

Elimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse

Wahiba Mecibah, Rachid Delimi & Messaouda Gabli

Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels
Département de chimie, université Badji Mokhtar Annaba.

Revisé le 14/12/2011

Accepté le 09/01/2012

ملخص

إن حماية المحيط ضرورية من أجل الحفاظ على نوعية حياة الإنسان لقد أصبحت الرهان الاقتصادي والسياسي الأهم من أجل التطور المستدام للبلدان. يصنف حمض الفوسفوريك الثاني من حيث الإنتاج العالمي للأحماض بعد حمض الكبريت. ينتج إما عن طريق التقنية الحرارية أو التقنية الرطبة؛ حيث تعتبر هذه الأخيرة الأكثر استعمالاً رغم أنها لا تسمح إلا بالحصول على منتج مركز بشوائب مختلفة ناتجة من الفوسفات (Cd^{2+} ، Pb^{2+} ، Mg^{2+}). في هذا الصدد طورت العديد من تقنيات تنقية حمض الفوسفوريك الناتج بالتقنية الرطبة. في هذا العمل استعملنا طريقة كهروكيميائية وهي الكهرودياليز من أجل إزالة الكاديوم. لقد استعملنا خلية مخبرية مكونة من أربع حجيرات مفصولة بالتناوب بأغشية مبادلة للكاتيونات والانيونات. من أجل ذلك درسنا تأثير بعض العوامل على فعالية هذه التقنية. النتائج المتحصلة عليها بينت أن نسبة إزالة الكاديوم تزداد بزيادة شدة التيار وسرعة تدفق المحلول.

الكلمات المفتاحية: حمض الفوسفوريك - الكهرودياليز - غشاء مبادل للأيونات - الكاديوم.

Résumé

La protection de l'environnement est capitale pour protéger la qualité de vie de l'homme; elle est devenue un enjeu économique et politique majeur pour le développement durable des pays. L'acide phosphorique est classé en second lieu dans la production mondiale des acides après l'acide sulfurique. Il est fabriqué par voie thermique ou par voie humide. Le procédé par voie humide est le plus utilisé dans le monde. L'acide obtenu par cette voie est chargé en diverses impuretés telles que : Cd^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} . La présence de ces impuretés conduit à procéder à des opérations de purification de l'acide très sévères. Parmi ces impuretés métalliques, le cadmium est un élément prohibé. Dans ce travail, nous avons appliqué une technique électrochimique « l'électrodialyse » pour l'élimination du cadmium. Nous avons utilisé une cellule de laboratoire à quatre compartiments séparés alternativement par des membranes échangeuses de cations et d'anions. L'influence de certains paramètres sur l'efficacité d'élimination du cadmium a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du cadmium augmente avec la densité de courant et le débit de circulation de la solution d'alimentation.

Mots clés : Acide phosphorique - Electrodialyse - Membrane échangeuse d'ions - Cadmium.

Abstract

The environment protection is vital to keep human life of higher standards. It becomes a major political and economic challenge for sustainable development of countries. Phosphoric acid is classified in the second rank of sulfuric acid in terms of production. It is produced following two ways: thermal and. The humid process is widely used in the world. The obtained acid by this process contains various impurities, such as: (Cd^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} ...). The presence of these impurities requires the purification of acid. One of the impurities is cadmium. In this work, we used the electro dialysis technique in order to eliminate cadmium using a laboratory cell with cations and anions exchange membranes. The influence of some parameters on the recovering efficiency is studied. The obtained results shows that the elimination rate of cadmium increase with increasing current density and circulation flow rate of feeding solutions.

Key words: Phosphoric acid - Electrodialysis - Ion exchange membrane - Cadmium

1. INTRODUCTION

La récupération des matières premières de différentes natures (acides ou métaux) est actuellement une des préoccupations industrielles. L'augmentation des coûts de certaines matières premières incite les industriels à développer de nouvelles techniques peu coûteuses qui permettraient de récupérer des produits valorisables initialement rejetés dans la nature et d'éviter ainsi certains rejets prohibés par la législation. L'acide phosphorique est un produit de grande importance dans les industries chimiques et agroalimentaires. Il résulte principalement de l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique. La présence d'impuretés dans la matière première conduit à un acide relativement chargé en diverses espèces chimiques. La présence de ces impuretés est très néfaste pendant les différentes applications de l'acide phosphorique notamment : la fabrication des détergents et des engrais [1, 2]. Le cadmium a fait l'objet de plusieurs travaux en vue de son extraction de l'acide phosphorique. Ces travaux mettent en œuvre l'extraction par solvant [3-6], les résines échangeuses d'ions [7], la précipitation et la flottation ionique [8]. Le coût élevé, l'altération du milieu ou faute de répondre aux normes désirées, demeurent pour l'instant un frein à l'application industrielle de ces procédés.

L'étude bibliographique révèle que l'électrodialyse est considérée parmi les techniques adaptées pour la purification et la concentration des acides. Elle offre l'avantage d'être une technique facile à mettre en œuvre, non polluante et elle permet de traiter des grands débits. 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 [9-12]. L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité d'éliminer le cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels

2.1.1 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 de cadmium à partir de l'acide phosphorique à 85% pur pour analyse (BIOCHEM).

2.1.2 Matériaux échangeurs d'ions

Les principales caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions utilisés et étudiés sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.

Matériau	CMX	ADS
Fabricant	Asahi glass	Morgane- solvay
Type Groupe fonctionnel Forme	Cationique Fort (-SO ₃ ⁻) Feuille	Anionique Fort (-NR ₃ ⁺) Feuille
Capacité d'échange (méq g ⁻¹)	2.20	2.27
Teneur en eau (%)	40	15-16
Résistance électrique (Ω cm ⁻²)	2.3	2.3
Nombre de transport	t _{Na⁺} = 0.92	t _{Cl⁻} = 0.94

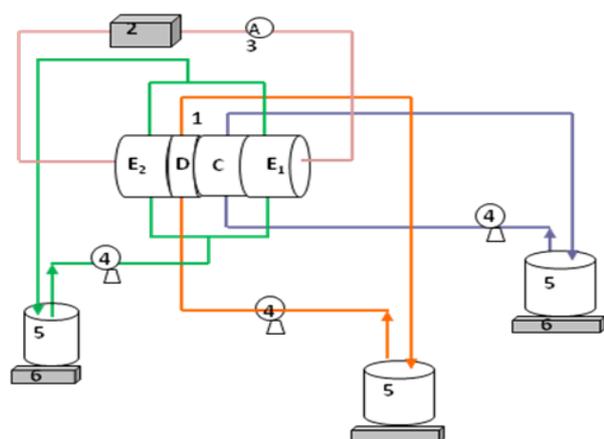
2.1.3 Montage expérimental

2.1.3.1 Montage de la cellule d'électrodialyse

L'étude de purification de l'acide phosphorique est réalisée à l'aide d'une cellule de laboratoire de forme cylindrique, constituée de quatre compartiments. Dans les compartiments latéraux, appelés compartiment électrode (E_1 , E_2) circule une solution d'acide nitrique à 0.1M. Dans le compartiment diluât (D) circule la solution à traiter (acide phosphorique à 28% + 20 mg L⁻¹ Cd²⁺). Le compartiment concentrât (C) appelé également compartiment receveur reçoit les ions du cadmium transférés du compartiment adjacent (D). 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 12.5 cm², à l'aide desquelles on injecte le courant dans la cellule.

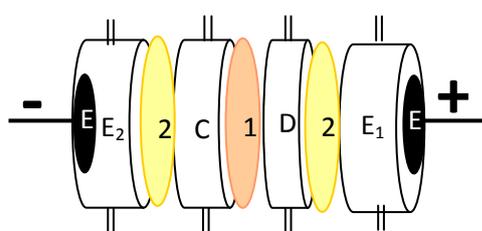
La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints et un système de serrage. Les compartiments sont séparés par des membranes échangeuses d'anions et de membranes échangeuses de cations disposées d'une manière alternative, selon le schéma donné dans la figure 2. Nous avons effectué deux modes de traitement de la solution à étudier :

- Système batch ou système fermé (Fig. 1) où la solution à traiter circule en circuit fermé entre le réservoir de solution et la cellule.
 - Système ouvert où la solution à traiter effectue un seul passage du réservoir à la cellule. La solution traitée est récupérée à la sortie du compartiment diluât.
- La concentration du cadmium dans les compartiments diluât et receveur, au cours de l'électrodialyse, a été déterminée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique de marque Shimadzu AA 6200.



- 1 : cellule à quatre compartiments
- 2 : alimentation de courant
- 3 : ampèremètre
- 4 : pompe péristaltique
- 5 : réservoir de solutions
- 6 : agitateurs magnétiques

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



- E : électrode
- E_1, E_2 : compartiments électrode
- D : compartiment diluât
- C : compartiment receveur
- 1 : membrane échangeuse de cations
- 2 : membrane échangeuse d'anions

Figure 2. Schéma de la cellule d'électrodialyse

2.1.3.2 Montage de la cellule de mesure du courant limite

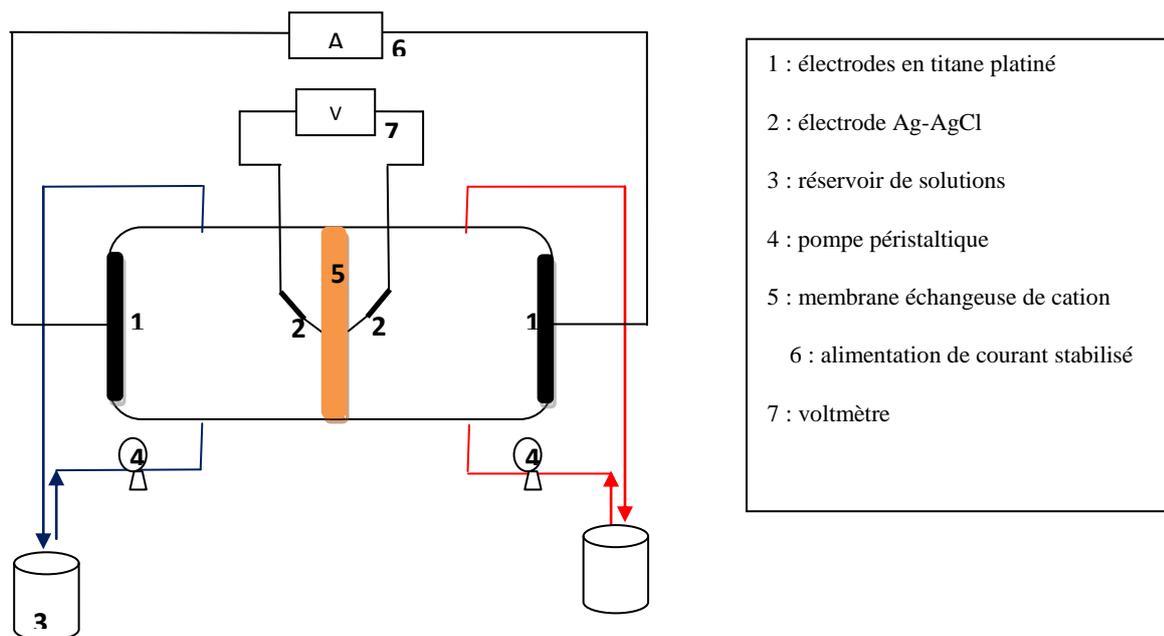


Figure 3. Schéma de la cellule de mesure du courant limite.

3. RESULTATS 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 Cd^{2+} , nous avons utilisé la cellule décrite dans la figure 3. On mesure l'évolution de l'intensité de courant $I(A)$; qui traverse l'empilement en fonction de la tension appliquée. Le tracé de la courbe $I = f(U)$ permet de mettre en évidence la valeur du courant limite (Fig.4). Dans notre cas la valeur du courant limite obtenue est égale à 389.5 mA qui correspond à une densité de 31.0 $mA\ cm^{-2}$. Afin d'éviter des phénomènes conduisant à la formation de précipités d'hydroxydes de métaux sur la membrane, nous travaillerons avec des courants inférieurs au courant limite.

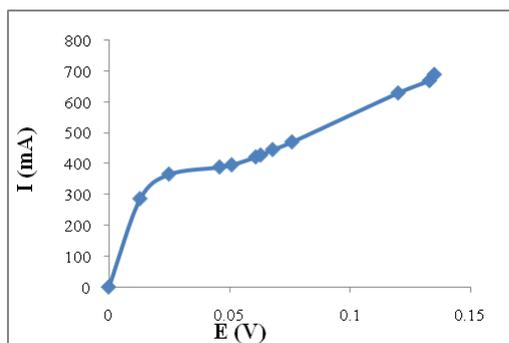


Figure 4. Courbe intensité-potential d'une cellule d'électrodialyse.

3.2 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du cadmium

3.2.1 Influence de la densité de courant

Dans le but d'examiner l'effet de la densité de courant appliquée sur l'élimination des ions Cd^{2+} , nous avons effectué une série d'expériences d'électrodialyse à différentes densités de courant. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 2.

Tableau 2. Evolution du taux d'élimination de l'acide phosphorique avec la densité de courant.

Densité de courant ($mA\ cm^{-2}$)	5	10	20	25
T_E (%)	11.18	13.70	15.27	15.14

Les valeurs obtenues montrent que l'augmentation de la densité de courant de 5 à 20 $mA\ cm^{-2}$ entraîne une augmentation du taux d'élimination (T_E). L'augmentation de la densité de courant favorise donc le transfert de masse dans le receveur mais elle induit une augmentation de la tension (consommation d'énergie). Au-delà de 20 $mA\ cm^{-2}$ la proportionnalité entre la densité de courant et le taux d'élimination cesse d'avoir lieu. On remarque que les taux d'élimination obtenus ne

sont pas assez élevés. Ce résultat est un peu attendu, car la solution à traiter est très acide, ce qui conduit à une forte compétition entre les électro transports des ions H^+ et Cd^{2+} . Nous estimons que 10 mA cm^{-2} est une densité optimale puisque son augmentation jusqu'à 20 mA cm^{-2} n'entraîne qu'une légère augmentation du taux d'élimination de 13.70 à 15.27.

3.2.2 Influence de l'épaisseur du compartiment

Pour étudier l'influence de l'épaisseur du compartiment diluât sur l'efficacité d'élimination de cadmium de l'acide phosphorique, nous avons effectué une série d'expériences d'électrodialyse à différentes valeurs d'épaisseur (0.8; 1.5; 2 cm) avec une densité de courant égale à 10 mA cm^{-2} et un débit de circulation de la solution à traiter égal à 4 mL min^{-1} .

Les résultats obtenus sont exprimés par l'histogramme donné dans la figure 5.

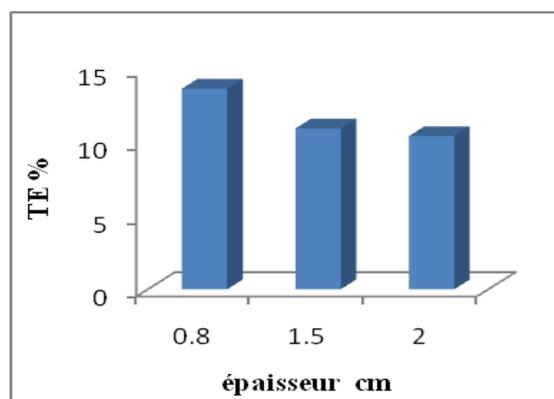


Figure 5. Variation du taux d'élimination des ions Cd^{2+} avec l'épaisseur du compartiment diluât.

On constate que le taux d'élimination du cadmium diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Le passage de la solution dans le compartiment à une épaisseur plus petite entraîne un mélangeage important de la solution. Plus l'agitation est forte plus l'épaisseur de la couche de diffusion est petite. La diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion favorise le transfert des ions.

On remarque que l'effet de l'épaisseur est presque équivalent à celui de la densité de courant. Nous gardons l'épaisseur 0.8 cm pour la suite de l'étude.

3.2.3 Influence de la concentration initiale du cadmium

Pour étudier l'influence de la concentration initiale des ions Cd^{2+} dans la solution d'alimentation sur l'efficacité du procédé, nous avons testé deux concentrations 20 et 100 mg L^{-1} . Selon la littérature la concentration du cadmium dans l'acide phosphorique dans certains pays peut aller jusqu'à 100 mg L^{-1} [10,11]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3. Valeur de taux d'élimination de cadmium à différentes concentrations initiales.

Concentration initiale du cadmium (mg L^{-1})	20	100
T_E (%)	13.70	10.84

Les valeurs des taux d'épuration (Tab.3) montrent que l'efficacité du procédé décroît quand la concentration de la solution à traiter augmente. Cependant, il faut dire que le taux d'épuration obtenu avec la solution de 100 ppm est du même ordre que celui obtenu avec la solution à 20 ppm.

3.2.4 Influence du débit de circulation

Le débit est parmi les paramètres les plus importants dont dépendent les performances du procédé. Pour bien voir son effet sur l'élimination du cadmium, nous avons réalisé une série d'expériences d'électrodialyse à différents débits de circulation de la solution à traiter avec une densité de courant 10 mA cm^{-2} . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4. Variation du taux d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique avec le débit de circulation.

Débit (mL min^{-1})	2	4	8	16
T_E (%)	6.30	13.70	21.05	31.41

Les résultats donnés dans le tableau 4 montrent une augmentation du taux d'épuration avec l'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter. Ce résultat est logique car

l'augmentation du débit diminue l'appauvrissement de la solution et l'épaisseur de la couche limite (couche de diffusion). On remarque que l'augmentation du débit jusqu'à 16 mL min^{-1} a permis d'améliorer le taux d'élimination jusqu'à 31.41 %. Alleuch *et al.* [10] ont également étudié l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse en présence d'un textile échangeur d'ions. Ils ont obtenu un taux de purification (26.7 %) légèrement inférieur au notre. Les auteurs attribuent la petitesse de la valeur du taux de purification à la compétition des ions sulfate avec les complexes anioniques du cadmium.

3.2.5 Comparaison entre les modes de traitement par électrodialyse: circuit ouvert et circuit fermé

Deux expériences d'électrodialyse ont été réalisées en circuit fermé et en circuit ouvert. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 6.

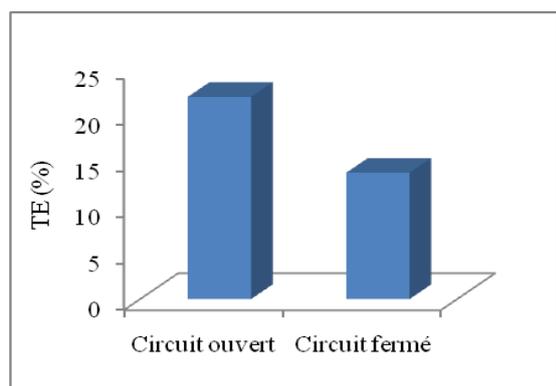


Figure 6. Variation du taux d'élimination des ions Cd^{2+} en circuit ouvert et en circuit fermé.

Le volume de la solution à traiter en circuit ouvert est égal à 500 mL, il traverse la cellule avec un débit de 0.2 mL min^{-1} . En circuit fermé, le volume à traiter est également de 500 mL circule dans la cellule avec un débit de 4 mL min^{-1} .

La comparaison des résultats (Fig. 6) montre que l'épuration réalisée en circuit ouvert est meilleure que celle obtenue en circuit fermé.

4. CONCLUSION

Les résultats obtenus peuvent être résumés selon les points suivants :

L'augmentation de la densité de courant et de débit de circulation favorise d'élimination du cadmium.

La diminution de l'épaisseur du compartiment favorise l'élimination du cadmium.

L'augmentation de la concentration initiale de la solution à traiter défavorise l'élimination du cadmium

Le traitement d'élimination du cadmium par électrodialyse en mode de circuit ouvert s'est révélé plus efficace que celui effectué en mode « Batch ».

L'efficacité d'élimination obtenue (31.4%) peut être améliorée par l'optimisation des autres paramètres tels que l'utilisation d'autres types de membranes.

REFERENCES

- [1] Boussen R., 2007. valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium. Thèse de doctorat d'état en chimie université de Mohammed V – Agdal, Maroc. 131p.
- [2] El-Bayaa A.A., Badawy N.A., Gamal A. M., Zidan I.H. & Mowafy A.R., 2011. Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 190, 324–329.
- [3] Nazari K., Ghadiri A. & Babaie H., 2005. Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336, *Minerals Engineering*, Vol. 18, 1233–1238.
- [4] El-Asmy A., Serag H. M., Mahdy M. A. & Amin M. I., 2008. Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride, *Separation and Purification Technology*, Vol. 61, 287–292.
- [5] Almela A., Elizalde M. P. & Gomez J. M., 1998. Cadmium (II) extraction from phosphoric media by bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) thiophosphinic acid (Cyanex 302), *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 145, 301-310.
- [6] Touati M., Benna-Zayani M., Kbir-Arigoib N., Trabelsi-Ayadi M., Buch A., Grossiord J.L., Pareau D. & Stambouli M., 2009. Extraction of cadmium (II) from phosphoric acid media using the di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA): Feasibility

of a continuous extraction-stripping process, *Hydrometallurgy*, Vol. 95, 135-140.

[7] Hinojosa Reyes L., Saucedo Medina I., Navarro Mendoza R., Revilla Vazquez J., Avila Rodriguez M. & Guibal E., 2001. Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid Using Resins Impregnated with Organophosphorus Extractants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, 1422-1433.

[8] 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*, Vol. 64, 101-109.

[9] Cherif A. T., Dauverchain E., Gavach C & Cohen T., 1989. Récupération des acides minéraux par électro-électrodialyse, *Information Chimie.*, N° 311, 165-169.

[10] Ben Chehida Alleuch M., Ben Amor M. & Peurcelly G., 2006. Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles, *Separation Purification Technology*, Vol. 51, 285-290.

[11] Hanley T. R., Chiu H. R & Urban R. J., 1986. Phosphoric acid concentration by electrodialysis, *Industrial Membrane Processes*, Vol. 62, 121-132.

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

Nomenclature

C_i : Concentration initial (mole L⁻¹)

C_f : Concentration finale (mole L⁻¹)

C_i^R : Concentration initiale dans le compartiment receveur (mole L⁻¹)

C : Compartiment receveur

D : Compartiment Diluât

E : Electrode

E₁, E₂: Compartiments électrode

I : Intensité de courant (A)

n : nombre de moles (mole)

T_E : Taux d'élimination (%)

U : Tension (volt)