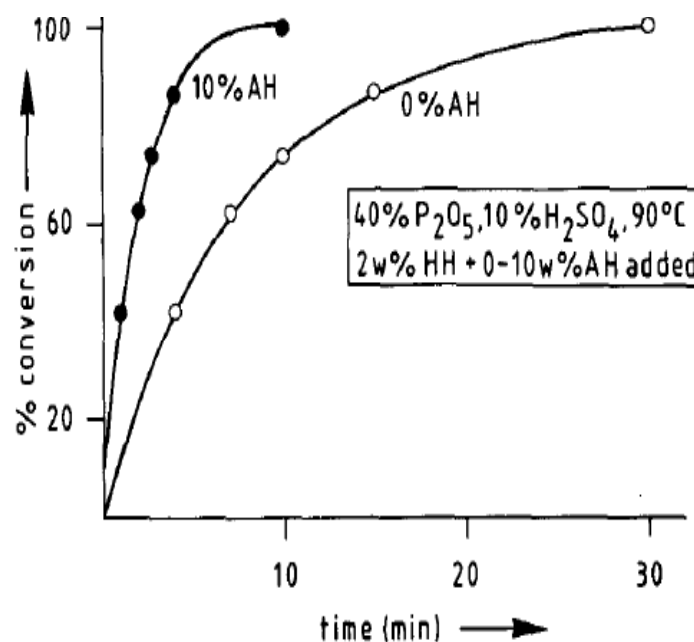


Figure 97: Influence de la germination en AH sur la conversion HH-AH (Witkamp, 1989).

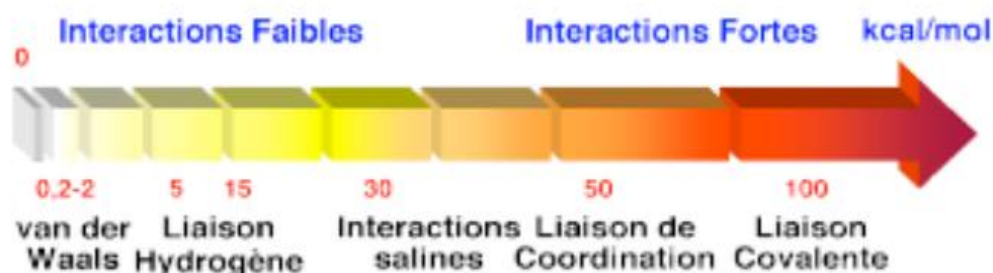


Figure 95 : Energie de liaison covalente de coordination.

La classification des complexes de coordination dépend du nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils contiennent. Les complexes qui ont un seul ion central sont appelés complexes monométalliques (Figure 101), ou mononucléaires. En revanche, si le complexe contient deux ou plusieurs ions métalliques, il est appelé complexe multimétallique ou polynucléaire, il est désigné dans ce cas complexe bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire) ou polymétallique (polynucléaire).

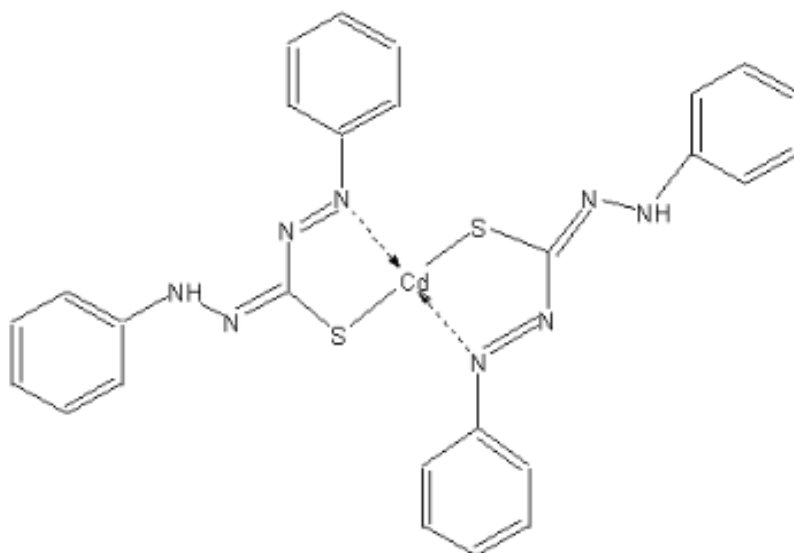


Figure 96: Exemple de complexe monométallique du cadmium (Dithizonate du cadmium).

A2.2. Classification des ligands de coordination

Dans le cas des complexes des cations métalliques de degré d'oxydation moyen ou élevé (complexes de Werner, Prix Noble 1913), la liaison de coordination métal–ligand est assurée par un ou plusieurs doublets d'électrons apportés par le ligand (liaison dative) (Kettle, 1998). Dans ce cas, le ligand est une base de Lewis et le cation métallique est un acide de Lewis.

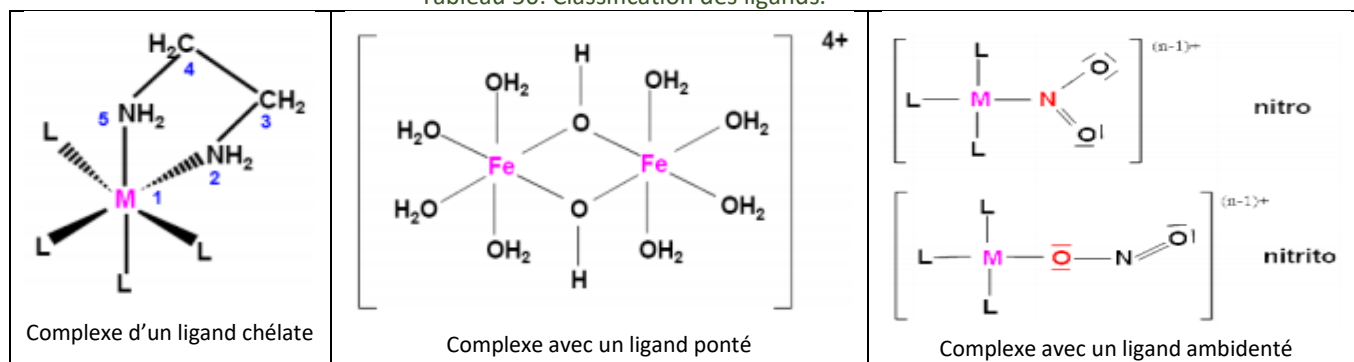
Pour les complexes des cations métalliques à bas degrés d'oxydation, la stabilisation exige des ligands qui soient non seulement des bases de Lewis, mais de plus des acides de Lewis afin de limiter la densité électronique sur le métal. Ces ligands disposent d'orbitales vacantes accessibles (énergie suffisamment basse) et de symétrie adaptée. Le ligand carbonyle, CO en est le prototype.

La basicité de Lewis augmente dans l'ordre : $\text{NO}^+ < \text{CO} < \text{N}_2 < \text{CN}^-$ tandis que l'acidité de Lewis diminue dans l'ordre : $\text{NO}^+ > \text{CO} > \text{N}_2 > \text{CN}^-$. Les ligands sont classés selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique (Tableau 56). On distingue ceux unidentés ayant une liaison avec le centre métallique, et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- ✓ Les ligands bidentés, soit formant deux liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands tridentés, soit formant trois liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands tétradentés, soit formant quatre liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands pentadentés, soit formant cinq liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands hexadentés, soit formant six liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands polydentés, soit formant plus de six liaisons avec le centre métallique.

Les ligands peuvent se comporter comme des chélatants lorsqu'un arrangement convenable de plusieurs atomes donneurs leur permet d'occuper plusieurs sites de coordination autour d'un seul ion métallique. Les complexes avec des ligands chélatants sont plus stables que les complexes avec des ligands unidentés correspondants (Kettle, 1998). Les ligands peuvent également être pontants lorsque le ligand établit une liaison entre plusieurs cations. Enfin, les ligands ambidentés ont deux atomes qui peuvent fonctionner comme ligands, mais leur arrangement stérique ne permet pas la formation d'un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent produire des isomères de structure.

Tableau 56: Classification des ligands.



A2.3. Différentes géométries des complexes de coordination

La coordinence fait référence au nombre de liaisons formées entre un métal et ses ligands (Tableau 57). Cette valeur peut varier de 1 à 12, bien que les valeurs extrêmes soient peu courantes. Les coordinences les plus courantes sont 4 et 6. Plusieurs théories existent pour décrire la nature des liaisons et la géométrie des complexes de coordination :

- ✓ La théorie de Werner, proposée par Werner lui-même, explique que certains atomes dans les complexes ont à la fois des valences principales normales et des valences secondaires spéciales qui ont des orientations fixes dans l'espace. Cette théorie a introduit le modèle structural stérique.

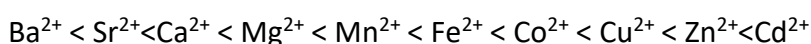
- ✓ La théorie de Pauling, appelée la théorie de la liaison de valence, implique la formation d'une liaison covalente de coordination (liaison dative) entre une base de Lewis (ligand, L) et un acide de Lewis (métal de transition, M). En revanche, la théorie de Werner, introduite par Werner lui-même, se base sur la distinction entre les valences principales et secondaires des atomes dans les complexes, qui ont des directions fixes dans l'espace et sont modélisées par le modèle structural stérique.
- ✓ La théorie du champ cristallin : il s'agit d'une théorie proposée par Beth et Van Vleck, elle stipule le fait que les interactions entre le centre métallique et les ligands sont des interactions électrostatiques.

Tableau 57: Les différentes géométries de coordination (Kettle, 1998).

Coordinnence	Hybridation	Géométrie	Exemples
2	sp	Linéaire	$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	Trigonale plan	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
4	sp^3	Tétraèdre	$[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$,
4	dsp^2	Plan-carré	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	dsp^3 , d^3sp	Bipyramide trigonale	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
5	d^2sp^2 , d^4s	Pyramide à base carrée	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	d^2sp^3 , sp^3d^2	Octaèdre	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$

A2.4. Formation et Stabilité des complexes de coordination

Depuis longtemps, les chimistes de coordination ont observé certaines tendances en ce qui concerne la stabilité des complexes. L'une des corrélations les plus anciennes est connue sous le nom de série de stabilité d'Irving-Williams (Irving & Williams, 1953). Pour un ligand donné, l'augmentation de la stabilité des complexes ou de la constante de formation K_f pour les cations métalliques M^{2+} et les ligands similaires suit l'ordre suivant :



La stabilité des cations suit l'ordre inverse de leur taille, comme illustré dans la figure 102. Cette corrélation est due en partie à la diminution de la taille des cations le long de la série (effet électrostatique) et en partie aux effets de champ des ligands (énergie de stabilisation du champ cristallin).

Figure 97: Position de quelques métaux dans le tableau périodique.

Les constantes K_f diminuent avec l'augmentation de la taille des ions, de sorte que les charges métal-ligand sont plus éloignées et l'énergie d'interaction est faible (Tableau 58). La distance entre le métal et le ligand est inversement proportionnelle à l'énergie d'interaction électrostatique (Figure 103). En outre, certains ligands ont une affinité plus élevée pour des ions métalliques tels que Ag^+ , Hg^{2+} et Pt^{2+} , tandis que d'autres préfèrent des ions tels que Al^{3+} , Ti^{4+} et Co^{3+} .

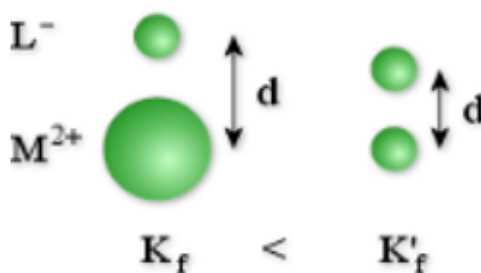


Figure 98: Impact de l'effet électrostatique sur la stabilité des complexes.

Tableau 58: Impact de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) sur la stabilité des complexes.

M^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
ESCC	0	$-2/5\Delta_o$	$-4/5\Delta_o$	$-6/5\Delta_o$

Dans les années 1950, Ahrlund, Chatt et Davies ont développé une classification empirique des ions métalliques en trois groupes, appelés les classes A, B et "frontière", pour étudier l'influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes (Ahrlund et al., 1958). Cette classification se base sur l'affinité des ions pour les ligands possédant des atomes donneurs des groupes V (N, P), VI (O, S) et VII (halogènes). Les classes A et B correspondent respectivement aux notions d'acides durs et mous de Pearson (Pearson, 1963).

Les métaux classés A ont une plus grande affinité pour les atomes donneurs situés en haut des colonnes V, VI et VII, alors que les métaux classés B ont une affinité inverse. En général, les métaux de classe A sont hautement électropositifs et forment des liaisons électrostatiques fortes avec des ligands contenant des atomes donneurs fortement électronégatifs, expliquant ainsi la tendance de stabilité décroissante suivante: $F > Cl > Br > I$. En revanche, les cations de la classe B sont moins électropositifs et ont tendance à former des liaisons covalentes avec des atomes donneurs peu électronégatifs, d'où la tendance inverse de stabilité: $I > Br > Cl > F$. Ahrlund, Chatt et Davies ont proposé une classification empirique des ions métalliques en trois groupes (classes A, B et frontière) en fonction de leur affinité pour les ligands contenant des atomes donneurs de groupes V (N, P), VI (O, S) et VII (halogènes). Le tableau 59 illustre la classification de certains cations métalliques.

Tableau 59: Exemple de classification des cations (Pearson, 1963).

Classe	Cations	Stabilité des ligands
A (durs)	$H^+, Li^+, Na^+, K^+,$ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ $Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ln^{3+}$ (Ln=La-Lu) Ti^{4+}, Sn^{4+}	$N \gg P > As > Sb$ $O \gg S > Se > Te$ $F > Cl > Br > I$
Frontière	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$	
B (mous)	$Cd^{2+}, Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{2+}, Tl^+,$ $Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Ti^{3+}$	$N \ll P < As$ $O \ll S \sim Se \sim Te$ $F < Cl < Br < I$

En se concentrant sur le cadmium à titre d'exemple, Dumas et Guerin ont démontré que son comportement envers le soufre et l'oxygène est notablement différent de celui du zinc et du magnésium (Dumas & Guerin, 1978). En effet, les interactions entre le cadmium et le méthylthiirane sont plus fortes qu'avec le méthylloxirane, tandis que pour le zinc et le magnésium, la situation est inversée. Ces résultats correspondent à la classification d'Ahrlund et Pearson en termes d'acides et de bases durs et mous. Il est communément admis que le cadmium est un acide mou, tandis que le magnésium est un acide dur, et que le zinc est un métal qui ne peut être classé tout en étant moins mou que le cadmium. De plus, il est important de noter que le soufre est considéré comme une base molle, tandis que l'oxygène est considéré comme une base dure. Les cations durs ont tendance à former des complexes stables avec des ligands durs, alors que les cations mous ont tendance à former des complexes stables avec des ligands mous. En général, la stabilité des complexes est liée à la basicité de Bronsted des ligands, ce qui signifie que les ligands plus basiques forment des complexes plus stables. Les différentes nomenclatures des ligands donneurs utilisées dans les complexes de coordination sont présentées dans le tableau 61. Le tableau 60 résume la relation entre la stabilité des complexes, la nature des cations et des ligands.

Tableau 60: Stabilité des complexes.

Classe des cations	Ligands durs	Ligand mou
A (durs)	Complexes stables	Complexes peu stables
B (mous)	Complexes peu stables	Complexes stables

Tableau 61: Nomenclature des ligands (donneurs).

Ligand	Nom
NH_3	amine
H_2O	aqua
CH_3	méthyl
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine
CH_3COO^-	acéto
F^-	fluoro
O^{2-}	oxo
SH^-	thiolo
OH^-	hydroxo
SO_4^{2-}	sulfato
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfato
NO	nitrosyl
CO	carbonyl
C_6H_5	phényl
CN^-	cyano
Cl^-	chloro
O_2^{2-}	peroxo
S^{2-}	thio
H^-	hydruro
SCN^-	thiocyanato
NO_2^-	nitrito

ANNEXE 3 : Aspects fondamentaux de l'adsorption

A3.1. Adsorption

On peut définir l'adsorption comme un phénomène de surface physico-chimique qui se manifeste par une variation de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption se produit lorsque des molécules d'un fluide, appelé adsorbat, adhèrent à la surface solide de l'adsorbant. Trois facteurs sont impliqués dans ce phénomène : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases, la cinétique de l'adsorption et la sélectivité en présence de plusieurs adsorbats. La performance de l'adsorption dépend de l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat, qui détermine la quantité maximale d'adsorbats pouvant être fixée dans des conditions données. Ce mécanisme est influencé par la nature de l'interface ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat.

Le mécanisme d'adsorption se compose de trois étapes de transfert de matière, également appelées étapes de diffusion. Tout d'abord, il y a la diffusion dans la phase liquide de la solution, puis la diffusion à travers la couche liquide qui entoure la surface de l'adsorbant, suivie de la diffusion à l'intérieur des pores de l'adsorbant, également appelée diffusion intraparticulaire.

Ces étapes de diffusion peuvent souvent limiter la vitesse d'adsorption. Il convient de noter que dans les solutions homogènes, les phénomènes de diffusion dus à la solution peuvent être négligés car le transfert de matière est rapide. De même, les mécanismes d'échange de chaleur associés au transfert et à la fixation de l'adsorbat peuvent également être négligés. La figure 104 illustre les différentes étapes de diffusion impliquées dans l'adsorption solide-liquide.

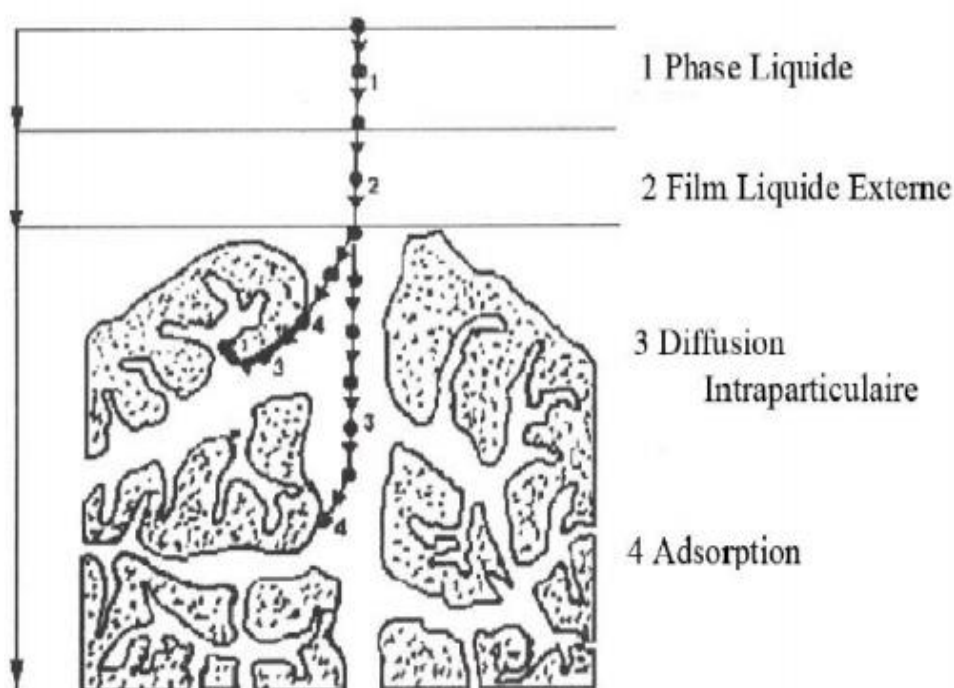


Figure 104: Etapes de diffusion lors de l'adsorption solide liquide.

Il existe deux types d'adsorption en fonction du type de liaison formée entre l'adsorbant et l'adsorbat. La première est appelée adsorption chimique ou chimisorption et implique la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes, ioniques ou métalliques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cette forme d'adsorption est souvent irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées qui s'accumulent en monocouche, soit directement liées à la surface de l'adsorbant.

Le deuxième type d'adsorption est l'adsorption physique ou physisorption, qui est basée sur des forces électrostatiques telles que les dipôles-dipôles, les liaisons hydrogène ou les liaisons de Van der Waals. Elle est réversible, rapide et se produit à des températures basses, sans modification des molécules adsorbées qui sont accumulées en multicouches. Il peut être difficile de distinguer entre les deux types d'adsorption car les énergies impliquées dans les physisorptions fortes peuvent rejoindre celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, par lequel les molécules adsorbées se détachent de la surface de l'adsorbant. La désorption dépend de divers facteurs tels que la concentration, la pression, la température et le pH de la phase fluide. Le tableau 62 résume les propriétés distinctives entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 62: Propriétés distinctives entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température d'adsorption	Relativement basse	Elevée
Nature de liaison	Physique Forces électrostatiques Liaison hydrogène Van der Waals	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide, réversible	Lente, irréversible
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

A3.2. Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent affecter l'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant, tels que la nature de l'adsorbat, la porosité de l'adsorbant, sa surface spécifique, la température, la capacité d'adsorption, les isothermes d'adsorption et la cinétique d'adsorption.

A3.2.1. La nature de l'adsorbant

Les argiles et les terres décolorantes ont été les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, suivis par les charbons actifs développés à la fin du XIX^{ème} siècle. Les gels de silice sont apparus pendant la première guerre mondiale, suivis par les alumines activées dans les années 1939-1940. Les zéolithes naturelles ont été reconnues pour leurs propriétés exceptionnelles d'adsorption en 1945, et les premières zéolithes synthétiques ont ouvert la voie au développement des tamis moléculaires en tant que catalyseurs et adsorbants dans les années 1950.

Récemment, de nouveaux matériaux ayant de meilleures propriétés ont été développés, tels que les matériaux phosphatés et les matériaux carbonés tels que le biochar. Les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante sont les seuls qui ont un intérêt pratique, et les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g, pouvant atteindre quelques milliers de m²/g. Les adsorbants microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm sont nécessaires pour l'industrie.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures, telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores et de choisir l'adsorbant approprié pour une séparation particulière. Les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées sont les principaux adsorbants employés dans l'industrie.

A3.2.2. Porosité de l'adsorbant

La porosité d'un solide poreux peut être définie par le volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide, comme illustré dans la Figure 105. Un pore ouvert est un pore qui est accessible au fluide car il est situé à la surface du grain. Ce volume poreux, exprimé en cm³/g, caractérise uniquement la porosité ouverte du matériau. Selon la classification de l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée), il est possible de distinguer trois types de porosité en fonction de la taille des pores :

- ✓ La microporosité, si le diamètre des pores n'excède pas les 2 nanomètres ;
- ✓ La mésoporosité, si le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nanomètres ;
- ✓ La macroporosité, si le diamètre des pores est supérieur à 50 nanomètres.

La caractérisation de la porosité est réalisée en utilisant un porosimètre à mercure ou en analysant l'isotherme d'adsorption à l'azote. Les différents types de pores ont des effets spécifiques sur l'adsorption.

Les pores de grande taille, appelés macropores, permettent au fluide de pénétrer dans l'adsorbant et d'atteindre la surface interne. Les pores de taille moyenne, ou mésopores, facilitent le transport du fluide, tandis que les micropores constituent les principaux sites d'adsorption. Les micropores jouent un rôle essentiel dans la capacité d'adsorption de l'adsorbant, car ils représentent presque toute la surface disponible pour l'adsorption (Figure 106).

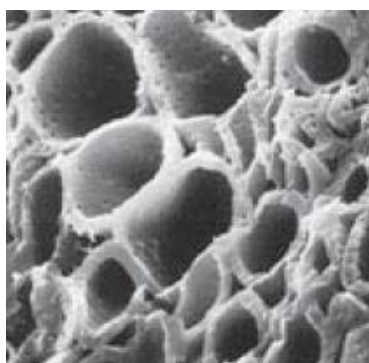


Figure 99: Micrographie du charbon actif.

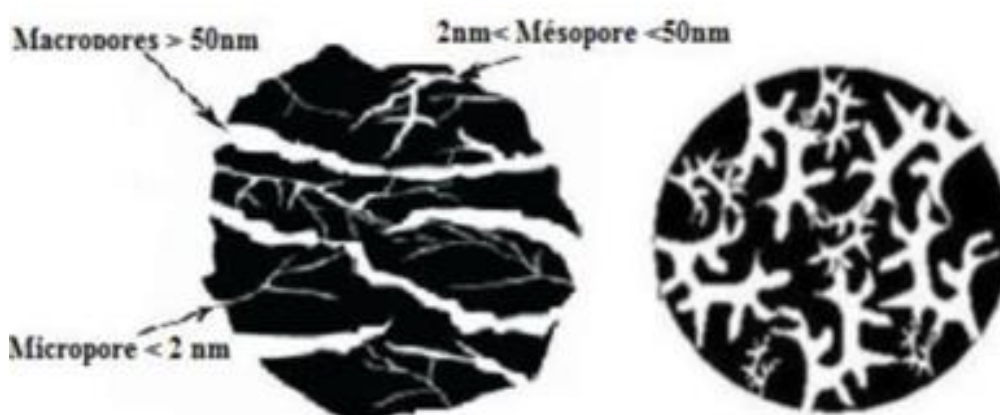


Figure 106: Types de porosité des matériaux poreux.

A3.2.3. Surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique représente la surface totale accessible à l'adsorption relativement à une unité de masse de l'adsorbant. Elle comprend ainsi la surface externe et interne de l'adsorbant. La surface interne étant la surface des micropores, tandis que la surface externe est spécifique aux mésopores et aux macropores, en outre de la surface non poreuse. L'énergie d'adsorption mise en jeu comparativement à la surface interne et la surface externe, peut être jusqu'à deux fois plus grande pour le cas de la surface interne. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches, créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore (Creanga-Manole, 2007). La surface spécifique s'exprime en m^2/g , et se mesure selon la méthode BET (Brunauer et al., 1938) qui consiste à établir l'isotherme d'adsorption de l'azote. Le tableau 63 donne les caractéristiques d'adsorbants courants utilisés industriellement.

Tableau 63: Caractéristiques d'adsorbants courants utilisés industriellement (Sun & Meunier, 2003).

adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

A3.2.4. Effet de la température

L'adsorption peut être endothermique ou exothermique, en fonction de l'adsorbant et de la nature des molécules adsorbées. Plusieurs valeurs d'enthalpie d'adsorption sont disponibles dans la littérature, ce qui indique la diversité des processus thermodynamiques. En cas de physisorption, par exemple, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la diminution de la température, et il y a libération de chaleur d'adsorption. Étant donné que les réactions exothermiques sont favorisées par les basses températures, la physisorption est également favorisée par celles-ci.

A3.2.5. Capacité d'adsorption

La capacité maximale d'adsorption par un adsorbant donné est l'une des caractéristiques souvent recherchée. Elle est exprimée en termes de quantité d'adsorbat fixée par unité de masse d'adsorbat utilisé. Cependant les données de la littérature sont parfois difficilement comparables du fait de la diversité des conditions opératoires mises en œuvre. La quantité adsorbée est déterminée comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)}{m} V$$

q_e : capacité d'adsorption (mg/g).

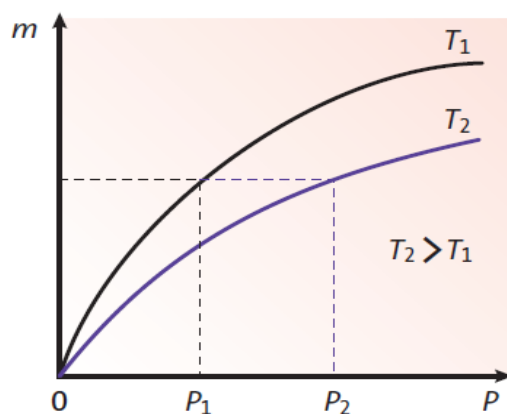
C_i : concentration initiale (mg/L).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

Plus la concentration des espèces adsorbables, que ce soit en phase liquide ou gaz, est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante. La Figure 107 représente la relation entre la capacité d'adsorption et la concentration des espèces adsorbables.



P : pression partielle
m : masse adsorbée

Figure 107: Effet de la concentration sur la capacité d'adsorption.

Pour les adsorbants à base d'argile, un autre aspect crucial est la charge électrique des unités cristallines élémentaires des argiles. Les substitutions de cations de charge électrique différente provoquent une perte de la neutralité électrique du feuillet. Ainsi, pour maintenir la stabilité de l'édifice cristallin, des cations compensateurs sont présents dans l'espace interfoliaire. Ces ions adsorbés à la surface sont appelés "ions en position échangeable". La quantité totale de cations adsorbés sur la surface de l'argile est appelée Capacité d'Echange Cationique (CEC en meq/100g). La surface spécifique importante et la CEC ont un impact significatif sur les propriétés d'adsorption des minéraux argileux substitués, notamment les smectites. En augmentant la CEC, le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux peut être réduit.

A3.2.6. Isothermes d'adsorption

Si on considère que l'adsorption décrit les réactions à la surface entre un solide et un liquide, les isothermes d'adsorption permettent de déterminer si un équilibre dynamique s'établit ou non à température constante entre la fraction de l'adsorbant fixée à la surface de l'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs est utile pour déterminer la quantité de produit adsorbé et la sélectivité d'un solide envers les composés du mélange. La description de l'équilibre d'adsorption est essentielle pour caractériser un couple adsorbat/adsorbant solide. Les isothermes d'adsorption d'un composé peuvent prendre plusieurs formes, classées en cinq groupes selon la classification proposée par Brunauer (Brunauer et al., 1940), comme indiqué dans la figure 108.

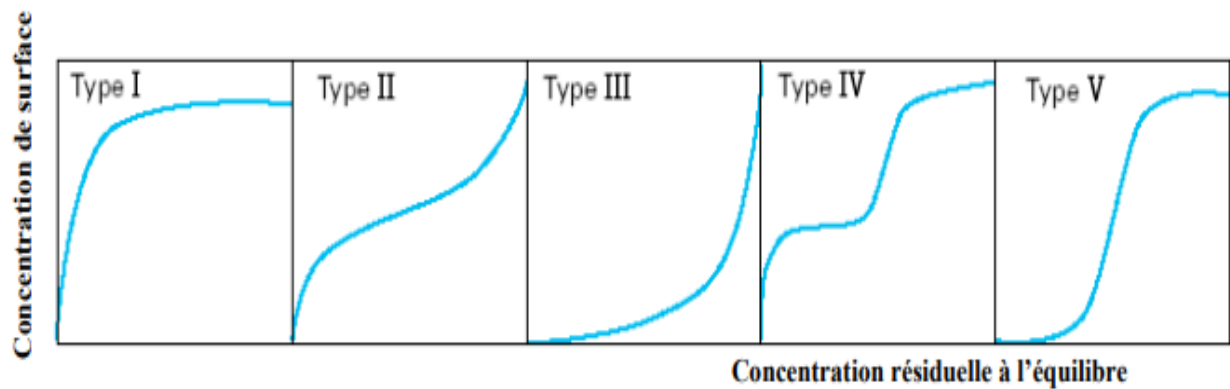


Figure 108: Classification des isothermes d'adsorption.

- ✓ L'isotherme de type I décrit une adsorption favorable sur des solides microporeux, qui permet une quantité importante d'adsorbant même à faible concentration.
- ✓ Les isothermes de type II et III se manifestent généralement sur des adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. Elles montrent une progression continue avec la formation de multicouches d'adsorption due à la condensation capillaire dans les mésopores.
- ✓ Les isothermes de type IV et V correspondent à une adsorption dite défavorable, car elle nécessite une forte concentration de composé en phase liquide pour obtenir des quantités importantes d'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption sont évaluées par les tracés graphiques de la relation :

$$q_e = f(C_e)$$

q_e : capacité d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

A3.2.6.1. Modèle de FREUNDLICH

Le modèle de Freundlich (Freundlich, 1909) est une méthode simple et pratique qui peut s'appliquer à de nombreux cas, notamment dans les situations où l'adsorption se produit en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. Ce modèle prend en compte la possibilité de plusieurs sites d'adsorption, mais son équation mathématique repose sur un modèle empirique, qui ne permet pas de travailler dans des conditions saturantes, car l'adsorption y est mathématiquement infinie, ce qui est impossible en pratique. Ce modèle empirique s'appuie sur la représentation mathématique suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n}$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg/L et q_e en mg/g, l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n / \text{g}$.

A3.2.6.2. Modèle de LANGMUIR

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) est couramment utilisé et a été conçu pour décrire l'adsorption de molécules gazeuses sur des matériaux solides, bien qu'il ait également été appliqué à l'adsorption de molécules en solution.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

Le modèle d'isotherme de Langmuir repose sur des hypothèses fondamentales, notamment l'existence de sites d'adsorption homogènes sur la surface de l'adsorbant, une capacité d'adsorption maximale fixe et une adsorption indépendante des sites. La constante d'équilibre de Langmuir, notée K_L , représente la capacité de l'adsorbant à retenir les molécules de l'adsorbat, tandis que la valeur de q_m représente la quantité maximale de molécules que l'adsorbant peut retenir. Lorsque les valeurs de q_e et q_m sont exprimées en mg/g et celles de C_e en mg/L, la constante K_L est mesurée en L/mg :

- ✓ Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;
- ✓ L'équilibre de l'adsorption s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche ;
- ✓ Les sites d'adsorption sont tous équivalents et se répartissent de manière uniforme à la surface ;
- ✓ L'énergie d'adsorption qui régit les équilibres d'échanges microscopiques de chaque site est identique et indépendante de l'état d'occupation des sites voisins ;
- ✓ Les espèces adsorbées interagissent avec un seul site.

Le principal inconvénient associé à l'utilisation du modèle de Langmuir est que d'un point de vue théorique, il ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations sont constants. Par ailleurs, la présence d'un seul type de site d'adsorption n'est pas toujours vérifiée.

La comparaison des modèles de Langmuir et Freundlich a fait l'objet de nombreux travaux (Ghodbane et al., 2008). Il est difficile de conclure quant à la meilleure modélisation car elle est fonction de la nature d'adsorbant et des conditions opératoires. D'autres modèles mathématiques sont parfois signalés dans la littérature. Souvent plus complexes, ils demeurent moins utilisés. Ils résultent parfois de modèles existants comme celui de Reddlich-Peterson (Jossens et al., 1978), qui découle du modèle de Freundlich, ou celui proposé par Sips (Sips, 1948), qui découle de la combinaison des modèles de Langmuir et Freundlich. D'autres traduisent des phénomènes différents en permettant l'étude d'une adsorption en multicouches (Brunauer et al., 1938) ou indépendante de la température (Dubinin, 1947).

A3.2.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption correspond à la variation de la quantité de soluté adsorbé en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat (Figure 109). La vitesse d'adsorption dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, la température, la concentration et la vitesse d'agitation du milieu (Guignard, 1992).

L'adsorption sur un solide non-poreux est assez rapide et l'équilibre est atteint en quelques minutes. En revanche, l'adsorption sur un solide poreux est nettement plus lente (Gailliez-Degremont, 1996).

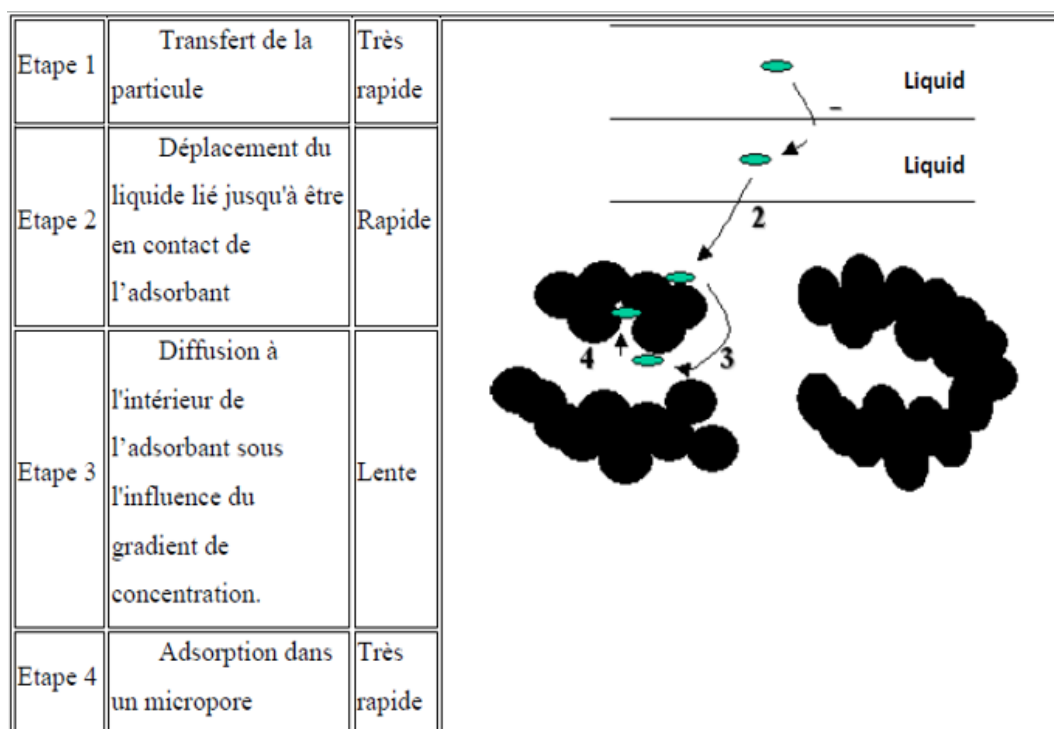


Figure 109: Etapes du transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat à une phase solide (Lenntech, 1993).

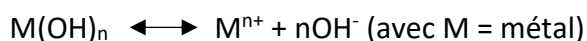
ANNEXE 4 : La précipitation chimique des métaux

A4.1. La précipitation chimique

La formation d'un précipité insoluble ou très peu soluble est à l'origine de la précipitation chimique, qui implique différents procédés respectant la loi de Berthollet. Cette loi stipule qu'un réactif soluble ajouté à l'eau peut former un composé insoluble ou très peu soluble jusqu'à sa limite de solubilité, définie par le produit de solubilité K_s , qui peut varier en fonction de divers paramètres tels que la température, la force ionique, la nature des autres ions dissous, etc.

Le mécanisme de la précipitation chimique repose sur l'atteinte d'un état de sursaturation où le produit des concentrations des ions en solution K' dépasse le K_s du précipité solide ionique peu soluble. Ce phénomène est provoqué par une réaction chimique qui transforme un composé normalement soluble en un autre insoluble. Si le composé formé est très peu soluble, un état de sursaturation est atteint quasiment instantanément, entraînant la formation d'un produit fin issu de la nucléation primaire, car les composés peu solubles ont une croissance lente. En conséquence, la précipitation est un processus rapide.

Pour les métaux, la précipitation chimique implique souvent la réaction avec des bases telles que l'hydroxyde, les carbonates, les oxalates et les sulfures, donnant lieu à la formation de composés métalliques peu solubles. La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes est la plus courante et a donc été largement étudiée dans le cadre du traitement des effluents industriels. Les solides peu solubles qui en résultent donnent lieu à un équilibre entre le précipité et les ions non dissous en solution, conformément à l'équation chimique générale :



Le Tableau 64 donne les produits de solubilités des différents composés métalliques à qui précipitent avec l'hydroxyde, les carbonates, les oxalates et les sulfures.

Tableau 64: Valeurs des produits de solubilité Ks mesurées à 25°C.

Métal	Composé métallique	Formule	Ks
Cadmium	Carbonate de cadmium	CdCO_3	$1,8 \cdot 10^{-14}$
	Hydroxyde de cadmium	Cd(OH)_2	$4,5 \cdot 10^{-9}$
	Oxalate de cadmium	CdC_2O_4	$9 \cdot 10^{-8}$
	Sulfure de cadmium	CdS	$1 \cdot 10^{-27}$
Chrome	Hydroxyde de Chrome	Cd(OH)_3	$7 \cdot 10^{-31}$
Cuivre(II)	Hydroxyde de cuivre(II)	Cu(OH)_2	$4,8 \cdot 10^{-20}$
	Sulfure de cuivre(II)	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
Mercure(II)	Hydroxyde de mercure(II)	HgO	$3,6 \cdot 10^{-26}$
	Sulfure de mercure(II)	HgS, noir	$2 \cdot 10^{-53}$
	Sulfure de mercure(II)	HgS, rouge	$5 \cdot 10^{-54}$
Nickel	Carbonate de nickel	NiCO_3	$3 \cdot 10^{-25}$
	Hydroxyde de nickel	Ni(OH)_2	$6 \cdot 10^{-16}$
	Sulfure de nickel	NiS	$4 \cdot 10^{-20}$
Plomb	Carbonate de plomb	PbCO_3	$7,4 \cdot 10^{-14}$
	Chlorure de plomb	PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-15}$
	Chromate de plomb	PbCrO_4	$3 \cdot 10^{-13}$
	Hydroxyde de plomb	PbO , jaune	$8 \cdot 10^{-16}$
	Iodure de plomb	PbI_2	$7,9 \cdot 10^{-9}$
	Oxalate de plomb	PbC_2O_4	$8,5 \cdot 10^{-9}$
	Sulfate de plomb	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
	Sulfure de plomb	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
Zinc	Carbonate de zinc	ZnCO_3	$1 \cdot 10^{-10}$
	Hydroxyde de zinc	Zn(OH)_2 , amorphe	$3,0 \cdot 10^{-16}$
	Oxalate de zinc	ZnC_2O_4	$8 \cdot 10^{-9}$
	Sulfure de zinc	ZnS	$2 \cdot 10^{-25}$

A4.2. La précipitation chimique des métaux

A4.2.1. Loi d'action de masses

La loi d'action de masses traduit la proportionnalité de la vitesse de réaction chimique est avec la concentration des réactifs mis en jeu, elle s'écrit ainsi :



La vitesse de la réaction dans le sens "gauche vers la droite" étant :

$$V_1 = K_1[A]^a[B]^b$$

La vitesse de la réaction dans le sens « droite vers la gauche » étant :

$$V_2 = K_2[C]^c[D]^d$$

L'équilibre chimique de la réaction s'établit quand il y a égalité des vitesses V_1 et V_2 ,

Autrement :

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d$$
$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Avec K étant la constante d'équilibre. Cette loi est particulièrement utile pour la réaction de précipitation chimique des métaux, qui est régie par une constante d'équilibre appelée produit de solubilité, K_s . L'expression de K_s est obtenue en multipliant les concentrations des espèces ioniques hydratées présentes à l'équilibre, chacune étant élevée à un exposant égal à son coefficient stoechiométrique dans l'équation de réaction. Pour la formation d'hydroxydes métalliques, la constante d'équilibre est donnée par la formule suivante :

$$K_s = [M^{n+}]^x [OH^-]^n$$

A4.2.2. Influence du pH

La solubilité S d'un hydroxyde de métal varie en fonction du pH :

$$S = K_s \cdot 10^{-pH} + K' \cdot 10^{pH}$$

Il est possible de déterminer la courbe de solubilité des hydroxydes en utilisant le pH de précipitation d'une solution de concentration 10^{-2} M. La précipitation de l'hydroxyde de métal est considérée complète lorsque la quantité de soluté restant en solution représente moins d'un millièème de la concentration initiale, soit en général 10^{-5} M. Les courbes de Schlegel représentant la précipitation des principaux métaux en fonction du pH sont présentées dans la figure 110.

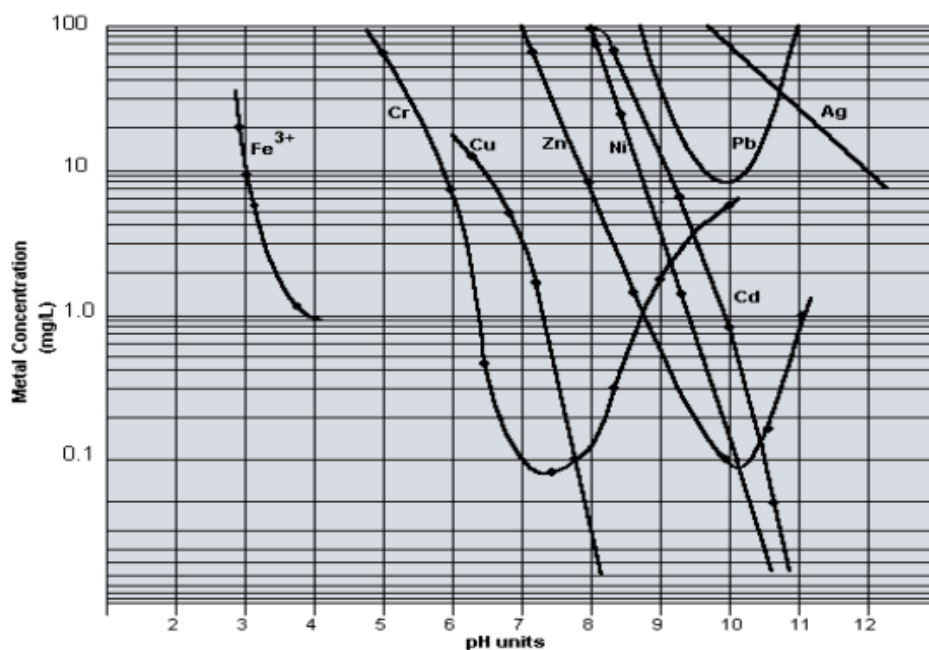


Figure 100: Courbes de précipitation des principaux métaux en fonction du pH (H. Schlegel).

Dans le cas d'une quantité excessive d'ions OH^- , l'hydroxyde de certains métaux atteint un état de saturation où il ne se dissout presque plus, tandis que pour d'autres métaux considérés comme amphotères, des complexes peuvent se former. Au-delà d'un pH optimal, ces complexes peuvent se dissoudre, comme c'est le cas pour le chrome, le zinc, le nickel et le plomb.

Prénom NOM : Kamal SAMRANE

Centre de recherche : Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Nanostructures Génie des Procédés & Environnement

Discipline : Chimie Verte et Eco-procédés

Spécialité : Chimie & Génie des Procédés industriels

Résumé

La croissance rapide de la productivité agricole et le système alimentaire mondial sont les principaux moteurs du développement des industries des phosphates et des engrais, qui représentent aujourd'hui une partie très importante de l'économie mondiale. L'industrie des engrais développe principalement ses activités par la transformation du phosphate, de l'acide phosphorique et de l'ammoniac. Actuellement, d'énormes bouleversements et changements en termes de stratégies et de pratiques suite à l'évolution de la réglementation environnementale, liés aux tendances politiques et communautaires, ont entraîné l'élaboration de normes réglementaires, ainsi qu'une demande stricte du marché en acide phosphorique et en engrais de haute qualité. Ainsi, l'élimination du cadmium (Cd) de l'acide phosphorique humide (WPA) est aujourd'hui un défi majeur pour l'industrie des engrais, et considérée comme l'un des défis les plus importants auxquels l'industrie des engrais est actuellement confrontée pour accompagner la demande et la croissance continues du marché. Ces contraintes ont engagé le développement d'importants intérêts de recherche et d'innovation en matière d'élimination du Cd de l'acide phosphorique humide (WPA). La recherche rapportée dans la présente thèse vise d'abord à établir un aperçu complet des développements pertinents des technologies d'élimination du Cd du phosphate et de l'acide phosphorique. Dans un deuxième temps, elle présente des recherches récentes et spécifiques sur l'élimination du Cd de l'acide phosphorique humide (WPA) dans des conditions industrielles, basées sur des technologies potentiellement applicables à l'échelle industrielle, en tenant compte de la faisabilité technique, de la complexité du procédé, de l'évaluation des coûts et de la durabilité, telles que le procédé de cocrystallisation, la complexation par ligands organiques, l'adsorption et la précipitation des métaux. Les résultats obtenus sont prometteurs et montrent trois solutions potentielles pour l'élimination du Cd. Il s'agit d'un nouveau procédé modifié de complexation du Cd par cocrystallisation, la complexation du cadmium par des ligands organophosphorés spécifiques et la précipitation chimique du cadmium en milieu acide phosphorique conditionné.

Mots clés: Cadmium; Acide Phosphorique de voie humide; Cocrystallisation; Complexation par Ligands Organiques; Adsorption; Précipitation chimique.

Abstract

The rapid growth in agricultural productivity and the global food system are major drivers for the development of the phosphate and fertilizers industries, which are today a very important part of the world economy. The fertilizers industry is mainly developing its activities by processing phosphate, phosphoric acid and ammonia. Currently, huge upheaval and changes in terms of strategies and practices following the development of the environmental regulations, linked to the political and community trends, has resulted in the development of the regulatory norms, as well as a strict market demand on high quality phosphoric acid and fertilizers products. Thus, the cadmium (Cd) removal from wet phosphoric acid (WPA) is today a massive challenge to the fertilizers industry, and considered one of the most important challenges currently facing the fertilizer industry for continuous market supply and growth. These constraints have committed to develop significant research and innovation interests on Cd removal from WPA. The research reported in the present thesis aims in first to establish a comprehensive overview on relevant developments of Cd removal from phosphate ore and phosphoric acid. In second, it gives recent and specific researches on Cd removal from WPA under industrial conditions, based on technologies potentially scalable for industrial use, taking in consideration the technical feasibility, the process complexity, the cost evaluation and the sustainability, such as the cocrystallisation process, the complexation by organic ligands, the metal adsorption and the metal precipitation. The obtained results are promising and shows three potential solutions for Cd removal from WPA. It concerns a new modified co-crystallization process for cadmium complexation, the cadmium complexation using specific organophosphorous ligands and the chemical precipitation of cadmium in conditioned WPA.

Keywords: Cadmium; Wet Phosphoric Acid (WPA); Cocrystallisation; Complexation by Organic Ligands; Adsorption; Chemical Precipitation.