



ELIMINATION DU PLOMB DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR ELECTRODIALYSE

Wahiba Mecibah, Rachid Delimi, Messaouda Gabli
Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels
Département de chimie, université Badji Mokhtar BP 12 Annaba, 23000
e-mail : mecibahwahiba@yahoo.fr

Reçu le : 13/08/09

Accepté le : 23/10/09

Résumé

L'acide phosphorique est classé en deuxième position dans la production mondiale des acides après l'acide sulfurique. C'est un intermédiaire indispensable dans la fabrication des dérivés les plus importants du phosphore (engrais, détergents). L'acide phosphorique produit par voie humide est chargé de diverses impuretés (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+}) contenues initialement dans les phosphates. En effet de nombreuses techniques de purification de l'acide phosphorique ont été développées. L'objectif de ce travail est l'élaboration d'une technique électromembranaire « l'électrodialyse » pour l'élimination du plomb et la reconcentration de l'acide phosphorique. Nous avons utilisé une cellule de laboratoire composée de cinq compartiments séparés alternativement par des membranes échangeuses d'ions. L'influence de certains paramètres sur l'efficacité de l'élimination des ions métalliques et la reconcentration de l'acide phosphorique a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du plomb et le facteur de concentration de l'acide augmentent avec la densité de courant et le débit de circulation de la solution d'alimentation. Le procédé est plus performant quant le couple de membranes utilisées est CMX / AMV.

Mots clés : Acide phosphorique, Electrodialyse, Membrane échangeuse d'ions, Plomb.

Abstract

Phosphoric acid is ranked second in world production of acid after sulphuric acid. It is an essential intermediate in the production of the important phosphorous derivatives (fertilizer, detergents). The phosphoric acid produced by wet is loaded with various impurities (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+}) originally contained in phosphates. Indeed many purification techniques of phosphoric acid have been developed. In this work, we have studied the purification and the concentration of phosphoric acid by electro dialysis process. The laboratory cell used consists of five compartments separated by ion exchange membrane. The influence of some parameters on the effectiveness of removing metal ion and concentration of phosphoric acid was studied. The results reveal that the elimination rate of lead and the acid concentration factor increase with the courant density and the feed solution flow rate. The process is more efficient when the pair of membranes used is CMX / AMV.

Keywords: phosphoric Acid, Electrodialysis, ion exchange membrane, Lead

1. Introduction

Ces dernières décennies, il s'est développé une prise de conscience de l'importance des équilibres écologiques dans le milieu naturel, équilibres menacés par la pollution industrielle. Un nouvel état d'esprit préside: on cherche à réduire au maximum la pollution des milieux récepteurs. Les phosphates (par suite l'acide phosphorique) qui sont répandus massivement dans le sol doivent par conséquence contenir le moins possible d'impuretés. Par exemple, la présence des

impuretés (Pb, Cd et Mg) est pénalisante pour l'utilisation ultérieure de l'acide et doivent donc être éliminées [1, 2]. L'intoxication aigue par le plomb est appelée saturnisme. Les méthodes classiques de réduction de la teneur de ces impuretés dans l'acide phosphorique (la précipitation, l'extraction liquide-liquide et l'échange d'ions) sont en général lentes [3, 4, 5]. L'électrodialyse est considérée parmi les techniques adaptées à la purification et à la concentration des acides, elle ne génère pas de boue et ne nécessite pas la régénération des membranes. Le principe de cette technique repose sur la séparation à l'aide de membranes



échangeuses d'ions permselectives avec l'application d'un courant électrique [6,7, 8].

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité d'élimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse.

2. Partie expérimentale

2.1. Matériels

2.1.1. Membranes utilisées

Tableau (1) : Caractéristiques des membranes utilisées.

Membrane	CMX	AMV
Type	Echangeuse de cations	Echangeuse d'anions
Fabricant	Asahi glass (Japon)	Asahi glass (Japon)
Capacité d'échange (Eq-g Kg ⁻¹)	1,5 - 1,8	2 - 2,3
Epaisseur (mm)	0,13 - 0,15	0,15 - 0,17
Membrane	CDS	ADS
Type	Echangeuse de cations	Echangeuse d'anions
Fabricant	Morgane-Solvay (France)	Morgane-Solvay (France)
Capacité d'échange (Eq-g Kg ⁻¹)	2,13	1,27
Epaisseur (mm)	0,15 - 0,16	0,15 - 0,16

2.1.2. Réactif chimiques

La composition de la solution à traiter a été définie par rapport à la composition de l'acide phosphorique industriel. Nous avons utilisé une solution d'acide phosphorique à 28% qui contient 20 ppm plomb à partir de l'acide phosphorique à 85 % pur pour analyse (BIOCHEM).

2.1.2. Montage expérimental

La purification et la concentration de l'acide phosphorique est réalisée par une cellule de laboratoire de forme cylindrique, constituée de

cinq compartiments, deux compartiments latéraux identiques appelés compartiment électrode (E1, E2) dans lesquels circule une solution d'acide nitrique, deux autres compartiments appelés compartiments de concentration: un pour la concentration de l'impureté métallique (C1) dans le quel circule une solution d'acide nitrique et l'autre pour la concentration de l'acide dans lequel circule une solution d'acide phosphorique pur à 28 %, un compartiment central appelé diluât dans lequel circule la solution d'acide à traiter (acide phosphorique à 28 % + $0,965 \cdot 10^{-4}$ M Pb²⁺).

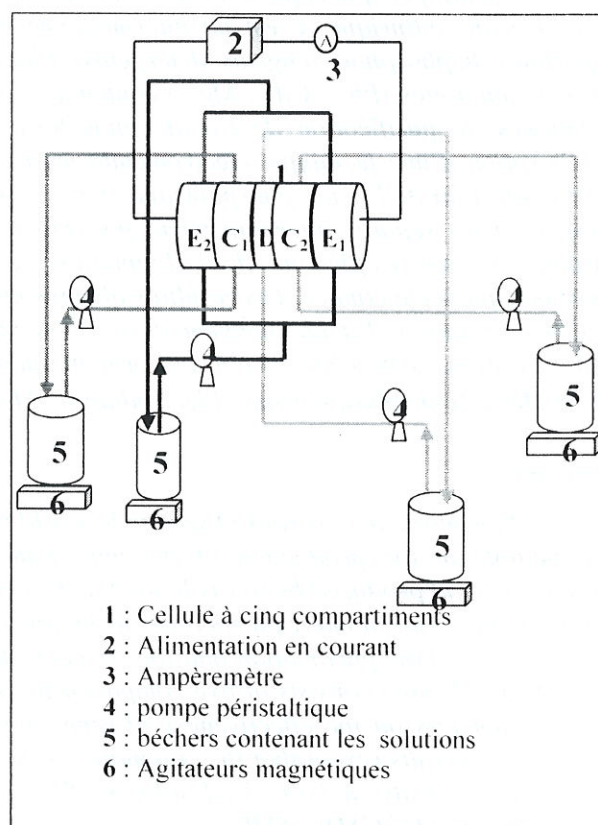


Figure 1 : Montage de l'installation d'électrodialyse avec une cellule à cinq compartiments.

Les solutions circulent dans la cellule en circuit fermé. Aux extrémités de la cellule sont fixées des électrodes en titane platiné, de surface égale à 12,56 cm², à l'aide desquelles on injecte le courant électrique dans la cellule. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints et un système de serrage. Les compartiments sont séparés par des membranes échangeuses d'anions et de membranes échangeuses de cations disposées d'une manière alternative, selon le schéma donné dans la figure 2.

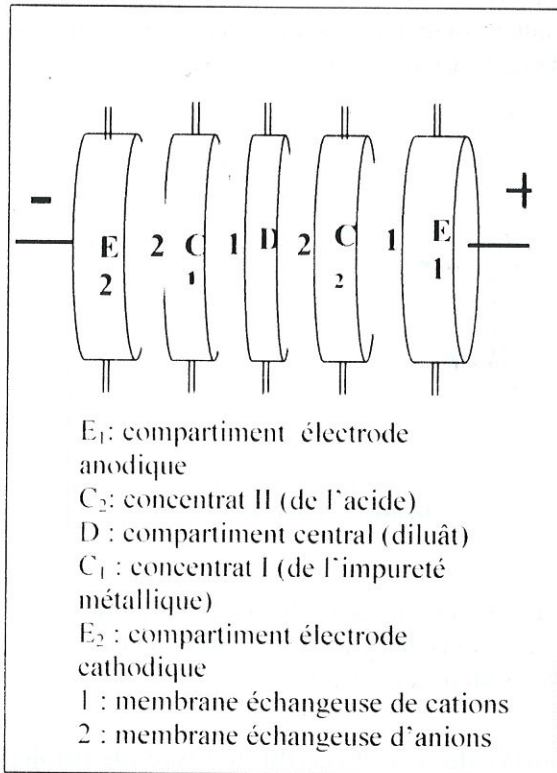


Figure 2 : Schéma de la cellule d'électrodialyse

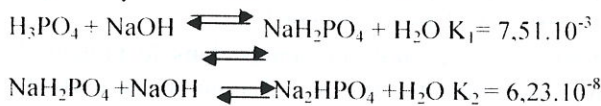
2.2. Méthodes de dosage

2.2.1 Dosage du plomb par absorption atomique

Le plomb a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique. Le spectromètre utilisé est de marque SHIMADZU AA 6200.

2.2.2 Dosage volumétrique de l'acide phosphorique (titrage acido-basique)

Le dosage d'acide phosphorique a été fait par un simple titrage avec une solution de NaOH. Les réactions de neutralisation se présentent sous les formes suivantes.



Comme les valeurs des constantes (K_i) de la deuxième et la troisième dissociation sont très faibles on a considéré l'acide phosphorique comme un monoacide [8].

2.3. Expression des résultats

2.3.1. Calcul du taux d'élimination

Le taux d'élimination (T_E) des impuretés correspond au nombre de cations extraits par rapport au nombre initial de cations dans la solution à traiter. On l'exprime en pourcentage [9].

$$T_E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

C_i : Concentration initial (mole L⁻¹)
 C_f : Concentration finale (mole L⁻¹)

2.3.2. Facteur de concentration

Le facteur de concentration (F_{conc}) est défini comme le rapport de la concentration finale de l'acide phosphorique sur la concentration initial dans le receveur.

$$F_{conc} = \frac{C_f^R}{C_i^R} \dots \dots \dots (2)$$

C_i^R, C_f^R : concentrations initiale et finale dans le compartiment de concentration

2.3.3. Flux de matière

Les flux d'électrotransport sont obtenus sous un courant d'intensité constante. Le tracé des courbes de nombre de moles (n) des ions transférés en fonction du temps a permis d'accéder aux flux moyens expérimentaux. La pente de la droite correspond à la valeur du flux de l'ion étudié qui traverse la membrane de surface S, est exprimé en mol.s⁻¹. Il est donné alors par la relation.

$$J = \frac{\Delta n}{\Delta t} \dots \dots \dots (3)$$

2.3.4. Rendement faradique

Le rendement faradique représente la fraction du courant dépensée par le transfert des ions. Il est donné par la relation suivante :

$$R_f = 100 \frac{Z_i J_i F}{I} \dots \dots \dots (4)$$

Où
 Z_i : Valence de l'ion i.
 I : Intensité de courant (A)
 F : Constante de faraday (C mol⁻¹)

3. Résultats et discussion

3.1. Détermination de la densité de courant limite



Pour déterminer expérimentalement la valeur de la densité de courant limite d'une solution d'acide phosphorique contenant des cations Pb^{2+} , nous avons utilisé une cellule d'électrodialyse à cinq compartiments. La solution à traiter circule dans le compartiment diluât avec un débit de $7,5 \text{ mL min}^{-1}$. On mesure l'évolution de l'intensité de courant I qui traverse l'empilement en fonction de la tension appliquée V . Le tracé de la courbe $I = f(V)$ permet de mettre en évidence la valeur du courant limite. Dans notre cas la valeur du courant limite obtenue est égale à 83 mA qui correspond à une densité de courant $6,60 \text{ mA cm}^{-2}$.

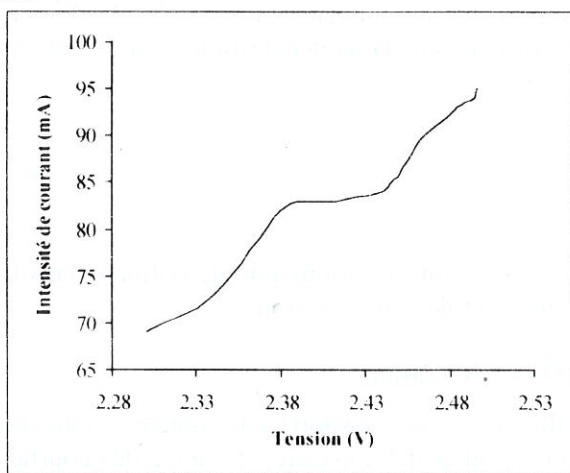


Figure 3 : Courbe intensité- potentiel.

3.2. Influence de la densité de courant

Cette étude a été faite sur une solution d'acide phosphorique à 28 % contenant du plomb à la concentration $0,965 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ correspondant à environ 20 ppm.

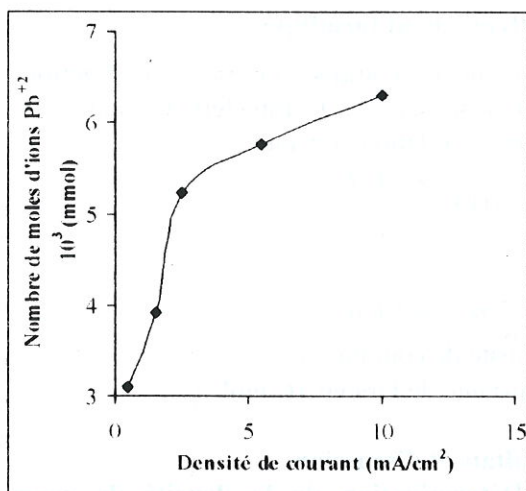


Figure 4 : Variation du nombre de moles des ions Pb^{2+} avec la densité de courant.

La plage de courant étudiée est $0,5 - 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de dépendances (figures 4 et 5).

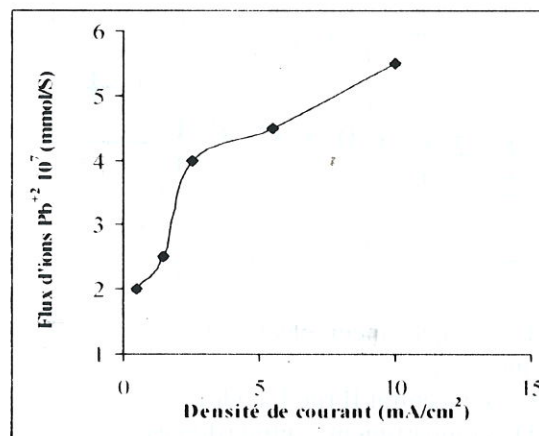


Figure 5 : Variation du flux de transfert des ions Pb^{2+} avec la densité de courant. Durée d'électrodialyse : 6 heures.

La courbe de variation du nombre de moles avec la densité de courant (figure 4) comporte deux branches, la première correspond à une forte augmentation du nombre de moles avec la densité de courant, la seconde correspond à une variation plus ou moins sensible. La courbe de variation du flux (figure 5) comprend elle aussi deux branches : tout d'abord une augmentation nette du flux avec la densité de courant, qui devient faible à partir d'une valeur égale à $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. On constate que la différence entre les flux obtenus aux densités $2,5$ et $5,5 \text{ mA cm}^{-2}$ est faible par rapport à la différence qui existe entre ceux de $1,5$ et $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Il faut signaler que la densité 10 mA cm^{-2} est supérieure à la densité de courant limite ($6,60 \text{ mA cm}^{-2}$). On a donc choisi la densité $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ comme densité optimale pour les expériences ultérieures.

Les résultats du taux d'élimination des ions Pb^{2+} et du facteur de concentration de l'acide phosphorique sont regroupés dans le tableau 1.

L'analyse des résultats présentés dans le tableau 1 permet de constater qu'avec l'augmentation de la densité de courant le taux d'élimination des impuretés métalliques augmente. L'augmentation du facteur concentration avec la densité de courant est beaucoup moins sensible. Il faut noter que les valeurs de facteur de concentration sont relativement faibles, ceci signifie que la reconcentration de l'acide est difficile. Cette difficulté est due probablement à la fuite en proton et à la grosseur de la taille des

phosphates qui ralentissent fortement le transfert des phosphates au compartiment concentré (C2) [7,8]. Cependant, le rendement faradique diminue lorsque la densité de courant augmente. Ce résultat est souvent obtenu, en effet lorsque la densité de courant augmente et atteint une certaine valeur la compétition d'électrotransport des autres ions avec l'ion étudié s'accroît et se répercute sur la baisse du rendement faradique. La diminution du rendement faradique signifie des dépenses énergétiques supplémentaires inutiles. Une densité de courant égale à $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ peut faire le compromis entre la capacité de transfert des ions dans le receveur et la consommation d'énergie.

Tableau 1 : Valeurs du taux d'élimination des ions Pb^{2+} , du facteur de concentration et du rendement faradique à différentes densités de courant.

Densité de courant (mA cm^{-2})	0,5	1,5	2,5	5,5	10
Taux d'élimination des ions Pb^{2+} (%)	3,20	4,05	5,41	5,96	6,52
Facteur de concentration	1,07	1,10	1,12	1,14	1,15
Rendement faradique (%)	0,61	0,26	0,25	0,13	0,08

3.3. Influence du débit de circulation

Pour étudier l'influence du débit de circulation sur l'efficacité d'élimination de plomb et de reconcentration de l'acide, nous avons effectué une série d'expériences à différents débits de circulation de la solution à traiter.

On a analysé l'influence du débit sur le flux de transfert des ions Pb^{2+} , sur le nombre de transport, le taux d'élimination et la tension de la cellule. Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes (figure 6,7). La courbe de variation du flux en fonction du débit (figure 7) montre, une augmentation du flux avec l'augmentation du débit de circulation de la solution d'alimentation. Ce résultat est logique car l'augmentation du débit diminue l'appauvrissement de la solution et

l'épaisseur de la couche limite (couche de diffusion).

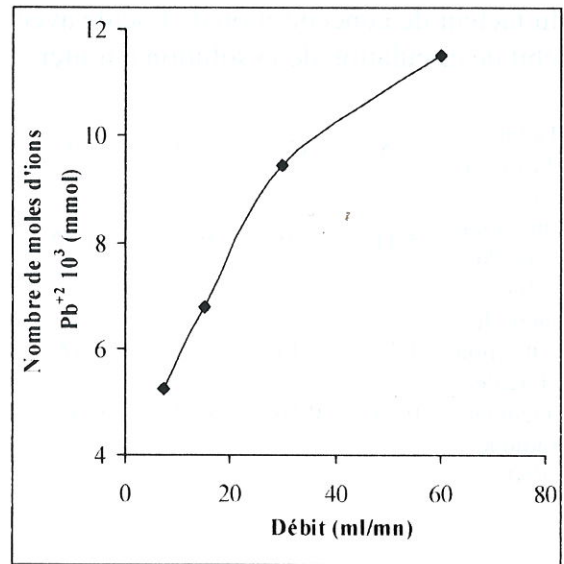


Figure 6 : Variation du nombre de moles des ions Pb^{2+} avec le débit. $i: 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Durée d'électrodialyse : 6 heures.

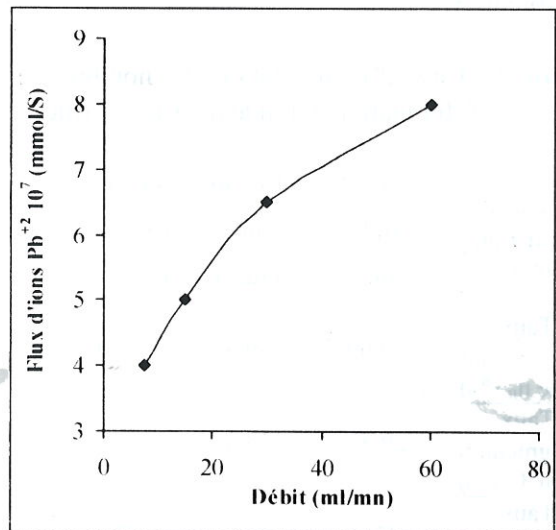


Figure 7 : Variation du flux de transfert des ions Pb^{2+} avec le débit. $i: 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$

Nous avons calculé le taux d'élimination et le rendement faradique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2. L'analyse des résultats (tableau 2) montre que le taux d'élimination ainsi que le rendement faradique augmente avec l'augmentation du débit de circulation.

**Tableau 2 :** Variation du taux d'élimination et du facteur de concentration de l'acide avec le débit de circulation de la solution à traiter.

Débit (mL min ⁻¹)	7,5	15	30	60
Taux d'élimination des ions Pb ²⁺ (%)	5,41	7,01	9,77	11,92
Facteur de concentration de l'acide	1,12	1,14	1,17	1,18
Rendement faradique (%)	0,24	0,30	0,39	0,49

Les taux d'augmentation du nombre de moles (n_R), taux d'élimination (T_E) et rendement faradique (R_F) résultant de l'augmentation du débit sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3: Taux d'augmentation du nombre de moles, taux d'élimination et rendement faradique

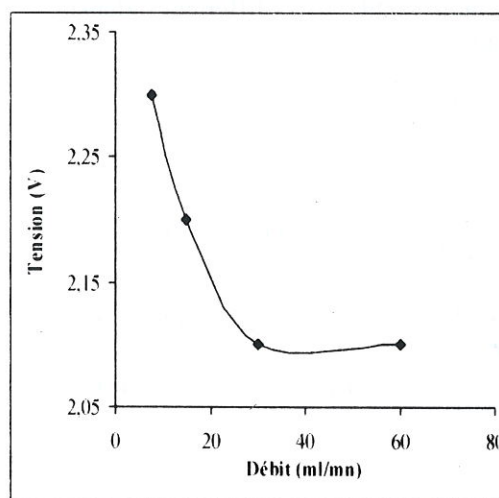
Passage du débit 1 au débit 2	7,5 - 15 (mL min ⁻¹)	15 - 30 (mL min ⁻¹)	30 - 60 (mL min ⁻¹)
Taux d'augmentation de n_R (%)	29,69	39,3	22,0
Taux d'augmentation du T_E (%)	29,57	39,4	22,0
Taux d'augmentation du R_F (%)	25,0	30,0	25,6

On remarque que lorsqu'on double la valeur de débit les pourcentages d'augmentation de n_R , T_E , R_F sont plus élevés dans le cas de passage de 15 à 30 mL min⁻¹ que dans le cas du passage de (7,5 à 15 mL min⁻¹) et de (30 à 60 mL min⁻¹). C'est pour quoi on a retenu le débit 30 mL min⁻¹ comme débit optimal.

L'évolution de la tension de la cellule d'électrodialyse avec le débit de circulation dans le compartiment central est

représentée dans la figure 8 qui exprime une diminution rapide de la tension avec l'augmentation du débit, suivie d'un palier où la tension reste constante. En effet l'augmentation du débit de 30 à 60 mL min⁻¹ n'entraîne plus la diminution de la tension. Ce résultat appuie notre choix sur la valeur optimale du débit (30 mL min⁻¹).

L'augmentation de la tension lorsque le débit diminue s'explique par le fait que pour les débits faibles le séjour de la solution dans le compartiment est long et sous l'effet du champ électrique les ions sont transférés dans les autres compartiments et la solution étudiée s'appauvrit en ions. sa résistance augmente et par voie de conséquence sa tension.

**Figure 8:** Variation de la tension de la cellule en fonction du débit. Durée d'électrodialyse : 6 heures.

3.5. Influence de la nature des membranes

Dans le but d'étudier l'influence de la nature de membrane sur l'élimination des ions Pb²⁺ et la concentration de l'acide, on a réalisé deux expériences avec deux types de membranes échangeuses de cations (CMX et CDS) et deux types de membranes échangeuses d'anions (AMV et ADS). Les membranes ont été utilisées sous forme de couple : CMX / AMX (membranes japonaises) et CDS / ADS (membranes françaises). Cette étude a été réalisée à une densité égale à 2,5 mA cm⁻² et un débit de circulation de la solution à traiter de 30



mL min⁻¹. Les variations du nombre de moles des ions Pb²⁺ et de l'acide avec le temps pour les deux couples de membranes sont représentées par les figures 9 et 10 respectivement.

Les résultats obtenus après six heures d'électrodialyse montrent que le nombre de moles des ions Pb²⁺ transférées à travers la membrane CMX est plus important que celui obtenu avec la membrane CDS (figure 9). De même la figure 10 montre que la cinétique de transfert des ions phosphate à travers la membrane AMV est plus rapide que celle à travers la membrane ADS. Ce qui nous a conduit à choisir le couple de membrane (CMX, AMV) pour les expériences ultérieures.

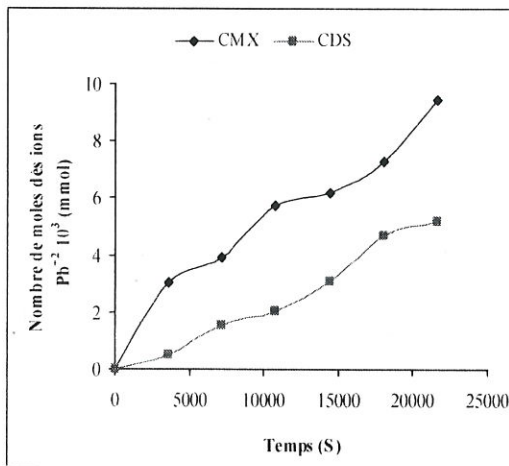


Figure 9: Variation du nombre de moles des ions Pb²⁺ avec le temps.

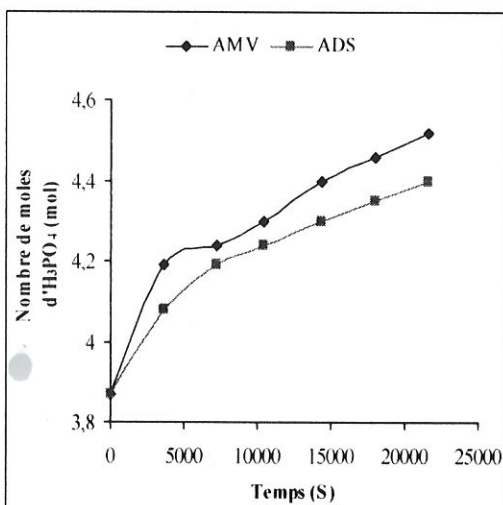


Figure 10 : Variation du nombre de moles d'H₃PO₄ avec le temps.

4. Conclusion

L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la purification et concentration de l'acide phosphorique nous a permis de déterminer les conditions optimales. L'augmentation de la densité de courant et du débit de circulation de la solution à traiter favorise le transfert des ions Pb²⁺ dans le compartiment receveur par conséquent l'efficacité d'épuration de l'acide. Cependant, à cause de la fuite en protons, la reconcentration de l'acide phosphorique s'est avérée difficile. Le couple de membranes CMX /AMV présente une meilleure efficacité d'élimination des ions Pb²⁺ que le couple CDS /ADS. Le rendement du procédé peut être amélioré par l'utilisation de membranes présentant une fuite en protons plus faible et par le prolongement de la durée d'électrodialyse.

Références bibliographiques

- [1] Almela A, Elizalde M.P, Gomez J.M, Cadmium (II) extraction from phosphoric media by bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) thiophosphoric acid (Cyanex 302), *Fluid Phase Equilibria*, **Vol. 145**, (1998), pp.301-310.
- [2] Ocio A, Almela A, Elizalde M.P, Cadmium (II) extraction from phosphoric acid by bis (2, 4, 4-trimethyl pentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex 301), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **Vol. 22**, (2004), pp. 961-977.
- [3] Utiaga A.M, Alonso A, Ortiz I, Daoud J.A, El-reefy S.A, Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid, *Membrane science*, **Vol. 164**, (2000), pp.229-240.
- [4] Ettaybi E., Qafas Z, Elkacemi K, Edelah M.C, Simultaneous removal of Cd (II) and As(III) from phosphoric acid solutions by co-precipitation of CdS and As₂S₃ with Na₂S, *Science Letters*, **Vol. 13**, (2001).
- [5] Abdalbake M, Shino O, Removing the Cd(II), As(III) and sulfate ions from wet process phosphoric acid, *Periodica polytechnica. Ser. Chem. Eng.* **Vol. 48**, (2004), pp.63-71.
- [6] Hanley T.R, Chiu H.R, Urban R.J, Phosphoric acid concentration by electrodialysis, *Industrial, Membrane Processes*, **Vol. 62**, (1986), pp. 121-132.
- [7] Cherif A.T, Dauverchain E, Gavach C, Cohen T, Récupération des acides minéraux par électro-



électrodialyse, *Information Chimie*, N° 311, (1989), pp.165-169.

[8] Touaibia D, Kerdjoudj H, Concentration and purification of wet phosphoric acid by electro-electrodialysis. *Applied Electrochemistry*, Vol. 26, (1996), pp. 1071-1073.

[9] Ben Chida Elleuche M, Amor M, Pourcelly G, Phosphoric purification by membrane process : Electrodeionisation on ion-exchange textiles. *Separation And Purification Technology*, Vol. 51, (2006), pp. 285-290.

Abréviation

Symbole	Désignation et unité
C_i	Concentration initiale des ions, (mol L ⁻¹)
C_f	Concentration finale des ions (mol L ⁻¹)
$C1$	Compartiment concentrât de l'impureté métallique
$C2$	Compartiment concentrât de l'acide
C_i^R	Concentration initiale des ions dans le compartiment concentrât, (mol L ⁻¹)
C_f^R	Concentration finale des ions dans le compartiment concentrât, (mol L ⁻¹)
D	Compartiment central
$E1, E2$	Compartiments électrodes
F	La constante de faraday 96500, (C mol ⁻¹)
F_{conc}	Facteur de concentration, (adimensionnel)
I	Intensité du courant, (A)
i	Densité de courant, (mA cm ⁻²)
J_i	Le flux de transfert de l'ion métallique à travers la membrane, (mol cm ⁻² s ⁻¹)
n	Nombre de moles d'ion métallique, (mol)
n_R	Nombre de moles dans le compartiment receveur, (mol)
R_F	Rendement faradique, (%)
t	Temps, (s)
T_E	Taux d'élimination, (%)
V	Tension aux bornes de la membranes (volt)
Z_i	La charge électrique de l'ion métallique