



Etude physicochimique et formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique

Mariana Campos Assunção

► To cite this version:

Mariana Campos Assunção. Etude physicochimique et formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. <NNT : 2017PA066045>. <tel-01590728>

HAL Id: tel-01590728

<https://theses.hal.science/tel-01590728v1>

Submitted on 20 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Université Pierre et Marie Curie

École doctorale ED388

Institut de Recherche de Chimie Paris / RM2D

Prayon / Recherche

Étude physicochimique et formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique

Par Mariana Campos Assunção

Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Gérard Cote et Alexandre Chagnes

Présentée et soutenue publiquement le 5 mai 2017

Devant un jury composé de :

M. Gérard COTE, *Professeur, Chimie ParisTech*

Directeur de thèse

M. Alexandre CHAGNES, *Professeur, Université de Lorraine*

Co-directeur de thèse

Mme. Micheline DRAYE, *Professeur, Université Savoie Mont Blanc*

Rapporteur

M. Moncef STAMBOULI, *Professeur, École Centrale Paris*

Rapporteur

Mme. Véronique PEYRE, *Maître de Conférences, UPMC*

Président du Jury

Mme. Elise PROVOST, *Enseignant-Chercheur, ENSTA*

Examinatrice

M. Hubert HALLEUX, *Ingénieur, Prayon*

Encadrant



Sommaire général

<i>Sommaire général</i>	<i>3</i>
GLOSSAIRE	7
INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
I. CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROCÉDÉS DE PRODUCTION ET DE PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE OBTENU PAR VOIE HUMIDE.....	13
1. LES GISEMENTS DE PHOSPHATES	15
1.1. Production mondiale	15
1.2. Localisation	15
1.3. Composition des roches.....	16
2. LES PROCÉDÉS DE PURIFICATION DU PHOSPHATE.....	18
2.1. Les différentes qualités d'acide phosphorique	18
2.2. Les voies de production de l'acide phosphorique	20
2.2.1. Voie pyrométallurgique (voie thermique)	20
2.2.2. Voie hydrométallurgique (voie humide)	21
2.2.3. Le choix de l'acide de lixiviation.....	24
2.2.3.1. Voie nitrique.....	24
2.2.3.2. Voie chlorhydrique	25
2.2.3.3. Voie sulfurique	26
2.2.4. Purification de l'acide phosphorique par le procédé Prayon	27
2.2.4.1. Du minéral au jus de lixiviation	27
2.2.4.1.1. Prétraitement	30
2.2.4.1.2. Extraction liquide-liquide	31
2.2.4.1.3. Post-traitement.....	33
3. ÉTAT DE L'ART SUR LES SOLVANTS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE POUR LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE	33
3.1. <i>Rappels sur la notion de solvant en extraction liquide-liquide : Extractant, diluant, modificateur de phases.....</i>	<i>34</i>
3.1.1. Notions générales sur l'extraction liquide-liquide	34
3.1.2. Les différents types d'extraction.....	35
3.1.2.1. Les extractions dites « par échanges d'ions ».	36
3.1.2.2. Les extractions dites « non compensées »	36
3.1.3. Paramètres à optimiser lors de la conception d'un système d'extraction liquide-liquide	37
3.1.4. Critères à considérer lors de la formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique	38
3.2. <i>Systèmes d'extraction de l'acide phosphorique</i>	<i>38</i>
3.2.1. Extraction de H_3PO_4 par les éthers.....	39
3.2.2. Extraction de H_3PO_4 par le TBP	40
3.2.3. Cétones	40
3.2.4. Alcools.....	41

3.2.5.	Sulfoxydes	42
3.2.6.	Amides	45
3.2.7.	Acétates	46
3.2.8.	Amines	47
3.2.9.	Mélanges d'extractants.....	47
3.	CONCLUSION	49
4.	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I	50
II.	CHAPITRE II : FORMULATION D'UN NOUVEAU SOLVANT D'EXTRACTION	57
1.	CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MOLÉCULES SÉLECTIONNÉES	59
1.1.	<i>Conditions expérimentales</i>	59
2.	SÉLECTION DES EXTRACTANTS	60
2.1.	<i>Résultats</i>	61
2.1.1.	Cycle simple Extraction-Dés extraction en conservant le DiPE comme diluant	61
2.1.1.1.	Évaluation de l'extraction et de la dés extraction de l'acide phosphorique par les solvants étudiés	61
2.1.1.2.	Évaluation de la sélectivité des solvants d'extraction étudiés vis-à-vis des impuretés métalliques	66
2.1.2.	Cycle complet extraction-lavage-dés extraction et recyclage.....	67
2.1.2.1.	Évaluation de l'extraction et de la dés extraction de l'acide phosphorique par les molécules étudiées pendant deux cycles complets	67
2.1.2.2.	Évaluation de la sélectivité.....	72
2.1.3.	Conclusion sur le screening des nouvelles molécules extractantes diluées dans le DiPE	74
3.	SÉLECTION DU DILUANT	75
3.1.	<i>Famille des éthers</i>	76
3.2.	<i>Famille des acétates d'alkyle</i>	80
3.3.	<i>Famille des alcanes en présence d'octanol</i>	83
3.4.	<i>Conclusion sur le screening des nouveaux diluants</i>	86
4.	OPTIMISATION DE LA FORMULATION DU SOLVANT D'EXTRACTION	86
4.1.	<i>Effet de la teneur en extractant sur l'extraction et la dés extraction de H_3PO_4 pour les systèmes ATS/DiPE et DiBC/DiPE</i>	87
4.2.	<i>Effet de la teneur en extractant sur la sélectivité des systèmes ATS/DiPE et DiBC/DiPE</i>	89
5.	INFLUENCE DU RAPPORT DES VOLUMES DES PHASES SUR LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE EN PRÉSENCE DES SOLVANTS FORMULÉS	91
5.1.	<i>Étude du système ATS/DiPE</i>	91
5.1.1.	Optimisation du rapport des volumes des phases pour un solvant d'extraction contenant 10% massique d'ATS diluée le DiPE	91
5.1.1.1.	Optimisation de l'extraction	91
5.1.1.2.	Optimisation du lavage	92
5.1.2.3.	Optimisation de la dés extraction	94
5.2.	<i>Système composé par le DBE pur</i>	95
5.2.1.	Optimisation des conditions opératoires	95
5.2.1.1.	Optimisation de l'extraction	95

5.2.1.2.	Optimisation du lavage acide	97
5.2.1.3.	Optimisation de la dés extraction	97
6.	ÉTUDE DU MÉLANGE DiBC/DiPE DANS LE PILOTE D'EXTRACTION DE PRAYON (PUURS).....	99
7.	CONCLUSION	102
8.	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II	104
III. CHAPITRE 3 : PHYSICOCHIMIE DE L'EXTRACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET MODÉLISATION EMPIRIQUE DES DONNÉES D'EXTRACTION		105
1.	QUELQUES ASPECTS PHYSICOCHIMIQUES RELATIFS À L'EXTRACTION DE H_3PO_4 PAR DIFFÉRENTS SOLVANTS.....	107
1.1.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le DiPE	107
1.2.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le DBE	117
1.3.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le TBP et les mélanges TBP/DiPE.....	123
1.4.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange TBP/DBE	132
1.5.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange ATS/DiPE.....	135
1.6.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange ATS/DBE.....	142
1.7.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange DiBC/DiPE	144
1.8.	Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange DiBC/DBE	150
2.	DÉVELOPPEMENT D'UN MODÈLE EMPIRIQUE POUR LA MODÉLISATION DE L'EXTRACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.....	152
2.1.	Description du modèle.....	152
2.2.	Données d'entrée du modèle.....	154
2.3.	Application du modèle.....	155
3.	CONCLUSION	157
4.	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III	159
IV. CONCLUSION GÉNÉRALE		161
V. ANNEXES.....		167
ANNEXE 1—TABLEAU D'ÉQUIVALENCE ENTRE $[H_3PO_4]$, $\%H_3PO_4$ ET $\%P_2O_5$		169
ANNEXE 2 — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES D'ANALYSE		171
a.	Méthode d'analyse du jus de procédé.....	171
b.	Dosage du fer et du titane par spectroscopie UV-Visible	171
c.	Présentation du protocole expérimental pour l'évaluation des performances des solvants d'extraction.....	172
ANNEXE 3 —COMPOSITION ATS- SPECTRE GC-MS		175
ANNEXE 4 : CONGRÈS ET ARTICLES PUBLIÉS DANS DES REVUES INTERNATIONALES À COMITÉ DE LECTURE		176

Glossaire

Termes spécifiques à l'industrie du phosphate

Acide prétraité- Acide entrant dans l'étape d'épuration. Par rapport à un acide vert 54 % massique en P_2O_5 "classique" il a subi les traitements suivants : une désulfatation (sa teneur en SO_4 est ramenée à 0,4 %), une désarséniation (diminution de la teneur en As jusqu'à 1 ppm).

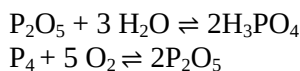
Acide prétraité oxydé ou D01: Acide sortant de l'épuration et entrant dans la section d'extraction du procédé Prayon. Il s'agit d'un acide prétraité et concentré par évaporation de l'eau, jusqu'à 62 % en P_2O_5 , puis oxydé par une solution de chlorate de soude et parfois désulfaté par ajout de carbonate de baryum.

Acide de lavage ou ALP : Acide sortant aux pieds des colonnes de lavage. Cet acide est obtenu après lavage des phases organiques chargées en P_2O_5 par de l'eau. Un tel lavage sert à diminuer la teneur en impuretés de l'acide produit.

APP(Acide Phosphorique Purifiée) : ou *PWA (Purified Wet phosphoric Acid)*, ou *PPA (Purified Phosphoric Acid)*, correspondant au *WPA (Wet Phosphoric Acid)* après purification par extraction liquide-liquide, pour atteindre une qualité similaire à celle de l'acide thermique.

Acide thermique : Acide phosphorique de grande pureté produit par voie pyrométallurgique.

P_2O_5 : Pentoxyde de phosphore, produit formé lors de la combustion du phosphore dans l'air sec. Comme les différents produits ont des teneurs en phosphate variables, ils sont généralement caractérisés par leur teneur en P_2O_5 . Une conversion entre la teneur en P, H_3PO_4 et P_2O_5 peut être déduite à partir des équilibres stœchiométriques suivants :



Un tableau indiquant l'équivalence entre % massique P_2O_5 , % massique H_3PO_4 et $[H_3PO_4]$ en $mol.L^{-1}$ est présenté en annexe 1.

ARP (Acide Phosphorique Résiduel) : Acide appauvri en P_2O_5 à la sortie de la colonne d'extraction et en alimentation de la colonne d'épuisement (dans le procédé Prayon).

FPA (Food Grade Phosphoric Acid): Acide phosphorique de qualité alimentaire.

MARP (Méga Acide Phosphorique Résiduel) : Acide appauvri en P_2O_5 à la sortie de la colonne d'épuisement.

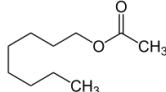
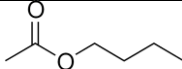
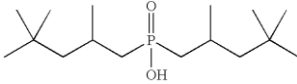
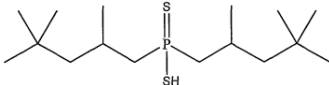
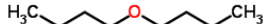
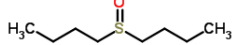
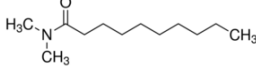
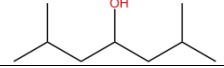
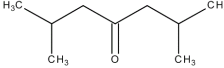
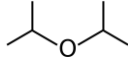
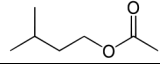
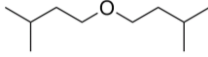
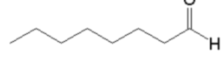
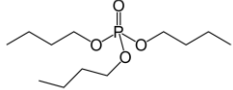
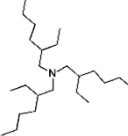
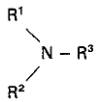
MGA (Merchand Grade Phosphoric Acid) : acide phosphorique concentré obtenu après lixiviation du concentrat phosphaté avec l'acide sulfurique. Sa teneur en acide phosphorique est située entre 52 et 54 % massique de P_2O_5 .

WPA (Wet Phosphoric Acid) : Acide Vert ou Acide Noir (couleurs dues aux impuretés dissoutes), ou Acide Phosphorique Grade Commerciale (MGA). Tous ces termes correspondent à l'acide obtenu lors de l'attaque de la roche phosphatée avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

% Rendement d'extraction global : Rendement en acide phosphorique obtenu à l'issue de l'ensemble du cycle, soit les étapes d'extraction, de lavage et de dés extraction. Il est calculé comme le rendement cumulé :

$$\% R_{\text{récupération}} = (\% R_{\text{extraction}}) * (\% R_{\text{lavage}}) * (\% R_{\text{dés extraction}})$$

Molécules étudiées

Acronyme	Nomenclature ou nom commercial	Structure Chimique
Acétate	Octyl Acétate	
BA	Butyl Acétate	
CH	Cyclohexane	
C272	Cyanex 272	
C301	Cyanex 301	
C923	Cyanex 923	$\begin{array}{c} R_3P(O) \quad R_2R'P(O) \quad RR'_2P(O) \\ R'_3P(O) \\ \text{°R} = \text{octyl} \\ R' = \text{hexyl} \end{array}$
DBE	Dibutyl Éther	
DBSO	Dibutyl Sulfoxyde	
DEDA	Diéthylldodécanamide	
DiBC	Diisobutyl Carbinol	
DiBK	Diisobutyl Cétone	
DiPE	Diisopropyl Éther	
IA	Isoamyl Acétate	
IE	Isoamyl Éther	
M948H	Mextral 948	
Octanal	Octanal	
TBP	Tri-n-Butyl Phosphate	
TEHA	Tris(2-éthylhexyl) Amine	
TOA	Trioctyl Amine	
A336	Mélange d'amines (C8-C10) ₃ N	

Introduction Générale

Nourrir les populations en pleine croissance démographique est l'un des principaux enjeux du 21^{ème} siècle. Pour cela, il est crucial d'augmenter les rendements de production alimentaire tout en respectant l'environnement. Cette augmentation des besoins alimentaires mondiaux s'accompagne d'un accroissement de la production d'engrais de type azote-phosphore-potassium (NPK). Le phosphore est essentiel à la croissance et au développement de toute forme de vie (et exclusif à cette fonction). Afin de répondre à cette demande, il est prévu que la production mondiale de roche de phosphate augmente de 223 Mt en 2015 à 255 Mt en 2019. Cela devrait conforter la position commerciale de l'Office Chérifien des Phosphates (OCP), industriel marocain jouissant d'un monopole d'État et qui, à l'heure actuelle, alimente à lui seul 45 % du marché des phosphates avec des perspectives de doubler sa production d'ici à 2020. L'Union Européenne, quant à elle, dépend de l'importation de la roche, ce qui a conduit à classer le phosphore dans les ressources critiques en 2014.

Les mines de phosphate les plus accessibles (ayant une teneur en $P_2O_5 > 30 \%$)¹ s'épuisent progressivement, ce qui engendre une augmentation des coûts des roches phosphatées et du prix des engrais. Le durcissement des normes visant à réduire l'impact environnemental de l'industrie des phosphates oblige également les producteurs à mettre en place de nouvelles technologies de purification tout en restant compétitifs.

La crise énergétique des années 70 a poussé les producteurs de phosphate à investir dans la conception de nouveaux procédés de purification, moins coûteux que la voie pyrométallurgique. De nombreux brevets concernant l'extraction liquide-liquide ont été déposés. Il s'agit d'une technologie mature qui permet de purifier l'acide phosphorique obtenu par voie humide à moindre coût, à condition que les solvants utilisés soient très sélectifs en faveur de l'acide vis-à-vis des impuretés. Les procédés les plus connus sont ceux mis en œuvre par Albright & Wilson, Toyo-Soda, Budenheim, IMI, Rhône-Poulenc et Prayon. La technologie Prayon est employée dans 140 usines réparties dans plus de 30 pays, et contribue à plus de 50 % de la production mondiale d'acide phosphorique de base (Prayon ne vend pas la licence de son procédé de purification). Le groupe, détenu à 50 % par l'OCP, est le n°1 européen de la production de l'acide phosphorique destiné principalement à l'élaboration des phosphates alimentaires.

Les travaux présentés dans le présent mémoire concernent l'identification de solvants alternatifs à celui actuellement utilisé dans le procédé Prayon (constitué d'un mélange de 90 % massique de di-iso-propyl éther et de 10 % massique de tri-*n*-butyl phosphate, DiPE/TBP). Il est rappelé ici que le procédé Prayon est fondé sur une extraction sélective de H_3PO_4 par le mélange 10% massique TBP – DiPE, les impuretés étant laissées dans le raffinat. Prayon souhaite remplacer le TBP afin d'anticiper l'évolution de la réglementation qui le classera très probablement dans la catégorie des solvants cancérogènes. De plus, bien que Prayon maîtrise parfaitement l'utilisation d'un solvant à bas point

éclair comme le DiPE, le remplacement de ce dernier ne pourrait être que bénéfique au déploiement de son procédé pour des raisons de sécurité. Bien entendu, il est souhaitable que le nouveau solvant d'extraction possède des propriétés d'extraction au moins comparables à celles du mélange TBP/DiPE.

Le premier chapitre présente une description des procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques utilisés pour la purification de l'acide phosphorique. Le procédé Prayon y est abordé en détail. Le principe de l'extraction liquide-liquide y est ensuite rappelé. Pour finir, un état de l'art dresse un panorama des systèmes d'extraction rapportés dans la littérature pour la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. À la suite de ce travail bibliographique, plusieurs molécules pouvant remplacer le DiPE et le TBP sont proposées.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit s'intéresse à l'étude des propriétés d'extraction des molécules identifiées dans le chapitre 1. Tout d'abord, un travail de criblage a été effectué sur les extractants et les diluants afin de sélectionner ceux qui apparaissent comme les plus adaptés pour la purification de l'acide phosphorique. Ensuite, un travail de formulation a été réalisé afin d'évaluer l'influence de la teneur en extractant dans le solvant sur l'extraction de l'acide et la sélectivité du solvant vis-à-vis des espèces métalliques. L'influence du rapport des volumes des phases aqueuses et organiques sur l'extraction et la sélectivité a ensuite été étudiée pour chaque étape du procédé, à savoir l'extraction, le lavage et la dés extraction.

Le troisième chapitre propose une interprétation physicochimique des résultats présentés dans le chapitre 2 pour les systèmes sélectionnées, soit le DiPE, le DBE, les mélanges TBP-DiPE, TBP-DBE, ATS-DiPE, ATS-DBE, DiBC-DiPE et DiBC-DBE. Ce chapitre se termine par la présentation d'un modèle simulant l'extraction de l'acide phosphorique par le mélange TBP-DiPE. L'originalité de cette partie du travail tient au fait que très peu d'auteurs se sont intéressés à décrire l'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau en tenant compte de la variation des volumes des phases au cours de l'extraction.

Pour finir, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus dans chacune des trois parties de cette étude en les plaçant dans une perspective d'exploitation industrielle.

Chapitre I : Étude bibliographique des procédés de production et de purification de l'acide phosphorique obtenu par voie humide

1.	LES GISEMENTS DE PHOSPHATES	15
1.1.	<i>Production mondiale</i>	15
1.2.	<i>Localisation</i>	15
1.3.	<i>Composition des roches</i>	16
2.	LES PROCÉDÉS DE PURIFICATION DU PHOSPHATE.....	18
2.1.	<i>Les différentes qualités d'acide phosphorique</i>	18
2.2.	<i>Les voies de production de l'acide phosphorique</i>	20
3.	ÉTAT DE L'ART SUR LES SOLVANTS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE POUR LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE	33
3.1.	<i>Rappels sur la notion de solvant en extraction liquide-liquide : Extractant, diluant, modificateur de phases</i>	34
3.2.	<i>Systèmes d'extraction de l'acide phosphorique</i>	38
3.	CONCLUSION	49
4.	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I	50

Ce chapitre a pour but de familiariser le lecteur avec l'industrie des phosphates. La question des ressources en phosphate est abordée en premier lieu. Elle est suivie d'une présentation succincte des principales technologies permettant de purifier le jus de lixiviation obtenu par voie humide dont le procédé Prayon qui est détaillé dans cette partie du manuscrit. Afin de faciliter la lecture, le principe de l'extraction solvant est présenté avant de décrire les différents systèmes d'extraction étudiés pour la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. Cet état de l'art est utile à l'identification des extractants et des diluants qui ont été étudiés dans le chapitre qui suit.

1. Les gisements de phosphates

1.1. Production mondiale

L'acide phosphorique produit à partir des roches de phosphate est utilisé dans de nombreux domaines et produits de la vie courante, couvrant entre autres le traitement de l'eau, les secteurs agroalimentaire et pharmaceutique, la fabrication des semi-conducteurs, *etc.*¹. La production de la roche de phosphate atteignait 223 Mt en 2015 avec une perspective de croissance de la demande mondiale de 2 à 3 % par an. Cela positionne l'acide phosphorique à la quatrième place en terme de production de matière minérale². En 2014, la roche phosphate a été classée parmi les 20 matières premières considérées comme critiques par l'Union Européenne^{3,4,5}. Environ 30 Mt de roches de phosphate sont converties en acide phosphorique chaque année en réalisant une lixiviation par de l'acide sulfurique. L'acide phosphorique ainsi obtenu contribue à hauteur de 90 % de la production d'engrais phosphatés⁶.

1.2. Localisation

Les roches de phosphate peuvent être trouvées dans des dépôts sédimentaires (75 %), ignées et métamorphiques (15 à 20 %) et biogéniques (2 à 3 %)⁷. Ces derniers correspondent à la part la plus importante de la production. Il existe plus de 200 minerais de phosphate mais ceux exploités à ce jour sont sous la forme d'apatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, de fluorapatites, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, de chloroapatites, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, et d'hydroxyapatites, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Les réserves mondiales de phosphate économiquement exploitables étaient estimées à 69 milliards de tonnes en 2015² et les ressources de roches de phosphate à 300 milliards de tonnes (en 2015, le prix moyen de la tonne métrique de roche était de 117 US \$). L'exploitation d'une partie de ces ressources demeure inaccessible, non rentable, ou technologiquement complexe. Par exemple, certaines mines imposent une exploitation souterraine des gisements de minerai, d'autres requièrent l'élimination de quantité importante de stérile. Les principales réserves sont identifiées dans la Figure I-1.

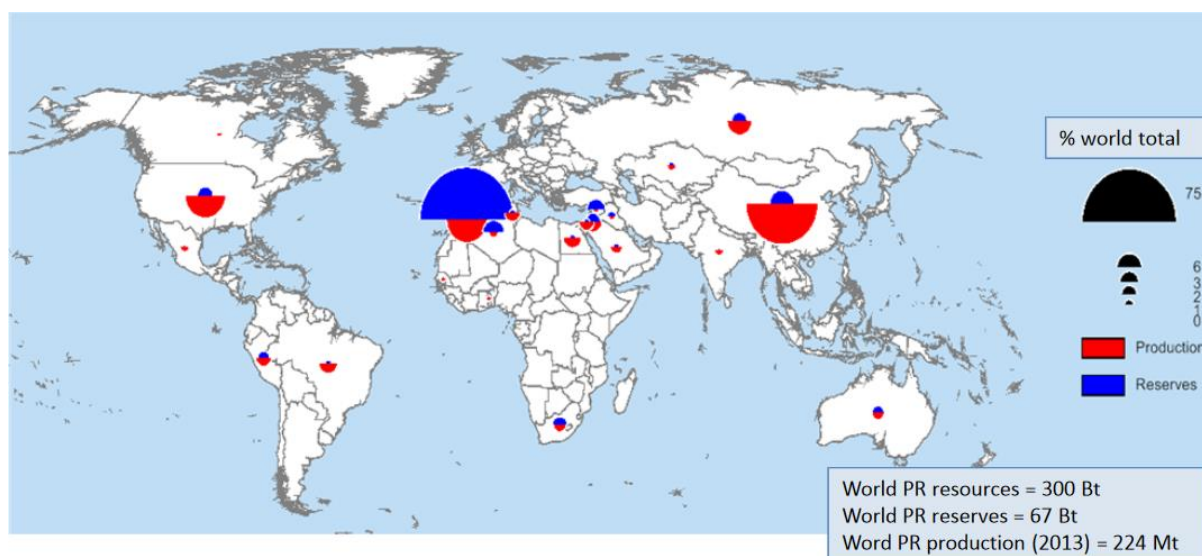


Figure I-1: Gisements de phosphate exploités et estimation des réserves associées⁶. Le Maroc, les États-Unis et la Chine représentent à eux trois près de deux tiers de la production et des réserves mondiales.

La Figure I-1 montre que les dépôts sédimentaires les plus importants se trouvent en Chine, en Russie, en Afrique du Nord, au Moyen Orient et aux États-Unis. En 2015, les douze principaux pays producteurs de phosphate ont assuré 92 % de la production mondiale (Chine, Maroc, États-Unis, Russie, Jordanie, Brésil, Egypte, Pérou, Tunisie, Israël, Arabie Saoudite, Vietnam)⁶.

L'Union Européenne importe autour de 6 millions de tonnes de phosphate naturel tous les ans, la France, l'Allemagne, l'Italie, l'Espagne et le Royaume-Uni importent quant à eux trois quart de ce total. Entre 30 et 35 % de toutes les importations de l'Union Européenne proviennent du Maroc, 14 % de la Russie, et une grande partie du Moyen-Orient. Les prix élevés des roches phosphatées et de leur transport font que l'industrie européenne des phosphates a des coûts de production bien plus élevés que ceux des autres régions⁸.

1.3. Composition des roches

Le terme de roche phosphatée est employé pour désigner toutes les roches ayant une teneur élevée en phosphate. Le minerai commercial typique de phosphate est un concentré calcio-phosphaté avec environ 35 à 38 % de P_2O_5 et 3 à 4 % de fluor, les principales impuretés étant⁹ :

- La silice, généralement sous la forme de grains de quartz ;
- Les argiles ;
- L'aluminium sous forme de phosphates ;
- Les oxydes et hydroxydes de fer.

Les autres impuretés le plus souvent présentes sont l'uranium, le strontium, le baryum, le magnésium, le zinc et les terres rares à des teneurs quelquefois significatives.

Les principales sources de roches de phosphate sont les fluorapatites¹⁰ dont la formule générale est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Leur composition chimique spécifique varie selon la localisation de la mine et l'histoire géologique de la roche comme on peut le voir dans le Tableau I-1.

Location Composition	Russie	Afrique du sud Phalaborwa	Maroc Khouribga	États Unis Florida	Sénégal	Togo
Composition (% massique)						
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	50,5	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	2,5	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
SO ₃	0,1	0,2	1,6	0,1		0,3
Cl			0,1			0,1
SrO						
Éléments en traces (ppm)						
Terre rares	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		

Tableau I-1 : Compositions typiques des principales roches de phosphate selon leur origine ¹¹.

L'industrie des engrais fait appel en grande majorité aux phosphates d'origine sédimentaire (USA, Afrique du Nord et Océanie), mais deux exceptions sont à noter: les phosphates ignés à forte teneur en P_2O_5 d'origine brésilienne et les phosphates de la péninsule de Kola en Russie.

Tous les éléments présents dans les roches de phosphate à l'exception du phosphore sont considérés comme des impuretés qu'il faudra éliminer par des procédés adaptés. Le Tableau I-1 montre que la roche de phosphate contient de nombreuses impuretés dont la teneur peut varier du ppm au % massique.

D'une manière générale, les roches sédimentaires présentent des compositions chimiques variées, dues aux divers types de gangues qui leur sont associées. Comparées aux roches phosphatées d'origine ignée, les roches sédimentaires contiennent plus de carbonate, de fluorure, de fer et d'aluminium. Elles présentent également des teneurs élevées en cadmium qui est une impureté dont la présence dans les engrais phosphatés est bannie en raison de sa toxicité. Ces impuretés peuvent être solubles ou non dans le jus de procédé mais leur solubilité et leur précipitation impactent évidemment le procédé de purification de l'acide phosphorique.

Les impuretés insolubles peuvent provoquer l'érosion et l'abrasion des composants métalliques des équipements (principalement leurs parties mobiles comme les agitateurs, les pompes, et les équipements de filtration). Cela engendre dans certains cas des problèmes d'encrassement des équipements. La présence d'impuretés solubles dans le jus de lixiviation est également responsable de l'augmentation de la viscosité de l'acide phosphorique et/ou de sa coloration.¹²

Cependant, la présence de certaines impuretés peut être bénéfique pour le procédé. Les substances minérales contenant du silicium et de l'aluminium peuvent être ajoutées de façon délibérée afin d'améliorer la filtrabilité de la pulpe obtenue suite à la lixiviation de la roche ou encore de réduire la corrosion des équipements en diminuant la teneur en fluor libre par formation de complexes fluorés avec l'aluminium et la silice.

2. Les procédés de purification du phosphate

2.1. Les différentes qualités d'acide phosphorique

Les procédés de production de l'acide phosphorique doivent être capables de produire de l'acide dont la teneur totale en impuretés est de 50 000 ppm au plus pour l'acide destiné à la fabrication des engrais bas de gamme, à moins de 50 ppb pour des applications dans l'industrie des semi-conducteurs. Le Tableau I-2 montre les différentes puretés d'acide phosphorique selon les secteurs visés.

Qualité acide	Concentration (% P₂O₅)	Teneur en impuretés (ppm)
Acide filtré après lixiviation	28	5 000-25 000
Acide de pureté commerciale (MPA) obtenu après filtration et concentration	42 - 54	10 000 - 50 000
Jus d'alimentation pour l'extraction liquide-liquide	54 - 59	5 000 - 25 000
Raffinat d'extraction	25 - 45	20 000 - 50 000
Acide de pureté technique obtenu après purification et concentration	50 - 61,6	500 - 5 000
Acide de pureté alimentaire (FPA) obtenu après purification et concentration	61,6	0,5 - 250
Acide pour l'industrie pharmaceutique (PPA) obtenu après purification et concentration	61,6	0,5 - 100
Acide pour l'industrie des semi-conducteurs obtenu après ultrafiltration de l'acide purifié	61,6	0,01 - 0,1

Tableau I-2 : Puretés de l'acide phosphorique requises pour différentes applications. La concentration totale en impuretés est exprimée en ppm.⁶

Selon les normes en vigueur dans chaque secteur (agriculture, agroalimentaire, industrie pharmaceutique, semi-conducteurs), plusieurs étapes de purification chimique et physique peuvent être requises afin d'atteindre la pureté désirée. Ainsi, la production de l'acide destiné à la fabrication de certains engrais peut impliquer seulement les étapes de lixiviation du concentrat, de filtration et de défluoration si la teneur en F⁻ est très élevée (selon la norme européenne, elle doit être inférieure à 10 ppm dans l'acide phosphorique commercialisé). L'acide phosphorique destiné à l'alimentation et à l'industrie pharmaceutique requiert en plus des étapes de traitement chimique par précipitation et une étape de purification par extraction liquide-liquide afin d'atteindre la qualité souhaitée. En ce qui concerne la production d'acide phosphorique ultra-pur pour l'industrie des semi-conducteurs, il est nécessaire d'ajouter une étape supplémentaire d'ultrafiltration de l'acide au traitement fait pour obtenir l'acide pharmaceutique. À titre de comparaison, l'acide phosphorique obtenu par la voie thermique contient moins de 100 ppm d'impuretés totales dissoutes.

2.2. Les voies de production de l'acide phosphorique

Il y a deux voies pour produire l'acide phosphorique : la voie pyrométallurgique (procédé thermique) qui est mise en œuvre pour produire 5 % environ de la production totale d'acide et la voie hydrométallurgique (procédé humide) qui fournit 90 % de la production mondiale d'acide phosphorique. Les 5 % manquants correspondent à la roche de phosphate broyée vendue directement comme engrais comme on peut le voir dans la Figure I-2.

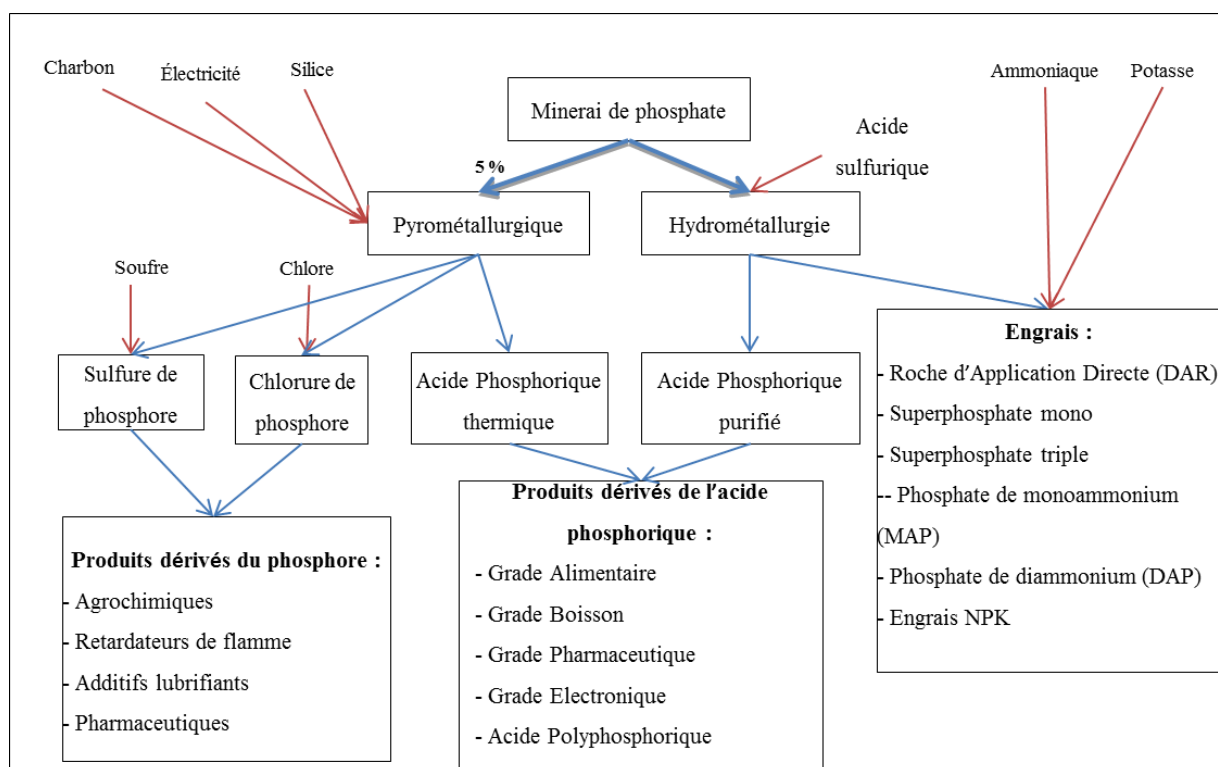


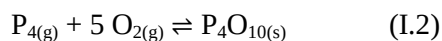
Figure I-2 : Les principales voies pour produire différentes qualités d'acide phosphorique et leurs principales applications industrielles⁶.

2.2.1. Voie pyrométallurgique (voie thermique)

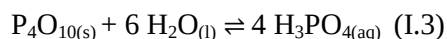
Dans le procédé thermique, les phosphates sont réduits en présence de silice et de charbon dans un four à une température d'environ 1500 °C selon l'équilibre (I.1) :



Le phosphore blanc gazeux ($\text{P}_{4(g)}$) se consume à l'air pour former de l'oxyde de phosphore (V), P_4O_{10} , selon la réaction (I.2) :



Cet oxyde est ensuite hydrolysé en acide phosphorique (I.3) :



En dépit de la production d'un acide très pur, le procédé thermique a été progressivement abandonné à cause des coûts énergétiques prohibitifs. Ainsi, uniquement 5 % de la production totale d'acide phosphorique provenait encore de la voie pyrométallurgique en 2007¹³. L'acide produit par cette voie a un coût entre 2 à 3 fois plus important que celui de l'acide produit par voie humide (voie hydrométallurgique), ce qui explique que cette dernière s'impose de plus en plus.

2.2.2. Voie hydrométallurgique (voie humide)

La voie hydrométallurgique met en œuvre une étape de lixiviation puis une étape de purification. Différentes technologies ont été mises au point pour purifier le jus de lixiviation. La précipitation¹⁴, l'adsorption sur des matériaux de type charbon actif ou écorce de riz^{15,16}, l'échange ionique¹⁷, l'osmose inverse¹⁸, la nanofiltration^{19,20,21,22} et l'extraction liquide-liquide sont cités dans la littérature. Actuellement la plupart des procédés hydrométallurgiques reposent sur l'extraction liquide-liquide qui est une technologie robuste ayant fait ses preuves dans de nombreux domaines. Le coût du procédé de production d'acide phosphorique par voie humide (noté WPA pour 'Wet Phosphoric Acid') dépend du rendement de purification nécessaire (donc de la composition de la roche de phosphate), du coût de la roche de phosphate, des coûts associés aux étapes de prétraitement et post-traitement de l'acide en plus du coût de la purification proprement dite. De nos jours, l'extraction liquide-liquide est la technologie de purification présentant le meilleur rapport qualité/prix pour la production d'acide de qualité alimentaire (FPA) et de qualité pharmaceutique (PPA).

Deux stratégies existent pour purifier l'acide phosphorique : (i) l'élimination des impuretés et (ii) l'extraction sélective de l'acide.

Pour la première stratégie, on peut par exemple citer l'élimination du fluor contenu dans le jus de lixiviation sous forme de $(\text{Na,K})_2\text{SiF}_6$ ou de $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou encore la précipitation des métaux lourds par les sulfures pour éliminer, par exemple, le cadmium ou l'arsenic²³. La seconde stratégie met en œuvre l'extraction liquide-liquide de H_3PO_4 lui-même. À partir des années 1970, des progrès technologiques importants ont été faits dans la conception des réacteurs, des refroidisseurs et des concentrateurs. Ces progrès ont contribué fortement à la généralisation de la voie humide pour produire l'acide phosphorique avec comme impact principal la réduction des coûts de production. Ainsi, divers procédés utilisant des solvants d'extraction différents ont été développés à l'échelle industrielle pour extraire l'acide phosphorique contenu dans les jus de lixiviation des minerais de

phosphate. Le Tableau I-3 rassemble quelques-uns de ces systèmes. Les solvants utilisés contiennent des molécules de type éthers, alcools, cétones, trialkylphosphates, employées séparément ou en mélanges synergiques.

Procédé	Brevet	Extractant	Solution d'alimentation	
			% P ₂ O ₅	mol/L
PRAYON	US3970741 (1974)	DiPE + TBP	61	14,2
Rhône-Poulenc	US4769226 (1987)	TBP	< 40	7,6
	EP0030487 (1985)			
IMI	US3304157 (1967)	Éthers + Alcools*	> 35	6,4
	US3311450 (1967)			
	US3573005 (1971)			
Budenheim		Isopropanol	20 - 55	3,2 - 12
Toyo-Soda	US 3920797 (1975)	Butanol or Isobutanol	Pas de restriction	
	US4154805 (1977)			
	US3529932 (1970)			
Albright & Wilson	US3947499 (1976)	MIBK	Jusqu'à 62	14,2
	US3914382 (1975)			
	US3912803 (1975)			

Tableau I-3 : Quelques systèmes de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide utilisés à l'échelle industrielle.

Le Tableau I-3 montre que les développements les plus importants dans les procédés de purification de l'acide phosphorique par voie humide coïncident avec la crise énergétique de 1973 qui a multiplié par 4 à 5 le coût des procédés fondés sur la voie thermique. La grande innovation de la technologie de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide était liée à la possibilité de produire différentes puretés d'acide phosphorique à des coûts variables. En effet, avant l'utilisation de l'extraction liquide-liquide pour la purification de l'acide phosphorique, seulement deux types de pureté d'acide étaient disponibles sur le marché : l'acide phosphorique obtenu par voie humide après une étape de lixiviation de la roche de phosphate et l'acide phosphorique obtenu par voie thermique qui était très chère.

* Le procédé IMI utilise l'acide chlorhydrique pour lixivier les roches phosphatées.

On constate également dans le Tableau I-3 que l'acide obtenu par lixiviation des roches phosphatées doit atteindre une teneur de 30 % massique en P_2O_5 avant de procéder à une purification par extraction liquide-liquide. L'extraction liquide-liquide est donc au cœur du procédé de purification. Cette technique permet de réduire la teneur en impuretés de l'acide phosphorique à moins de 1 ppm pour la plupart des éléments à l'exception des sulfates, dont la teneur reste entre 100 et 5 000 ppm. En sortie de l'étape d'extraction liquide-liquide, la majorité de ces procédés produisent un acide dont la teneur en P_2O_5 est en moyenne de 45 %, voire moins pour certains d'entre eux. La concentration typique de l'acide commercialisé est de 61,6 % en P_2O_5 ce qui rend nécessaire une nouvelle étape de concentration. Cette étape est habituellement combinée avec d'autres opérations comme la défluoration. Le Tableau I-3 montre également que la plupart des procédés identifiés utilisent des solvants relativement volatils ayant une masse moléculaire d'environ 100 g/mol et qui forment des azéotropes avec l'eau. Ainsi l'acide qui sort des unités de purification est mis en contact avec de la vapeur d'eau afin d'éliminer le solvant solubilisé ou entraîné lors de l'étape d'extraction liquide-liquide.

Lors de la purification du jus d'alimentation par extraction liquide-liquide, l'acide phosphorique se partage entre l'extrait et le raffinat. La plupart des procédés existants permettent d'employer le raffinat afin de produire des engrais bas de gamme et minimisent ainsi les pertes. Dans les autres cas, les industriels préfèrent le procédé d'épuisement total du jus d'alimentation qui a une efficacité comprise entre 95 et 97 % en P_2O_5 . Les 3 à 5 % qui restent sont soit utilisés pour la fabrication d'engrais bas de gamme, soit neutralisés et mis en décharge.

Les usines existantes aujourd'hui peuvent produire deux voire trois qualités d'acide différentes, ce qui rend le procédé plus flexible et permet de s'adapter aux fluctuations de la demande.

En plus de la conception de l'équipement et du choix du solvant, ces procédés diffèrent également dans l'ordre des étapes de purification du jus de procédé. Par exemple, l'élimination de l'arsenic peut faire partie du prétraitement ou du post-traitement. Comme indiqué auparavant, selon la qualité du jus d'alimentation et les applications envisagées, certaines techniques sont utilisées de façon isolée.

Dans les paragraphes qui suivent, nous avons choisi de détailler chaque étape conduisant à la production d'acide phosphorique à partir de minerais de phosphate, à savoir l'étape de lixiviation des roches, l'étape d'extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique contenu dans la solution de lixiviation et les différentes étapes de purification en aval de l'étape d'extraction liquide-liquide. Pour les étapes de prétraitement, d'extraction liquide-liquide et de post-traitement de l'acide purifié obtenu en sortie de l'atelier d'extraction solvant, nous nous sommes focalisés sur le procédé Prayon. Il est actuellement le procédé hydrométallurgique le plus utilisé dans le monde puisque plus de la moitié des

unités de purification de l'acide phosphorique l'utilisent en Belgique (Puurs en 1976 et Engis en 1982), au Brésil (1989), en Indonésie (1990), en Corée (1992), et au Maroc (1998). Outre l'emploi d'un mélange de solvants différent, ce procédé diffère des autres par deux aspects protégés par des brevets :

- L'emploi de carbonate de baryum pour la désulfatation en amont de l'étape d'extraction liquide-liquide[†].
- L'emploi de colonnes dans l'atelier d'extraction liquide-liquide.

2.2.3. Le choix de l'acide de lixiviation

Le minerai de phosphate peut être attaqué à l'aide d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique. Une brève description de ces trois voies est présentée ci-dessous bien que la lixiviation par l'acide sulfurique soit la plus répandue industriellement car cette dernière permet d'éliminer dès le départ le calcium et les sulfates par formation de gypse (phosphogypse).

2.2.3.1. Voie nitrique

Cette voie conduit à la production d'un engrais connu comme « nitrophosphate ». D'une manière générale, il n'y a pas de problèmes de réactivité des roches lors de la lixiviation, donc différents types de minerais phosphatés peuvent être employés. La plupart des usines opérant avec ce procédé incluent une étape pour enlever les silicates car ils peuvent endommager les pompes et les tuyauteries.

La lixiviation des minerais de phosphates par l'acide nitrique conduit à la formation d'acide phosphorique et de nitrate de calcium qui peuvent être utilisés comme engrais sans nécessiter de nombreuses étapes de purification (réaction I.4).



Lors de l'attaque de la roche, une solution d'acide nitrique concentrée à 60 % est employée en léger excès stœchiométrique. La température du réacteur est maintenue constante entre 60 et 70 °C.

De plus, la voie nitrique a l'avantage d'éviter d'utiliser du soufre comme c'est le cas pour la voie sulfurique (le marché du soufre est relativement tendu) et de réduire la consommation énergétique de l'atelier de lixiviation. Ce procédé a également l'avantage d'éviter la production de gypse, un sous-produit de la voie sulfurique.

[†] Cette étape ne se fait que sur le site Prayon de Puurs (Belgique).

Le jus de lixiviation obtenu contient des solides en suspension, principalement du quartz, qui sont éliminés par des étapes de décantation et de filtration dans un second temps. La pulpe obtenue après la filtration est en partie recyclée vers le réacteur où l'attaque de la roche par l'acide a lieu. Par la suite ce mélange est refroidi en dessous de 0 °C pour favoriser la cristallisation du nitrate de calcium sous forme hydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), qui est alors séparé de l'acide phosphorique.

Le nitrate de calcium ainsi obtenu constitue un engrais azoté. Le filtrat est un mélange d'acide phosphorique, d'acide nitrique et de traces de nitrate de calcium. Il est neutralisé par l'ammoniac afin de produire un fertilisant selon la réaction (I.5) :



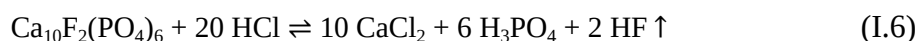
Un fertilisant NPK peut être produit en ajoutant du chlorure de potassium ou du sulfate de potassium.

Néanmoins, cette voie est beaucoup moins avantageuse économiquement que la voie sulfurique à cause de la faible valeur commerciale du nitrate d'ammonium par rapport au phosphate de diammonium obtenu par la voie sulfurique (voir ci-après). De plus, la plupart des solvants ne conduit pas à une séparation adéquate des nitrates et des phosphates lors de la purification de l'acide phosphorique. Pour ces raisons, cette voie reste moins exploitée commercialement que la voie sulfurique ou la voie chlorhydrique.

2.2.3.2. Voie chlorhydrique

Certains auteurs ^{24,25} ont étudié la voie chlorhydrique afin de produire de l'acide phosphorique et de valoriser en parallèle les terres-rares contenues dans les roches de phosphate ²⁶. Plusieurs procédés employant l'acide chlorhydrique ont été développés ou brevetés mais seulement celui mis au point par l'Israël Mining Industry (IMI) ²⁷ et par Ecophos ²⁸ ont été exploités commercialement. La voie chlorhydrique pour la production industrielle d'acide phosphorique comprend trois étapes :

- L'attaque du minerai de phosphate par l'acide chlorhydrique conduisant à l'obtention d'une solution riche en chlorure de calcium et en acide phosphorique selon l'équation (I.6) :



- La purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant d'extraction constitué d'*iso*-amyl alcool, de *n*-butanol ou d'un mélange des deux.
- La concentration de l'acide phosphorique par évaporation pour obtenir une solution à 95 % massique en H_3PO_4 .

Les principaux avantages de cette voie sont la faible teneur en impuretés dans l'acide phosphorique purifié et la faible sensibilité du procédé à la composition des minerais de phosphate. Néanmoins, le procédé n'est économiquement viable qu'à condition que l'acide chlorhydrique soit facilement disponible et à des prix modérés. Un inconvénient lié à l'utilisation de l'acide chlorhydrique est le fort pouvoir corrosif de ce dernier qui augmente considérablement le CAPEX (*Capital Expenditure*) de l'usine et les coûts de maintenance⁹.

2.2.3.3. Voie sulfurique

La voie sulfurique est la plus répandue. Dans ce procédé, la dissolution de la roche de phosphate par H_2SO_4 conduit à la formation de sulfate de calcium solide (phosphogypse) et d'acide phosphorique selon l'équation (I.7) :



Pour chaque tonne d'acide phosphorique produite une tonne et demie de phosphogypse (qui contient entre 85 % et 97 % de gypse) est également produite. Le phosphogypse formé a un degré d'hydratation x qui varie en fonction de la température fixée, de la teneur en phosphate dans le minerai traité et de la concentration de l'acide sulfurique utilisé.

On peut ainsi distinguer trois sous-catégories du procédé par voie humide selon le type de phosphogypse formé comme l'illustre le Tableau I-4 :

Procédé	CaSO ₄ , xH ₂ O	Température (°C)	Concentration jus de procédé (% P ₂ O ₅)	Activité de l'eau	Rendement total en phosphate
Dihydrate	x = 2	70 - 80	26 - 32	0,8531- 0,7758	94 - 96
Hémihydrate	x = 1/2	90 - 110	40 - 52	0,6113- 0,3064	90 - 94
Anhydre	x = 0	120 - 130	50 - 55	0,3858- 0,2684	> 90

Tableau I-4 : Principales voies de lixiviation sulfurique des phosphates ¹¹.

Le procédé dihydrate est le plus courant du fait de sa simplicité, sa fiabilité, sa flexibilité, de sa faible température de travail, mais aussi du fait de la possibilité d'employer différentes qualités de minerais et du faible CAPEX. Dans ce procédé, le minerai est d'abord broyé puis attaqué par de l'acide sulfurique à 98,5 %. Une filtration à l'aide d'un filtre rotatif permet ensuite de séparer l'acide

phosphorique du phosphogypse. L'acide obtenu est relativement peu concentré même s'il est produit avec un très bon rendement.

Le procédé hémihydrate produit un acide très concentré et ne nécessite pas de broyage préalable du minerai du fait des conditions plus agressives que dans le cas du procédé dihydrate. Il est en revanche plus difficile à maîtriser car le phosphogypse a tendance à se réhydrater. L'acide obtenu est concentré mais son rendement est légèrement plus faible que celui du procédé dihydrate (le phosphogypse contient donc plus de P_2O_5).

Le procédé anhydre n'est actuellement plus utilisé à l'échelle industrielle principalement à cause de sa température de consigne trop élevée qui entraîne une rapide corrosion des installations et un coût énergétique supérieur.

Par la suite, nous nous focaliserons sur le procédé de purification de l'acide phosphorique Prayon qui traite un jus de lixiviation obtenu par la voie sulfurique de type dihydrate.

2.2.4. Purification de l'acide phosphorique par le procédé Prayon

Le procédé Prayon a été développé afin d'augmenter la valeur de l'acide phosphorique produit en le transformant en un acide de qualité technique, alimentaire ou pharmaceutique. La technologie choisie pour la production de ce nouveau produit fut l'extraction liquide-liquide. Ce choix a permis à Prayon de garder la production d'un acide phosphorique de pureté dite engrais et d'ajouter à cela des produits haut de gamme.

2.2.4.1. Du minerai au jus de lixiviation

Avant l'étape de purification, la roche de phosphate passe par une série d'opérations qui sont schématiquement représentées dans la Figure I-3 et brièvement décrites ci-dessous :

- Extraction minière, concassage/broyage (du minerai à 30 mm) puis concentration par gravimétrie suivie d'une calcination si la teneur en matière organique dans le minerai phosphaté est important[‡].
- Lixiviation généralement par de l'acide sulfurique afin de produire un jus de lixiviation ;

[‡] L'étape de calcination est nécessaire dans certaines situations parce que la teneur élevée en matière organique peut engendrer des problèmes de moussage et augmenter la viscosité. Ceci peut entraîner des difficultés lors de la filtration pour éliminer le phosphogypse. Certains brevets et articles trouvés dans la littérature expliquent l'intérêt de cette étape (US4702896²⁹, US4557909³⁰, Freeman *et al.*³¹).

- Filtration du jus de lixiviation pour éliminer le phosphogypse et produire un acide dont la concentration dépend du degré d'hydratation du phosphogypse produit ;
- Concentration de l'acide précédent jusqu'à 52 et 54 % massique en P_2O_5 par évaporation de l'eau et défluoration pour produire un acide phosphorique de pureté commerciale noté MGA (Merchant Grade Phosphoric Acid). Cet acide peut être davantage concentré en poussant l'évaporation afin de produire un acide phosphorique de concentration comprise entre 61 et 62 % massique en P_2O_5 ;
- Purification de l'acide phosphorique ;

Cette dernière étape de purification est en fait divisée en plusieurs opérations :

- Prétraitement chimique dans l'ordre suivant :
 - Désulfatation.
 - Ajout des sulfures pour réduire la teneur de certaines impuretés métalliques telles que Cd(II) ou l'As(III) sous forme d' As_2S_3 (désarséniation) ²³.
 - Oxydation avec $NaClO_3$ afin de diminuer la teneur en matière organique résiduelle puisque l'étape de calcination ne suffit pas pour enlever la totalité de la matière organique (la matière restante peut perturber l'extraction liquide-liquide et entraîner une coloration de l'acide ce qui diminue sa valeur).
- Extraction liquide-liquide : extraction, lavage, désextraction.
- Post-traitement chimique composé des étapes suivantes :
 - Passage sur des colonnes de charbon actif avant l'étape d'oxydation pour limiter la consommation d'oxydant).
 - Oxydation.
 - Défluoration

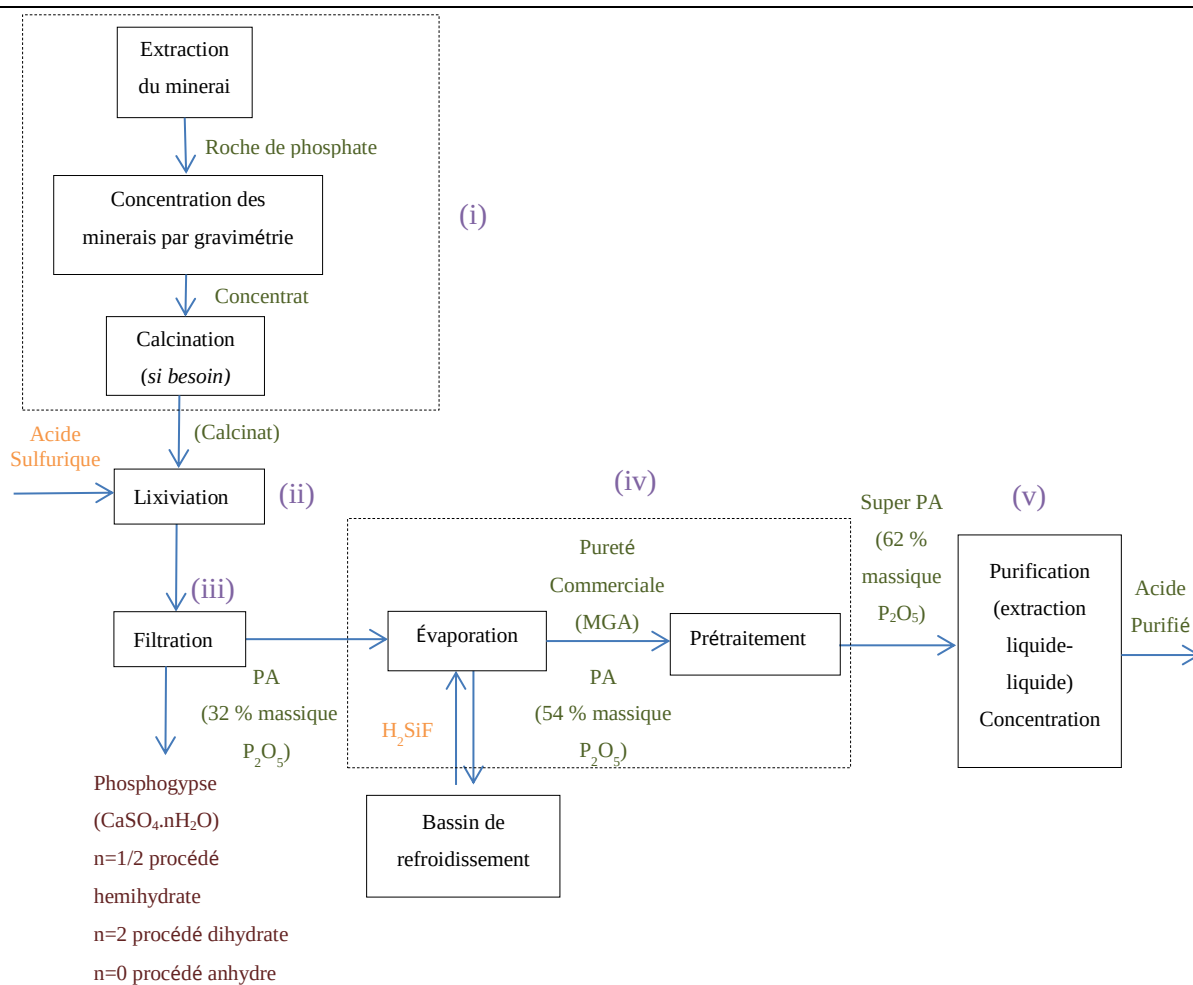


Figure I-3 : Schéma général pour la production d'acide phosphorique par voie humide en milieu sulfurique.

L'atelier d'extraction solvant développé par Prayon pour produire de l'acide phosphorique correspond à l'étape (V) du schéma de la Figure I-3.

La solution qui alimente l'atelier d'extraction liquide-liquide est fortement acide (typiquement autour de 60-62% voire jusqu'à 63% massique en P_2O_5) et contient de nombreuses impuretés dont la concentration totale est comprise entre 25 et 50 g.L^{-1} . L'étape de purification doit permettre de réduire la concentration en impuretés d'un facteur 10 000 afin de produire de l'acide phosphorique pour l'industrie alimentaire.

Le procédé Prayon de purification de l'acide phosphorique suit trois étapes : le prétraitement (Figure I-4), la purification par extraction liquide-liquide (Figure I-5) et le post traitement (Figure I-6). Les schémas représentés ci-après correspondent à l'étape (V) de la Figure I-3 (la solution d'alimentation de l'étape (1) de la Figure I-4 est donc le jus de lixiviation).

2.2.4.1.1. Prétraitement

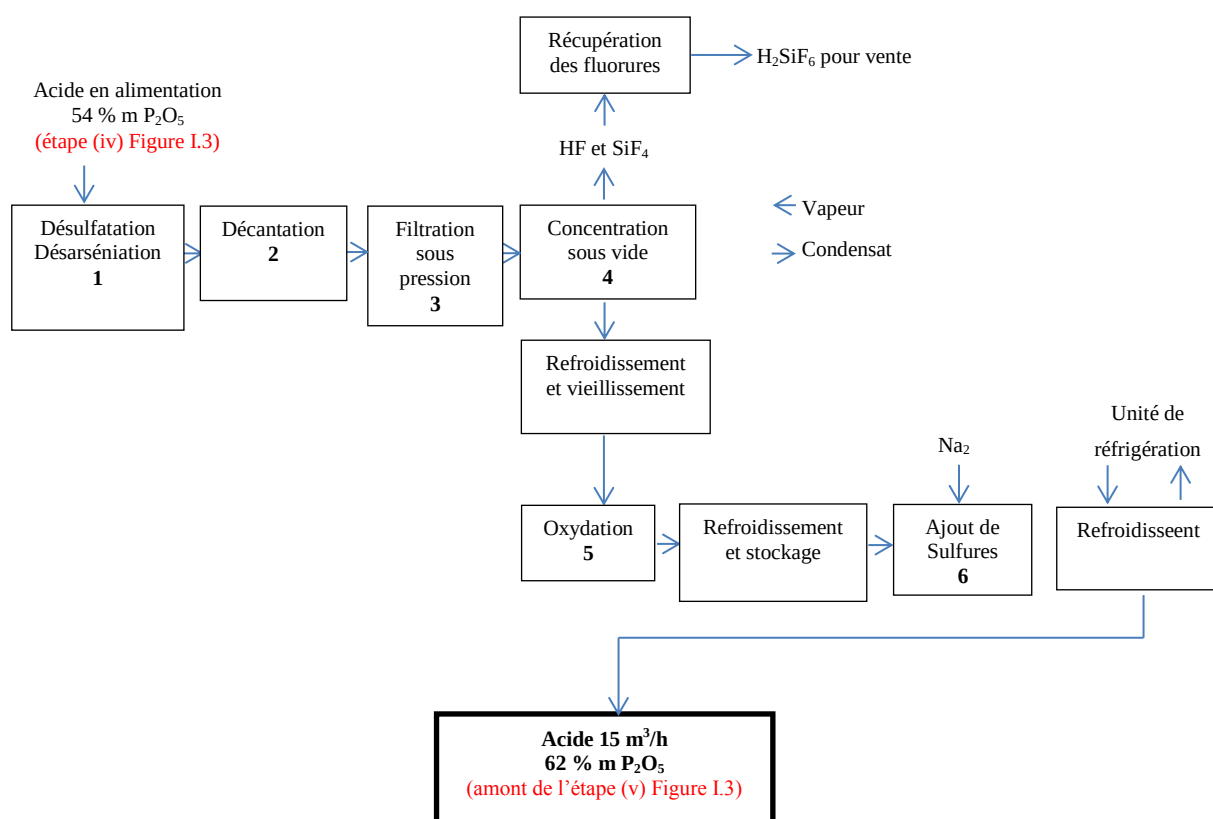


Figure I-4: Schéma du prétraitement de l'acide phosphorique mis en œuvre par Prayon⁶. L'acide obtenu en sortie est utilisé en alimentation du procédé d'extraction liquide-liquide, voir Figure I-5.

Le prétraitement (correspondant à l'étape 4 de la Figure I-3) a pour objectif de préparer l'acide pour son passage à l'étape d'extraction. En effet, afin de garantir une purification optimale en termes de rendement et de qualité, trois étapes préliminaires sont nécessaires : la désulfatation et désarséniation (1), suivi par une étape de décantation (2) où les boues de désulfatation et de désarséniation sont filtrées sur un filtre à bande, puis d'une étape de concentration (3) avec récupération partielle du fluor et finalement oxydation de l'acide obtenu (5).

La concentration et la désulfatation permettent d'augmenter le rendement de l'extraction et la pureté de l'acide produit. L'oxydation permet d'une part d'éviter la formation de particules solides aux interfaces dans les colonnes d'extraction et d'autre part d'améliorer la qualité de l'acide produit. La présence des particules solides dans l'acide peut être due à la précipitation des impuretés dissoutes dans le jus d'alimentation et/ou à la présence de matières organiques résiduelles.

2.2.4.1.2. Extraction liquide-liquide

L'atelier d'extraction liquide-liquide de l'usine d'Engis du groupe Prayon utilise cinq colonnes (voir Figure I-5). Deux de ces colonnes permettent l'extraction de l'acide (7) et (8), deux sont employées pour le lavage (9) et (10) et la dernière est utilisée à la désextraction de l'acide (11). Dans la colonne d'épuisement, de l'acide sulfurique peut être ajouté afin d'améliorer le rendement d'extraction de H_3PO_4 comme cela a été rapporté dans la littérature par Seaton et Geankoplis³². Cette opération permet d'augmenter le rendement d'extraction de H_3PO_4 de 85 à 96 % massique.

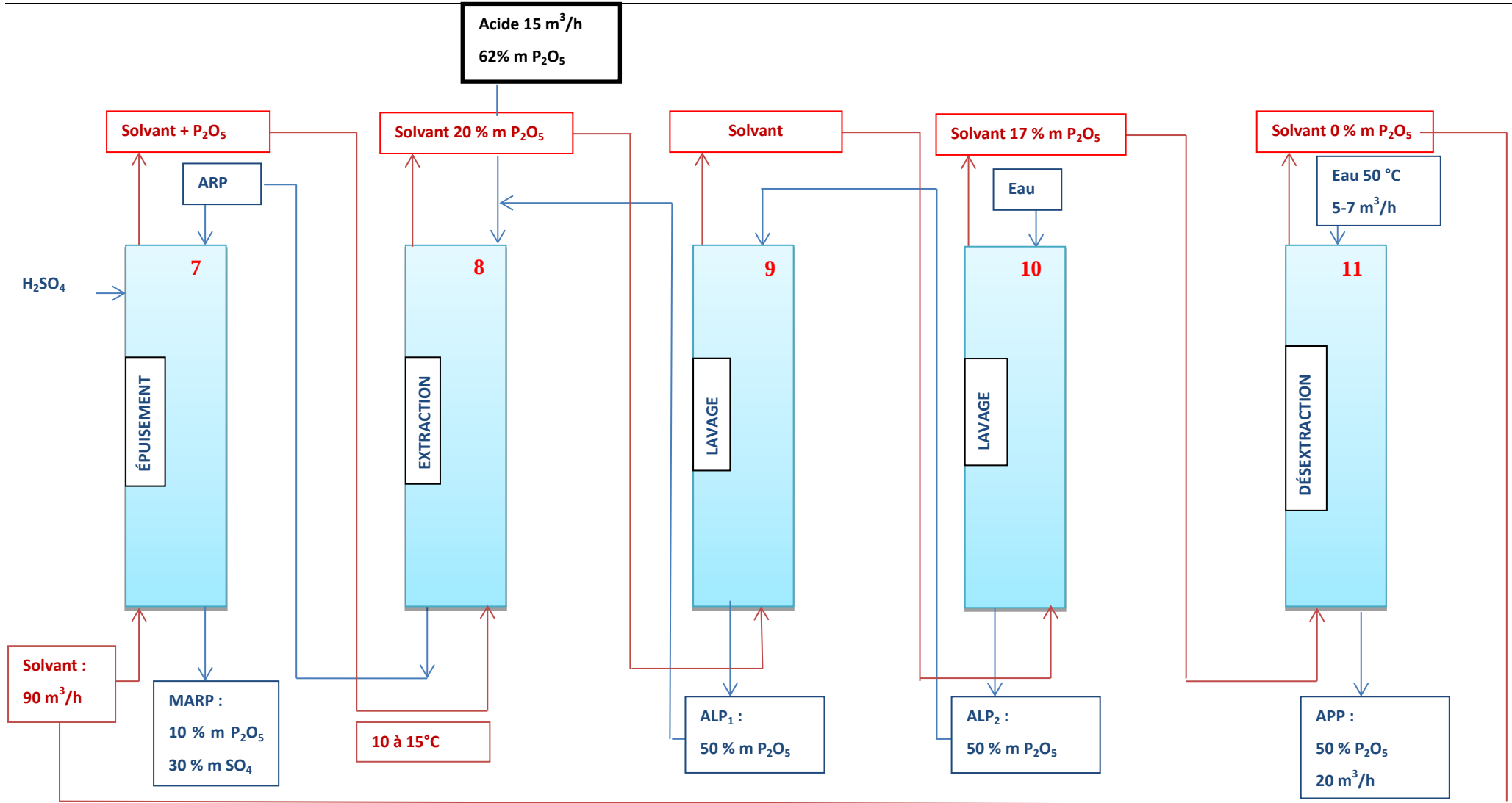


Figure I-5 : Schéma de l'étape d'extraction liquide-liquide du procédé de purification de l'acide phosphorique mise en œuvre par Prayon⁶ ARP : Acide Résiduel Phosphorique, ALP : Acide de Lavage Phosphorique, MARP : Méga Acide Résiduel Phosphorique.

2.2.4.1.3. Post-traitement

Le stripping avec de l'eau distillée chauffée à 45 °C à la sortie de la colonne de dés extraction représentée par le numéro 11 dans la Figure I-5, élimine une partie de la matière organique, mais l'APP qui sort de la colonne de stripping a une coloration jaune liée à la présence de matières organiques. Elles sont éliminées de l'APP en deux étapes. Les molécules les plus hydrophobes sont adsorbées sur charbon actif (étape 12, de la Figure I-6) tandis que les composés les moins hydrophobes comme les tanins sont éliminés par oxydation chimique avec une solution de NaClO_3 ou H_2O_2 (étape 14, de la Figure I-6).

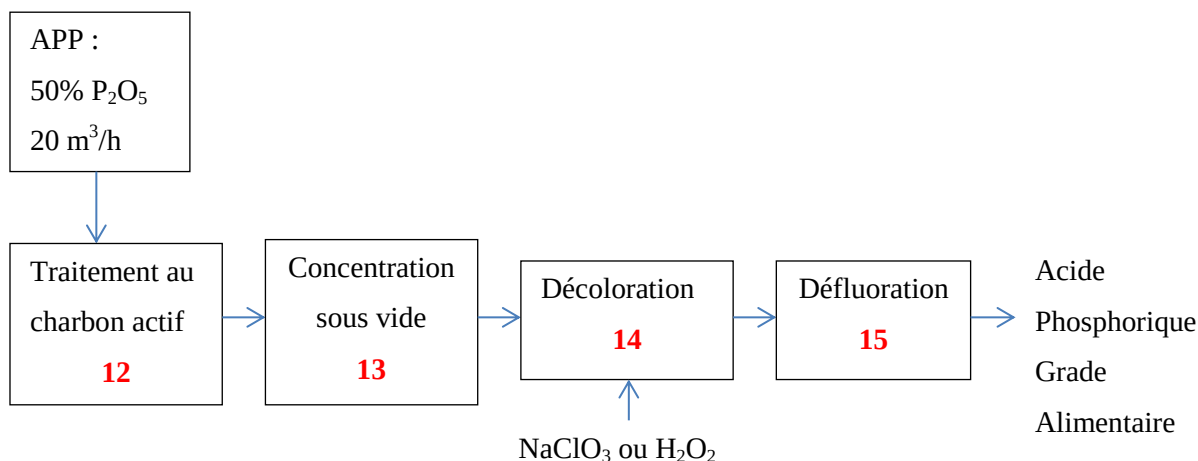


Figure I-6 : Schéma de l'étape de post-traitement mise en œuvre par Prayon pour la purification de l'acide phosphorique⁶. APP : Acide Phosphorique Purifié.

Dans cette étape, l'acide est chauffé à 160 °C sous une pression de 3 bars avant que l'agent oxydant soit ajouté. Ensuite, l'acide subit un dernier traitement qui permet d'éliminer les traces de fluor résiduel (étape 15, de la Figure I-6). Pour cela, la pression est réduite à 100 mmHg, ce qui provoque l'évaporation de l'eau. L'acide est alors injecté dans le haut de la colonne de défluoration et passe d'un étage à l'autre. La vapeur produite entraîne les molécules d'acide, qui sont séparées de la vapeur par un plateau placée en haut de la colonne. En bas de la colonne, le vapeur résiduelle est introduite et traverse l'acide en passant successivement les étages et en extrayant les traces de fluor contenues dans l'acide.

3. État de l'art sur les solvants d'extraction liquide-liquide pour la purification de l'acide phosphorique

Cette partie débute par un rappel de quelques notions générales sur l'extraction liquide-liquide. Les principales grandeurs associées à l'extraction liquide-liquide y sont notamment définies. Un état de l'art sur les solvants rapportés pour la purification de l'acide phosphorique est ensuite présenté. Nous avons fait le choix de les classer par familles de composés afin de mieux cibler des molécules qui

pourront être utilisées dans le cadre du procédé Prayon et qui sont susceptibles de faire l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre 2.

3.1. Rappels sur la notion de solvant en extraction liquide-liquide : Extractant, diluant, modificateur de phases

3.1.1. Notions générales sur l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation très répandue dans différents secteurs du milieu industriel (pétrochimie, nucléaire, agroalimentaire, industrie pharmaceutique, cosmétique, hydrométallurgie, etc.). Son principe est simple et repose sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides de natures différentes et non-miscibles³³⁻³⁵. L'une des deux phases est généralement aqueuse, tandis que l'autre est constituée d'un diluant organique, non-miscible à l'eau, contenant des agents d'extraction appropriés.

La phase aqueuse contient les constituants à séparer (solutés) et est mise en contact avec une seconde phase liquide non miscible à l'eau appelée solvant. Le solvant est formulé de telle façon qu'il extrait sélectivement un ou plusieurs solutés. Le solvant enrichi en soluté(s) est appelé extrait, la solution d'alimentation appauvrie en soluté(s) est appelée raffinat. Sous l'action de la gravité (parfois assistée par d'autres forces comme la force centrifuge ou un champ électrique), l'extrait et le raffinat peuvent être ensuite séparés (Figure I-7).

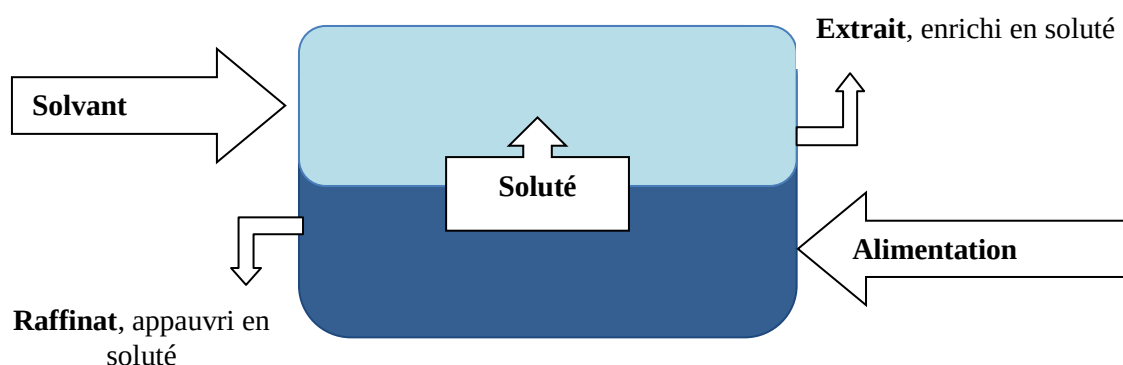


Figure I-7 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

L'efficacité du transfert du soluté de la phase aqueuse d'alimentation vers le solvant est mesurée par le coefficient de distribution (ou rapport de distribution). Celui-ci est calculé comme le rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (indépendamment de sa forme chimique) à sa concentration totale dans le raffinat. Il s'agit d'un paramètre déterminé expérimentalement qui donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases. Dans le cas de l'extraction d'un composé M , le coefficient de distribution est exprimé par l'équation (I.8) :

$$D_M = \frac{\Sigma[\overline{M}]}{\Sigma[M]} \quad (I.8)$$

Où $\Sigma[\overline{M}]$ désigne la somme des concentrations d'un soluté sous toutes ses formes en phase organique et $\Sigma[M]$ la somme des concentrations du même soluté sous toutes ses formes en phase aqueuse.

Cela permet de définir également le rendement d'extraction exprimée en % (I.9) :

$$R = \frac{D.n}{1+D.n} \times 100 \text{ avec } n \text{ le rapport des volumes des phases (organique sur aqueux)} \quad (I.9)$$

Le facteur de sélectivité $\alpha_{M/N}$ (Eq. (I.10)) est quant à lui défini comme étant le rapport des coefficients de distribution d'un soluté M et d'un soluté N déterminés dans les mêmes conditions. Il nous renseigne sur la sélectivité du système d'extraction mis en œuvre vis-à-vis de deux solutés M et N .

$$\alpha_{M/N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (I.10)$$

Bien que l'extraction liquide-liquide puisse apparaître comme une technique relativement simple, elle fait intervenir un grand nombre de réactions conduisant à des spéciations variées dans les phases aqueuses et les phases organiques, à des réactions de solvation ou de complexation et, dans certains cas, à la formation d'espèces supramoléculaires qui peuvent être responsables de démixtions conduisant à la formation de troisièmes phases.

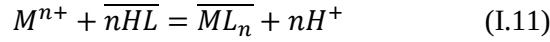
3.1.2. Les différents types d'extraction

D'une manière générale, les systèmes d'extraction liquide-liquide classiques peuvent être divisés en deux catégories : les extractions par « échange d'ions » et les extractions « non compensées ».

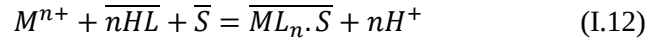
3.1.2.1. Les extractions dites « par échanges d'ions ».

Dans la catégorie des extractions « par échange d'ions », on distingue les extractions impliquant un échange de cations et celles impliquant un échange d'anions comme illustrées respectivement par les équations (I.11) à (I.13) :

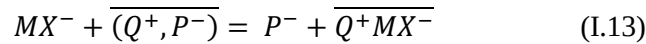
Extraction par échange de cations



Extraction par échange de cations avec un mélange synergique



Extraction par échange d'anions



3.1.2.2. Les extractions dites « non compensées »

Les extractions « non compensées » se réfèrent à des systèmes où il y a transfert d'espèces neutres de la phase aqueuse d'alimentation vers la phase organique. Il existe plusieurs types de réactions non-compensées :

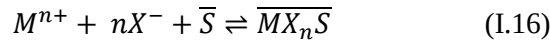
Partage d'une espèce chimique entre deux phases



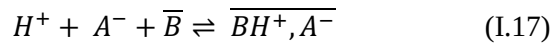
Extraction d'agrégats d'ions :



Extraction de sels par des extractants solvatants :



Extraction d'acides à l'aide d'extractants basiques



Dans le cadre de la purification de l'acide phosphorique nous allons nous intéresser aux équilibres indiqués par les équations (I.16) et (I.17).

Les systèmes d'extraction de l'acide phosphorique, décrits dans le cadre de ce chapitre, appartiennent à la catégorie des extractions non-compensées. L'extraction de l'acide phosphorique se fait par formation de liaisons hydrogène. Il y a donc une compétition possible entre l'extraction de l'acide phosphorique et l'extraction de l'eau.

3.1.3. Paramètres à optimiser lors de la conception d'un système d'extraction liquide-liquide

La conception d'un procédé d'extraction liquide-liquide repose sur la formulation d'un solvant d'extraction performant. Pour cela, il est nécessaire de :

- Identifier un extractant présentant une affinité élevée pour le soluté ;
- Choisir un diluant ayant les propriétés physiques souhaitées (viscosité, masse volumique, tension interfaciale, solubilité des solutés extraits) ;
- Ajouter, le cas échéant, un co-extractant afin d'obtenir un effet de synergie vis-à-vis du soluté à extraire ;
- Introduire dans certains cas un modificateur de phase pour éviter la formation d'une troisième phase (quelques fois le co-extractant peut jouer également le rôle de modificateur de phase).

La nature des espèces en solution dans la phase aqueuse à traiter et la force ionique de cette dernière impactent également le procédé d'extraction liquide-liquide. Il est possible de jouer sur les paramètres suivants pour optimiser l'extraction ou la dés extraction :

- Changer le degré d'oxydation de certaines espèces extraites (en particulier des impuretés métalliques) pour faciliter ou au contraire empêcher leur extraction ;
- Ajouter un agent complexant soluble dans l'eau pour complexer les impuretés métalliques et limiter leur co-extraction ;

Étant donné le prix de l'acide phosphorique sur le marché et la nécessité de développer un procédé compétitif économiquement, il n'a pas été envisagé au cours de cette thèse de modifier la phase aqueuse mais plutôt de travailler sur la formulation de la phase organique. Ainsi les paragraphes qui suivent concernent la définition des critères à prendre en compte lors de la formulation de la phase organique.

3.1.4. Critères à considérer lors de la formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique

Les constituants du nouveau solvant d'extraction doivent :

- Être disponibles commercialement et en quantités importantes et de préférence être vendus par plusieurs fournisseurs ;
- Être compatibles avec les installations existantes chez Prayon ;
- Être respectueux de la réglementation REACH ;
- Conduire à une capacité d'extraction *a minima* équivalente à celle du système DiPE-TBP ;
- Être sélectifs vis-à-vis des principales impuretés présentes dans l'acide phosphorique (Fe, Al, Mg, Ti) ;
- Ne pas favoriser la formation d'une troisième phase ;
- Permettre une séparation facile et rapide du solvant d'extraction et du raffinat.

3.2. Systèmes d'extraction de l'acide phosphorique

Une même molécule peut jouer des rôles différents selon le système d'extraction (extractant, diluant ou modificateur de phase). Le tableau suivant montre les rôles de quelques molécules utilisées dans la formulation de solvants d'extraction de l'acide phosphorique :

Composés	Extractant	Diluant	Modificateur de phase	Remarque	Réf.
Octanol, Heptanol	X		XX	Peu miscibles à l'eau, mais peu sélectifs vis-à-vis des impuretés métalliques	36–40
Isoamyl alcool, butanol, MiBC	XX	XX		Assez miscibles à l'eau, doivent être récupérés par distillation	13,41–43, 39,44–46
Sulfoxydes	X			Doivent être dissous dans un diluant	47,48 49
Amines	XX			Doivent être utilisées dans un diluant en présence d'un modificateur de phase	
MiBK	XX	XX		Peu sélectif vis-à-vis des impuretés métalliques	14,50–58, 59–64

Tableau I-5 : Principaux composés pouvant être utilisés dans les solvants d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique. L'indication X signale que le composé peut jouer le rôle indiqué, XX que il s'agit d'un très bon candidat pour cette fonction.

D'une manière générale, la plupart des données disponibles sur la purification de l'acide phosphorique sont des diagrammes ternaires obtenus pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -solvant. D'une manière générale, on constate que :

- Les régions hétérogènes (immiscibilité des phases aqueuse et organique) de ces diagrammes pour chaque groupe de solvants étudié sont plus larges lorsque la longueur des chaînes alkyle de l'extractant augmente;
- Les ramifications iso sont plus favorables à l'extraction de l'acide que les ramifications linéaires.
- Pour les cétones, les structures asymétriques sont plus performantes que les structures symétriques.

Les paragraphes suivants discutent les propriétés spécifiques des principales familles employées pour la purification de l'acide phosphorique.

3.2.1. Extraction de H_3PO_4 par les éthers

Les éthers appartiennent à une famille de composés contenant des atomes donneurs (ici l'oxygène) qui peuvent former des liaisons hydrogène avec l'acide phosphorique ou l'eau. Il y a donc une compétition entre l'extraction de l'acide phosphorique et l'extraction de l'eau. D'une manière générale, ces composés sont très sélectifs en faveur de H_3PO_4 vis-à-vis des impuretés présentes dans le jus de procédé mais l'extraction n'est efficace que pour des solutions concentrées en acide ($[\text{H}_3\text{PO}_4] > 10 \text{ mol/L}$). Même à forte concentration en acide, les rendements d'extraction de l'acide phosphorique dépassent rarement 60 %. Deux procédés industriels exploitent les propriétés extractives des éthers pour purifier l'acide phosphorique, le procédé Prayon qui a été présenté dans la première partie de ce chapitre et le procédé IMI²⁷ qui utilise le diisopropyl éther pour extraire l'acide phosphorique d'un jus de procédé contenant entre 53 et 54 % massique de P_2O_5 .

L'extraction de H_3PO_4 par les éthers (DiPE, *n*-propyl-iso-propyl éther, di-*n*-propyl éther, etc.) employés seuls a été étudiée par plusieurs auteurs⁶⁵⁻⁷¹. Elle débute généralement à une concentration en H_3PO_4 de 10 mol/L (*i.e.* 66 % massique) et augmente de façon importante après ce point comme nous le verrons dans le Chapitre 3 de ce manuscrit.

Ruiz et al.^{66,67,69} ont étudié l'effet de la ramification des trois alkyl éthers (dibutyl éther, dipropyl éther, diisopropyl éther) sur la formation d'une troisième phase. Pour le dipropyl éther, ils ont constaté qu'aucune troisième phase apparaît jusqu'à 40 °C lorsqu'il y a moins de 1 % d'isomère du DPE (propyl isopropyl éther) présent dans la phase organique alors qu'une démixtion se produit vers 28 °C en présence de 6 % de DPE. Il semblerait donc que l'augmentation de la teneur en DPE présentant un encombrement stérique au voisinage de la fonction éther est responsable de l'apparition d'une troisième phase. Ces auteurs ont également noté que la zone de démixtion est plus large avec le

dibutyl-éther comparé aux autres éthers (dibutyl éther, dipropyl éther, diisopropyl éther) puisqu'aucune troisième n'est observée à 25 ou 40 °C.

3.2.2. Extraction de H_3PO_4 par le TBP

L'extraction de H_3PO_4 par le TBP a été étudiée par divers auteurs.⁷²⁻⁷⁷. Le TBP est un agent solvant employé à l'échelle industrielle pour le traitement des combustibles nucléaires usés (Procédé PUREX)⁷⁸. Dans les milieux dilués (*i.e.* entre 0 et 6 mol/kg [environ 4,6 mol/L]), Ziat *et al.* ont conclu que les espèces $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{TBP}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ et $(\text{TBP})_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont formées lors de l'extraction de H_3PO_4 par le TBP pur⁷⁵. Dhoub-Sahnoun *et al.* ont étudié l'extraction de H_3PO_4 et de l'eau par le TBP dans une large gamme d'acidité (*i.e.* comprise entre 0 et 15,5 mol/L) et avec le TBP employé pur ou dilué dans le toluène⁷⁴. Ces auteurs ont conclu que la composition du complexe extrait pourrait être $(\text{TBP})_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{TBP}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ (les molécules d'eau dans la couche de solvation ne sont pas indiquées) selon la quantité de TBP présente dans la phase organique. Cependant, un rapport molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ de 4 a été atteint avec des phases aqueuses concentrées en acide phosphorique supérieure à 15 mol/L, ce qui peut s'expliquer par la formation d'agrégats (le TBP forme des agrégats dans les diluants apolaires⁷⁹⁻⁸¹).

De plus Dhoub-Sahnoun *et al.* ont repris l'étude de l'extraction de l'eau par le TBP pur et ont observé, en contradiction avec Higgins *et al.*⁷⁶, que le rapport molaire de $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ diminue de façon continue lorsque le rapport molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ augmente de 0 à 1. Ils en ont déduit que H_3PO_4 est extrait sous la forme d'une espèce anhydre qui entre en compétition avec l'extraction des molécules d'eau par le TBP. Toutefois, ils ont également observé que pour les acidités les plus importantes, le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ augmente lorsque le rapport molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ augmente de 1 à 4. Ils ont alors conclu que l'eau est probablement extraite sous la forme d'un complexe hydraté d'acide phosphorique.

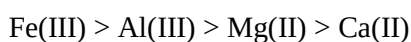
Compte-tenu de la viscosité du TBP, ce dernier est souvent employé dilué dans des alcanes comme le kérosène⁷⁷. Le TBP peut aussi jouer le rôle de modificateur de phase afin de prévenir ou d'éviter la formation d'une troisième phase. L'ajout de 10 % massique de TBP dans le DiPE (composition du solvant d'extraction Prayon) permet d'augmenter les rendements d'extraction de l'acide phosphorique et surtout d'éviter la formation d'une troisième phase. L'utilisation conjointe de DiPE et de TBP peut en effet conduire à des phénomènes de synergie comme l'ont suggéré Shlewit et Alibrahim¹²⁸.

3.2.3. Cétones

L'utilisation des cétones pures ou en mélanges synergiques pour la purification de l'acide phosphorique WPA a été étudiée par plusieurs auteurs^{14,50-58} et est également mentionnée dans divers

brevets⁵⁹⁻⁶⁴. Parmi toutes les cétones étudiées, la méthyl isobutyl cétone (MiBK) a été identifiée comme un solvant adapté à la purification de l'acide phosphorique. Elle est employée dans le procédé industriel Albright & Wilson. L'extraction de l'acide phosphorique par ce solvant n'est efficace que pour les phases aqueuses dont la concentration en acide phosphorique est supérieure à 50 % massique de H_3PO_4 , soit 6,6 mol/L. Cette concentration est inférieure à celle observée lorsqu'un éther pur est utilisé. Par exemple, l'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE pur début lors que la concentration en acide phosphorique atteint 10 mol/L.

La MiBK semble extraire plus efficacement l'acide phosphorique que le DiPE ou le DPE mais par contre moins efficacement que l'iso-amyl alcool⁵⁵. Par contre, la MiBK est davantage sélective vis-à-vis des impuretés métalliques. L'affinité de ce solvant pour les impuretés métalliques suit l'ordre ci-dessous :



Néanmoins, la MIBK n'est pas sélective vis-à-vis des impuretés anioniques. Les fluorures (F^-), par exemple, sont mieux extraits que l'acide phosphorique tant que la concentration en acide phosphorique dans la phase organique est inférieure à 28 % massique de H_3PO_4 (3,3 mol/L)⁵⁵. Ce même phénomène a été observé par Marcilla *et al.*⁸² lorsqu'ils ont évalué l'emploi de la 3-pentanone comme solvant pour la purification l'acide phosphorique. Yacu⁷¹ rapporte que l'emploi de MiBK pour extraire l'acide phosphorique à partir d'une phase aqueuse contenant plus de 72 % H_3PO_4 n'a pas été possible car le système est devenu totalement miscible.

Les cétones montrent une sélectivité meilleure que celle des alcools et l'emploi des cétones de faible poids moléculaire semble très intéressant pour avoir un bon rendement d'extraction et une faible viscosité de la phase organique même si celle-ci est chargée en acide. Dans cette thèse nous nous intéressons seulement aux molécules disponibles commercialement en quantité suffisante et ayant un prix similaire à celui du TBP. Nous avons donc sélectionné le DiBK dans la famille des cétones.

3.2.4. Alcools

L'utilisation des alcools pour la purification de l'acide phosphorique a été très étudiée dans la littérature. Milligan^{83,83,84} proposa en 1932 le premier procédé de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide en employant des alcools aliphatiques contenant jusqu'à 8 atomes de carbone dans leurs chaînes. Depuis, plusieurs articles se sont intéressés à l'extraction de l'acide phosphorique par le butanol^{39,44-46}, l'octanol³⁶⁻⁴⁰, le nonanol⁸⁵, l'isoamyl alcool^{13,41-43}, le 2-éthylhexanol⁸⁶, le décanol⁸⁷ et le 1-méthyl-2-butanol⁴⁴. L'emploi des alcools pour la purification de l'acide phosphorique a également fait objet d'un certain nombre de brevets⁸⁸⁻⁹⁰. Parmi les molécules étudiées,

celle présentant les meilleurs résultats en termes d'extraction de l'acide phosphorique a été l'isoamyl alcool.

Amin *et al.*³⁸ ont observé que les chaînes courtes augmentent le rendement d'extraction de l'acide phosphorique (butanol > hexanol > octanol) mais que le rendement de dés extraction suit l'ordre inverse (octanol > hexanol > butanol).

En étudiant l'effet de la présence des impuretés (Al, Fe, Mg, Ca) sur la purification de l'acide phosphorique pour une série de solvants, Yacu⁷¹ a conclu que le coefficient de distribution des impuretés décroît selon l'ordre suivant: *n*-amyl alcool > méthyl iso-butyl cétone > tri-*n*-butyl phosphate > di-iso-propyl éther. On observe que comparé à d'autres familles, les alcools sont les composés qui extraient le mieux l'acide phosphorique. Cependant, la sélectivité de ces molécules vis-à-vis de la plupart des impuretés présentes dans le jus de procédé est faible. Parmi les alcools disponibles en grand tonnage, notre intérêt s'est porté particulièrement vers le diisobutyl carbinol (DiBC) qui a été peu étudié pour la purification de l'acide phosphorique et qui possède des propriétés physiques compatibles avec les critères mentionnés au début de ce chapitre.

3.2.5. Sulfoxydes

Les sulfoxydes de formule générale $RR'S=O$ sont des composés potentiellement intéressants pour l'extraction liquide-liquide bien qu'ils ne sont pas aujourd'hui pas utilisés à l'échelle industrielle à cette fin⁹¹⁻⁹⁹.

Les propriétés d'extraction des sulfoxydes se situent entre celles des phosphates et des oxydes de phosphine¹²⁷. Les sulfoxydes aliphatiques sont préférés aux aromatiques eu égard à leur moindre basicité^{100 101}. Malheureusement des composés ayant une chaîne alkyle linéaire et ayant des structures chimiques symétriques ou asymétriques, ne peuvent pas être employés seuls en extraction par solvant parce qu'ils sont solides à température ambiante.

L'extraction de l'acide phosphorique par les sulfoxydes n'a été que peu étudiée. Dans la littérature ouverte, nous n'avons trouvé que deux brevets et un article se rapportant plus ou moins directement à cette question^{47,48 49}.

L'article de Toregozhina *et al.* porte sur l'efficacité de l'extraction de l'acide phosphorique par un sulfoxyde de pétrole utilisé seul ou en mélange avec d'autres extractants, dont le TBP (Tableau I-6).

EXTRACTANT	$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{AQ INIT}}$ (mol/L)	$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{ORG EQ}}$ (mol/L)
SULFOXYDE	4,31	0,17
	6,85	0,37
	9,38	0,64
TBP	4,23	0,46
	6,88	0,83
	9,00	1,19
SULFOXYDE+ TBP	2,69	0,47
	6,42	1,36
	8,46	2,04

Tableau I-6 : Extraction de H_3PO_4 par un sulfoxyde de pétrole, pur ou en mélange avec du TBP, (O/A initial = 1, T = 25 °C et concentration en extractant fixée à 1 mol/L)⁴⁸.

La composition du sulfoxyde de pétrole employé dans cette étude n'est pas précisée. De même, l'article ne donne aucune indication sur le diluant utilisé, la seule indication est que la concentration en extractant dans les phases organiques était fixée à 1 mol/L. L'examen du Tableau I-6 : montre que l'utilisation du TBP conduit à un rendement plus élevé que l'utilisation du sulfoxyde de pétrole employé seul. Bien qu'il n'y ait que peu de données, il semblerait que le mélange des deux extractants soit légèrement plus efficace que la somme des contributions de chacun. Par exemple, pour une concentration en acide dans la phase aqueuse initiale de l'ordre de 6,90 mol/L, la somme des contributions individuelles du TBP et du sulfoxyde donnerait une valeur de concentration d'acide phosphorique en phase organique de l'ordre de 1,20 mol/L tandis que pour une concentration initiale en phase aqueuse de 6,40 mol/L, et pourtant inférieure à la précédente, la valeur expérimentale est déjà de 1,36 mol/L pour le mélange sulfoxyde + TBP.

En ce qui concerne les brevets nous n'avons pas réussi, à ce jour, à accéder au brevet USSR 492,481 qui décrit la purification de l'acide phosphorique à l'aide d'un mélange de TBP et de sulfoxyde de pétrole. Ce brevet est cité dans le brevet EP 0176613 A1⁴⁹ et ce dernier évoque des pertes importantes de solvant lors de l'extraction.

Le brevet US 3,438,746⁹² décrit l'utilisation du DBSO pour la purification de l'acide phosphorique à partir de solutions d'attaque chlorhydrique (mélange $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$) ou sulfurique (mélange $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Les conditions d'extraction, notamment l'emploi d'un diluant, ne sont pas précisées, on sait néanmoins que le rapport des volumes des phases initial était fixé à O/A = 2 et qu'il y avait trois étages d'extraction. La réextraction était effectuée par de l'eau de façon à obtenir un produit dont les caractéristiques sont données dans le Tableau I-7.

Composant	Acide de départ	Acide purifié
	% massique	% massique
H ₃ PO ₄	44	55
CaO	0,17	Traces
F	1,40	Traces
SO ₃ ⁻²	3,25	0,17
Fe ₂ O ₃	1,30	Traces
Al ₂ O ₃	1,50	0,04

Tableau I-7 : Purification de H₃PO₄ (voie sulfurique) par extraction/désextraction à l'aide du DBSO utilisé comme extractant¹⁰².

L'étude portant sur la voie chlorhydrique est plus détaillée et donne quelques indications sur l'affinité et la sélectivité du DBSO vis-à-vis de l'acide phosphorique. La composition de l'acide employé dans cette partie de l'étude diffère de celle de l'acide Prayon, notamment par une teneur en H₃PO₄ plus faible (Tableau I-8).

Caractérisation de la solution de départ	
	% massique
HCl	4,42
H ₃ PO ₄	11,80
CaCl ₂	24,70
F ⁻ (toutes formes combinées)	0,80
Fe ₂ O ₃	0,045
SO ₃ ⁻²	0,055
Al ₂ O ₃	0,036
MgO	0,11

Tableau I-8 : Composition en % massique de l'acide de départ obtenu par attaque chlorhydrique du phosphate d'origine marocaine employé pour les tests d'extraction¹⁰².

Les propriétés extractives du DBSO vis-à-vis de H₃PO₄ et de quelques impuretés sont comparées à celles de l'IA (Isoamyl alcool) et du TBP (Tableau I-9).

Solvant	IA	TBP	DBSO
$K_{H_3PO_4}$	0,85	1,44	3,74
K_{CaCl_2}	0,04	0,07	0,09
K_{HCl}	11,2	0,76	
K_F (toutes formes combinées)	0,09	0,37	0,04
K_{MgO}	0,56	0,46	0,39
$K_{Fe_2O_3}$	0,05	0,0	0,0
$K_{Al_2O_3}$	0,47	0,13	0,21

Tableau I-9 : Coefficients de distribution de H_3PO_4 et de différentes impuretés entre la phase d'alimentation du Tableau I-8 et différents solvants.

L'examen du Tableau I-9 suggère que le DBSO est un très bon candidat au remplacement du TBP dans le procédé couramment utilisé à Prayon, et cela tant en termes de rendement d'extraction que de sélectivité. Néanmoins, ces résultats sont un peu surprenants (Sulfoxyde > TBP) quand on les compare à ceux rapportés dans le Tableau I-6 (Sulfoxyde < TBP). Cependant, nous ne disposons pas de tous les éléments pour réaliser une comparaison poussée.

Les paragraphes précédents ont mis en évidence la pertinence de l'emploi des sulfoxydes dans l'extraction de l'acide phosphorique. Diverses études montrent que les sulfoxydes permettent l'extraction de divers métaux en milieu acide nitrique^{98 103}. À ce propos, on notera avec intérêt que les ions phosphate peuvent jouer le rôle d'agent masquant vis-à-vis de certains éléments, comme le Zr(IV) lors de son extraction par le DBSO dilué dans le xylène. Par ailleurs, outre cet effet de milieu, il est probable que la co-extraction parasite des impuretés métalliques peut être réduite en jouant sur la structure des groupes hydrophobes R et R' des molécules de sulfoxydes¹⁰⁴.

3.2.6. Amides

La purification de l'acide phosphorique par des amides a été citée dans certains brevets¹⁰⁵. Beaucoup d'études rapportent la possibilité de remplacer le TBP par des monoamides dans le traitement hydrométallurgique des combustibles nucléaires usés^{106,107}. En particulier, le *N,N*-di-(éthyl-2-hexyl)isobutyramide (DEHIBA) a été identifié comme un extractant alternatif au TBP dans le procédé GANEX¹⁰⁸.

Le brevet US 3 375 068¹⁰⁹ de Albright & Wilson rapporte l'utilisation à l'échelle du laboratoire du *N,N*-diméthylcaprylamide-capramide (DMCA, Figure I-8) pour purifier l'acide phosphorique, mais en mélange avec l'isoamyl alcool (20 % de DMCA – 80 % de Isoamyl alcool).

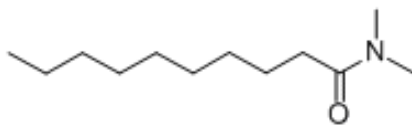


Figure I-8 : Structure chimique du *N,N*-diméthylcaprylamide (DMCA)

Dans ce brevet, il est précisé que le coefficient de distribution obtenu pour l'acide phosphorique initialement 13,8 % en H_3PO_4 était supérieur à 1 (cependant aucune valeur précise n'a été mentionnée) et que le rendement d'extraction de l'acide phosphorique était de l'ordre de 96-98 %.

Bien que le procédé breveté décrit n'ait été testé que sur un jus obtenu par lixiviation à l'acide chlorhydrique et non à l'acide sulfurique comme dans le procédé Prayon (les performances d'extraction dépendent fortement des espèces présentes dans le jus de lixiviation et donc de l'acide utilisé pour lixivier la roche), il paraît intéressant d'évaluer la performance des amides pour purifier le WPA traité par Prayon. Ainsi, le DEDA (diéthyl dodécanamide) sera étudié au cours de ces travaux de thèse car il répond à tous les critères définis dans le cahier des charges fixant les propriétés des solvants d'extraction.

3.2.7. Acétates

Les acétates font référence aux esters d'acide acétique et ont pour formule générale $\text{CH}_3\text{COO-R}$. Certaines de ces molécules ont été étudiées pour la purification de l'acide phosphorique. Le brevet US 3 388 967 ¹¹⁰ a notamment étudié les propriétés d'extraction de l'acétate de propyle, de l'acétate de butyle et de l'acétate d'amyne purs ou en mélange (mélange commercial « acétate 234 » composé de 10 % d'acétate d'éthyle, 10 % d'acétate de propyle et 80 % d'acétate de butyle). Le rendement d'extraction de l'acide phosphorique diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle R alors que l'effet inverse est observé pour l'extraction des impuretés. Ainsi l'acétate d'hexyle conduit à de faibles valeurs de rendement d'extraction et l'acétate d'éthyle ne s'est pas montré suffisamment sélectif (forte extraction des impuretés). De plus, les acétates ont une tendance à s'hydrolyser dans les systèmes $\text{H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ -Acétate, ce qui les rend peu attractifs comme solvants du point de vue économique⁷¹.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons néanmoins choisi d'évaluer les propriétés d'extraction de l'acétate d'octyle, de l'acétate de butyle et de l'acétate d'isoamyne dans les conditions opératoires du procédé Prayon.

3.2.8. Amines

Les amines et les sels d'ammonium de masse moléculaire élevée ont été étudiés pour l'extraction d'acides minéraux (principalement l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique^{17,111,112}), d'acides organiques (l'acide citrique, l'acide lactique¹¹³), ainsi que de complexes métalliques anioniques. Par exemple, la TEHA¹¹⁴⁻¹¹⁷ (tri-éthyl-hexylamine) et l'Alamine 336¹¹⁸⁻¹²⁴ (mélanges d'amines tertiaires à longues chaînes en C8-C10) ont déjà été testées pour la récupération des acides minéraux contenus dans des rejets industriels.

Un des inconvénients majeurs lié à l'utilisation des amines en extraction liquide-liquide est la formation d'une troisième phase. Celle-ci peut être évitée en ajoutant un modificateur de phase qui est généralement un alcool à longues chaînes alkyle. Le coefficient d'extraction dépend de la nature et de la structure de l'amine. La présence de ramifications dans les amines secondaires conduit à des propriétés d'extraction voisines de celles des amines tertiaires.¹¹¹

Eu égard à leur caractère basique assez fort, les amines sont capables d'extraire l'acide phosphorique même à des concentrations faibles. Nous allons donc évaluer dans la suite de ce travail le comportement de deux amines : la tris(2-éthylhexyl) amine (TEHA) et la trioctyl amine (TOA)[§].

3.2.9. Mélanges d'extractants

L'utilisation de mélanges de composés dans la formulation d'un solvant d'extraction peut être justifiée par la nécessité d'améliorer les propriétés physiques des solvants, d'éviter la formation d'une troisième phase ou bien d'exalter les propriétés d'extraction (accroître le rendement d'extraction de l'acide phosphorique et la sélectivité vis-à-vis des espèces métalliques) en mettant à profit les phénomènes synergiques ou antagonistes.

Un mélange d'extractants est considéré comme un système synergique vis-à-vis d'un soluté si le terme ΔD défini dans l'équation (I.18) est positif.

$$D_{(A+B)} = D_A + D_B + \Delta D \quad (I.18)$$

- $D_{(A+B)}$: coefficient de distribution du soluté entre le mélange d'extractants A+B et la phase aqueuse dans des conditions fixées.
- D_A : Coefficient de distribution en soluté entre la phase organique constituée de l'extractant A et la phase aqueuse, dans les mêmes conditions.

[§] Au cours des différents essais en vue des bons résultats obtenus la TOA a été remplacée par les équivalents commerciaux suivants : Alamine 336 (ici noté A336) et Fentamine T0810 (ici noté ATS).

- D_B : Coefficient de distribution en soluté entre la phase organique constituée de l'extractant B et la phase aqueuse dans les mêmes conditions.

Hannachi *et al.*⁵⁰ ont testé la purification de l'acide phosphorique en employant des mélanges de TBP-MIBK. Ils ont remarqué que le rendement d'extraction de l'acide phosphorique pour le mélange 45 % TBP-55 % MIBK est meilleur (25 % d'extraction d' H_3PO_4) que celui obtenu avec le TBP seul (22 % d'extraction d' H_3PO_4) mais moins bien que lorsque le MIBK est employé seul (29 % d'extraction d' H_3PO_4). Cependant les différences observées ne sont pas suffisantes pour considérer une amélioration du rendement d'extraction significative pour un procédé industriel.

Abdulbake and Shino¹²⁵ ont étudié l'effet synergique de mélanges à base d'alcools et de TBP (Tableau I-10). On observe que les meilleurs résultats de rendement d'extraction de l'acide phosphorique ont été obtenus avec l'emploi des alcools linéaires à longue chaîne (pentanol, hexanol et heptanol).

	20 % volumique TBP	40 % volumique TBP	60 % volumique TBP	80 % volumique TBP
Kérosène	8 %	27 %	39 %	54 %
Isoamyl alcool	31 %	47 %	54 %	68 %
Pentanol	45 %	53 %	58 %	68 %
Hexanol	48 %	55 %	59 %	68 %
Heptanol	52 %	59 %	61 %	63 %

Tableau I-10 : Rendements d'extraction de l'acide phosphorique (exprimés en % massique de P_2O_5 **) par des mélanges de TBP dont la concentration varie entre 20 et 80 % volumique dans le kérosène, l'isoamyl alcool, le pentanol, l'hexanol et l'heptanol¹²⁵.

De même, Ye *et al.*¹²⁶ ont étudié l'emploi de mélanges de TBP et de *n*-octanol pour l'extraction d'acide phosphorique. Un optimum a été obtenu pour le mélange contenant 20 % de TBP et 80 % d'octanol.

** Les équivalences entre % massique en P_2O_5 , % massique en H_3PO_4 et mol/L peuvent être trouvées dans l'annexe 1.

3. Conclusion

L'objectif de cette thèse est de développer un nouveau solvant d'extraction dont les performances de purification de l'acide phosphorique sont au moins équivalentes à celles du système TBP/DiPE utilisé dans le procédé Prayon. Suite à l'étude bibliographique réalisée sur les systèmes d'extraction, nous avons choisi de nous focaliser dans le chapitre 2 sur les molécules rapportées dans le Tableau ci-dessous :

EXTRACTANTS			
Abréviation	Nom	Type d'extraction	CAS ou réf. produit
TBP	Tributyl Phosphate	Solvatant	123-73-8
DiBC	Diisobutyl carbinol	Solvatant	108-82-7
M948H	Mextral 948H (aldoxime)	Échangeur anionique/Solvatant	
C272	Cyanex 272 (acide phosphinique dialkyle)	Échangeur cationique/Solvatant	
C923	Cyanex 923 (oxyde de phosphine)	Solvatant	
C301	Cyanex 301 (acide dithiophosphinique de dialkyle)	Échangeur cationique/Solvatant	
Octanal	Octanal	Solvatant	124-13-0
DEDA	Diéthyl dodécanamide	Solvatant	3352-87-2
DBSO	Dibutylsulfoxyde	Solvatant	2168-93-6
DiBK	Diisobutyl cétone	Solvatant	108-83-8
Acétate	Octyl acétate	Solvatant	112-14-1
TEHA	Tris(2-éthylhexyl) amine	Échangeur anionique	1860-26-0
TOA	Triocetyl amine	Échangeur anionique	1116-76-3
DiPE	Diisopropyl éther	Solvatant	108-20-3
IE	Isoamyl éther	Solvatant	544-01-4
DBE	Di- <i>n</i> -butyl éther	Solvatant	142-96-1
BA	Butyl acétate	Solvatant	123-86-4
IA	Isoamyl acétate	Solvatant	123-92-2
CH	Cyclohexane	Solvatant	110-82-7
	Kérosène	Solvatant	8008-20-6

Tableau I-11 : Molécules retenues pour la suite de l'étude. Les abréviations introduites seront reprises dans la suite du manuscrit.

4. Bibliographie chapitre I

1. Les phosphates et l'acide phosphorique dans notre quotidien.[Brochure] Engis, Belgique : Prayon (2009).http://www.prayon.com/media/pdf/tech/PRAYONbrochure_tech_fr2009.pdf (Consulté le 20/03/2017).
2. Jasinski S.M. Phosphate Rock. *Mineral Commodity Summaries* **703**, 648-7711 (2016)
3. Corazza, C., Tironi, S. L'UE recense 20 matières premières critiques : un réel défi attend l'industrie européenne. [Communiqué de presse]. (2014). http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-599_fr.htm (Consulté le 20/03/2017)
4. d'Armagnac, B. Des experts redoutent une pénurie de phosphates d'ici à la fin du siècle. Le Monde. (2010). http://www.lemonde.fr/planete/article/2010/01/11/des-experts-redoutent-une-penurie-de-phosphates-d-ici-a-la-fin-du-siecle_1290058_3244.html (Consulté le 20/03/2017).
5. Mew, M. C. Phosphate rock costs, prices and resources interaction. *Sci. Total Environ.* **542**, Part B, 1008–1012 (2016).
6. Gilmour, R. Phosphoric acid: purification, uses, technology, and Economics. **1**, Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL (2014).
7. Abouzeid, A.-Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. *Int. J. Miner. Process.* **85**, 59–84 (2008).
8. Riddler, M. de, Polchar, J., Lingemann, S. & Sijbren de J. Risk and opportunities in the global phosphate rock market. Robust strategies in times of uncertainty. [Rapport] The Hague Centre for Strategic Studies. The Netherlands.(2012)
http://www.phosphorusplatform.eu/images/download/HCSS_17_12_12_Phosphate.pdf (Consulté le 20/03/2017)
9. Pereira, F. 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.[Thèse] École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Saint Etienne. (2003).
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00802984/document> (Consulté le 20/03/2017).
10. Lottermoser, B. Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts.**2**, Springer Science & Business Media. Cairns, Queensland (2007).
11. van Nieuwenhuysse, A. E. Production of phosphoric acid. [Rapport]**4**, European Fertilizer Manufacturers' Association. Brussels (2000).
http://www.fertilizerseurope.com/fileadmin/user_upload/publications/technical_publications/guide_tecnical_documentation/EFMABATPHO.pdf (Consulté le 20/03/2017).
12. Rodrigues, S. A. Avaliação de diferentes misturas de extratantes comerciais aplicadas à purificação de ácido fosfórico industrial. [Thèse] Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.(2011). <http://www.ppgem.eng.ufmg.br/defesas/1396M.PDF> (Consulté le 20/03/2017).
13. Awwad, N.S., El-Nadi, Y.A. & Hamed, M.M. Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **74**, 69–74 (2013).
14. Kijkowska, R., Pawlowska-Kozinska, D., Kowalski, Z., Jodko, M. & Wzorek, Z. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals. *Sep. Purif. Technol.* **28**, 197–205 (2002).
15. Monser, L., Ben Amor, M. & Ksibi, M. Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **38**, 267–271 (1999).
16. Daifullah, A.A. ., Awwad, N. & El-Reefy, S. Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **43**, 193–201 (2004).
17. Agers, D.W., House, J.E., Drobnick, J.L. & Lewis, C.J. The purification of inorganic acids by the amine liquid ion exchange process. *Unit Process Hydrometall.* 515–529 (1963).
18. González, M. P., Navarro, R., Saucedo, I., Avila, M., Revilla, J. & Bouchard, Ch. Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination* **147**, 315–320 (2002).

19. Diallo, H., Rabiller-Baudry, M., Khaless, K. & Chaufer, B. On the electrostatic interactions in the transfer mechanisms of iron during nanofiltration in high concentrated phosphoric acid. *J. Membr. Sci.* **427**, 37–47 (2013).
20. Guastalli, A. R., Labanda, J. & Llorens, J. Separation of phosphoric acid from an industrial rinsing water by means of nanofiltration. *Desalination* **243**, 218–228 (2009).
21. Niewersch, C., Meier, K., Wintgens, T. & Melin, T. Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid. *Desalination* **250**, 1021–1024 (2010).
22. Navarro, R., González, M. P., Saucedo, I., Avila, M., Pradanos P., Martinez F., Martin A. & Hernandez A. Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane. *J. Membr. Sci.* **307**, 136–148 (2008).
23. Ennaassia, E., El Kacemi, K., Kossir, A. & Cote, G. Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S. *Hydrometallurgy* **64**, 101–109 (2002).
24. Shlewit, H. Treatment of phosphate rocks with hydrochloric acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **287**, 49–54 (2011).
25. Fathi Habashi, Farouk T. Awadalla & Xin-Bao Yao. The hydrochloric acid route for phosphate rock. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **38**, 115–126 (1986).
26. Pereira, F., Bilal, E.. Phosphoric acid extraction and rare earth recovery from apatites of the Brazilian phosphatic ores. *Romanian J. Miner. Depos.* **85**, 49–52 (2012).
27. Mizrahi, J. *Developing An Industrial Chemical Process: An Integrated Approach*. CRC Press, Boca Raton, FL (2002).
28. Takhim, M. Procédé de production d'acide phosphorique et/ou d'un sel de celui-ci et produits ainsi obtenus. (2004).
29. Alexander D. Mair. Thermal treatment of phosphate rock. 6. US. Patent No. 4,702,896 (1987).
30. Alexander D. Mair. Method to improve acidulation quality of North Carolina phosphate rock. 8 US. Patent No. 4,557,909 (1985).
31. H. P. Freeman, J.H. Caro & Heinly, N. Fertilizer materials, effect of calcination on character of phosphate rock. *J. Agric. Food Chem.* **12**, 479–486 (1964).
32. Seaton, W. & Geankoplis, C. Theory of solvent extraction of phosphoric and hydrochloric acids. *Aiche J.* **5**, 379–384 (1959).
33. Gérard Cote. Extraction liquide-liquide - Présentation générale. *Tech. Ing.* (1998).
34. Gerard Cote. Extraction liquide-liquide - Définition du procédé – Réactifs industriels. *Tech. Ing.* (2016).
35. Gerard Cote. Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés. *Tech. Ing.* (1998).
36. Osseo-Asare, K. Volume changes and distribution of HCl and H₂O in the tri-n-butyl phosphate-H₂O-HCl liquid-liquid system: A reversed micellar phenomenological model. *Colloids Surf.* **50**, 373–392 (1990).
37. Gilani, H.G., Gilani, A.G., Shekarsaraee, S. & Uslu, H. Liquid phase equilibria of the system (water plus phosphoric acid+1-octanol) at T=(298.2, 308.2, and 318.2)K. *Fluid Phase Equilibria* **316**, 109–116 (2012).
38. Amin, M.I., Ali, M.M., Kamal, H.M., Youssef, A.M. & Akl, M.A. Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols. *Hydrometallurgy* **105**, 115–119 (2010).
39. Magda, A.A., Abdul Fatah, M.Y., Mohsen, M.A. & Mostafa, I.A. Liquid-liquid extraction technique for purification of Egyptian wet process phosphoric acid. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **54**, 57 (2010).
40. Khorfan, S., Shino, O. & Wahoud, A. Extraction of H₃PO₄ from wet phosphoric acid by nC₄-nC₇ alcohols. *Chem. Eng.* **45**, 139–148 (2003).
41. Chen, H., Sun, Z., Song, X. & Yu, J. Efficient extraction of phosphoric acid with a trialkyl amine-based solvent mixture. *J. Chem. Eng. Data* **61**, 438–443 (2015).
42. Ruiz, F., Marcilla, A., Ancheta, A.M. & Caro, J.A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with isoamyl alcohol. Part I. liquid-liquid equilibrium of the water-phosphoric acid-isoamyl alcohol at 25 °C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **3**, 331–343 (1985).

43. Ruiz, F., Marcilla, A., Ancheta, M. & Caro, J. A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with isoamyl alcohol. Part II. study of the impurities distribution. *Solvent Extr. Ion Exch.* **3**, 345–355 (1985).
44. Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., Aghajani, Z., Abbasnejad, S. & Shekarsaraee, S. (Liquid+liquid) equilibria in ternary aqueous mixtures of phosphoric acid with organic solvents at T=298.2K. *J. Chem. Thermodyn.* **42**, 695–699 (2010).
45. Ghannadzadeh, H. & Ghannadzadeh, K. in *Computational Methods in Applied Science and Engineering*.ed. Haghi, A. K. Nova Science Publishers, Inc, Hauppauge, 95–105 (2010).
46. Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A. & Bahrpaima, K. Liquid phase equilibria of (water plus phosphoric acid+1-butanol or butyl acetate) ternary systems at T=308.2 K. *J. Chem. Thermodyn.* **40**, 1666–1670 (2008).
47. Amanrich, R., Cousserans, G.Extraction of wet process phosphoric acid using organic sulfoxides. US. Patent No. 3,438,746 (1966)
48. Toregozhina Z.R., M.R. Tanasheva & B.A. Beremzhanov. The influence of diluents on orthophosphoric acid extraction by petroleum sulfoxides. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **26**, 1419–1422 (1981).
49. Yuanfu, S.C.E.R.C. & Yuming, J.C.E.R.C. A process for producing phosphoric acid and/or phosphates from wet-process phosphoric acid and an extractant used therein. European Patent No. 0,176,613 (1986).
50. Hannachi, A., Habaili, D., Chtara, C. & Ratel, A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Sep. Purif. Technol.* **55**, 212–216 (2007).
51. Feki, M., Stambouli, M., Pareau, D. & Ayedi, H.F. Study of the multicomponent system wet process phosphoric acid–methyl isobutyl ketone at 40° C phase equilibria and extraction performances. *Chem. Eng. J.* **88**, 71–80 (2002).
52. Feki, M. & Ayedi, H.F. Establishing models for wet process phosphoric acid purification with methyl isobutyl ketone. *Can. J. Chem. Eng.* **78**, 540–546 (2000).
53. Feki, M., Fourati, M., Chaabouni, M.M. & Ayedi, H.F. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25°C and 40°C of the system water-phosphoric acid-methylisobutylketone. *Can. J. Chem. Eng.* **72**, 939–944 (1994).
54. Gilani, H.G., Gilani, A.G. & Shekarsaraee, S. Experimental study of phase equilibria in aqueous mixtures of phosphoric acid with isoamyl acetate and methyl isoamyl ketone at T = (298.2, 308.2, and 318.2)K. *Fluid Phase Equilibria* **337**, 32–38 (2013).
55. Feki, M. & Ayedi, H.F. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with methyl isobutyl ketone: systematic study of impurity distribution. *Sep. Sci. Technol.* **33**, 2609–2622 (1998).
56. Huang, T.-H. Making strong phosphoric acid by a modified wet-process using solvent extraction. *Ind. Eng. Chem.* **53**, 31–32 (1961).
57. Marcilla, A., Ruiz, F. & Martinezpons, D. Liquid-liquid equilibrium of the water-phosphoric acid-3-pentanone system at 25 °C - a comparative-study of the extraction power of different solvents. *Solvent Extr. Ion Exch.* **11**, 469–485 (1993).
58. Williams, T.A. Purification of wet process phosphoric acid using methyl-iso-butyl ketone. US. Patent No. 3,912,803 (1975).
59. Frank M.C. & Thomas A.W. Purification of phosphoric acid. 5, US. Patent No. 3,912,803 (1975).
60. Iosef, A., Menachem, B., Oren, J. & Kellerman, D.. Process for the manufacture of purified phosphoric acid. 6, US. Patent No. 4,585,636 (1986).
61. Abraham, B. & Blumberg Ruth. Process for the preparation of phosphoric acid. 3, US. Patent No. 2,880,063 (1957).
62. Abraham, B., & Blumberg, R. Cleaning phosphoric acid including recovery from the organic solvent by heating to stratify into an acid layer and an organic layer. 4, US. Patent No 3,556,739 (1968).
63. Keller C.H. Process of producing phosphoric acid.5, US. Patent No. 1,981,145 (1934).
64. Walters H.K., Kim, Y.K., Hatfield, J.D. Partial purification of wet-process phosphoric acid with acetone and ammonia.US Patent No 4,152,402 (1979).

65. Harrison, C. H. & Roquero, P. Liquid-liquid equilibria of the system water/phosphoric acid/diisopropyl ether at (273.15, 283.15, and 293.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **49**, 218–220 (2004).
66. Ruiz, F., Marcilla, A., Ancheta, A. & Rico, C. Liquid-liquid equilibrium of the system water-phosphoric acid-di-*n*-propyl ether at 25 °C and 40 °C - Influence of the isomer propylisopropyl ether on the appearance of 3 liquid-phases at equilibrium. *Solvent Extr. Ion Exch.* **4**, 771–787 (1986).
67. Ruiz, F., Marcilla, A., Ancheta, A. & Rico, C. Liquid-liquid equilibrium of the 3 liquid-phases at equilibrium system water-phosphoric acid-di-isopropyl ether at 25 °C and 40 °C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **4**, 789–802 (1986).
68. Marcilla, A., Ruiz, F., Campus, J. & Asensio, M. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with dibutyl ether. Part. I. liquid-liquid equilibrium of the system water-phosphoric acid-dibutyl ether at 25 °C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **7**, 201–210 (1989).
69. Ruiz, F., Marcilla, A. & Ana M., Ancheta. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with propyl ethers. *Solvent Extr. Ion Exch.* **5**, 1141–1150 (1987).
70. Yang, H., Zhao, Z., Zeng, D. & Yin, R. Isopiestic measurements of water activity for the H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O system at 298.15 K. *J. Solut. Chem.* **45**, 1580–1587 (2016).
71. Waleed Anwar Yacu. Purification of phosphoric acid by solvent extraction. [Thèse] University of Aston, Birgmingham. (1977) http://publications.aston.ac.uk/10090/1/Yacu1977_845408.pdf (Consulté le 20/03/2017).
72. Alibrahim, M. Extraction of phosphoric acid from various aqueous solutions using tributyl phosphate (TBP). *Period. Polytech. Chem. Eng.* **51**, 39–42 (2007).
73. Ziat, K., Messnaoui, B., Bounahmidi, T., de la Guardia, M. & Garrigues, S. Liquid-liquid equilibria in the system H₃PO₄–KCl–H₂O–tri-*n*-butyl phosphate: experiments and modelling. *Fluid Phase Equilibria* **224**, 39–46 (2004).
74. Dhoub-Sahnoun, R., Feki, M. & Ayedi, H. F. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water plus phosphoric acid plus tributyl phosphate at 298.15 K and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **47**, 861–866 (2002).
75. Ziat, K., Mesnaoui, B., Bounahmidi, T., Boussen, R., de la Guardia, M., Garrigues, S. Modelling of the ternary system H₃PO₄/H₂O/TBP. *Fluid Phase Equilibria* **201**, 259–267 (2002).
76. Higgins, C. E. & Baldwin, W. H. Interactions between tributyl phosphate, phosphoric acid and water. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 415–427 (1962).
77. Shlewit, H. & Khorfan, S. A. Purification of H₃PO₄ by solvent extraction with TBP/kerosene. *Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn.* **9**, 59–68 (2002).
78. Irish, E. R. & Reas, W.H. *The Purex Process - A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium*. [Rapport] General Electric, Richland, WA. (1957) <https://www.ipen.br/biblioteca/rel/R9904.pdf> (Consulté le 20/03/2017).
79. Xun, F., Jinhui, S., Yan, Z. & Zhengshui, H. Study of the three-phase extraction system of TBP-kerosene-H₃PO₄-H₂O. *Solvent Extr. Ion Exch.* **20**, 241–250 (2002).
80. Antonio, M. R., Chiarizia, R. & Jaffrennou, F. Third-phase formation in the extraction of phosphotungstic acid by TBP in *n*-octane. *Sep. Sci. Technol.* **45**, 1689–1698 (2010).
81. Motokawa, R., Suzuki, S., Ogawa, H., Antonio, M. R. & Yaita, T. Microscopic structures of tri-*n*-butyl phosphate/*n*-octane mixtures by X-ray and neutron scattering in a wide *q* range. *J. Phys. Chem. B* **116**, 1319–1327 (2012).
82. Marcilla, A., Ruiz, F. & Martinez-Pons, D. Purification of wet process phosphoric acid by extraction with 3-pentanone. Study of impurities distribution. Comments on the purification behavior of different solvents. *Solvent Extr. Ion Exch.* **11**, 455–467 (1993).
83. Milligan, C.H. & Simon, K. Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion products thereof. 3, US Patent No. 1,857,470 (1932).
84. Charles H. Milligan. Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion product thereof. 3, US Patent No. 1,929,441 (1933).
85. Shekarsaraee, S. Phase equilibria of the ternary system water + phosphoric acid + 1-nonanol at different temperatures. *Phys. Chem. Res.* **4**, 507–518 (2016).

86. Gómez-Siurana, A., Ruiz-Beviá, F., Fernández-Sempere, J. & Torregrosa-Fuerte, E. Purification of phosphoric acid by extraction with 2-ethyl-1-hexanol: equilibrium data and mass transfer coefficients. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 892–897 (2001).
87. Gilani, H.G., Gilani, A.G, Shekarsaraee S.. Solubility and tie line data of the water–phosphoric acid–solvents at T = 303.2, 313.2, and 323.2 K: An experimental and correlational study. *Thermochim. Acta* **558**, 36–45 (2013).
88. Beltz, K., Frankenfeld, K., Goltzmann, M. Process for the extractive purification of phosphoric acid containing cationic impurities. US. Patent No. 4,018,869 (1977).
89. Baniel, A.M., Ruth, B., Alon, A. Process for preparation of substantially pure phosphoric acid. US. Patent No. 3,338,674 (1967).
90. Hiraga, Y. & Watanabe, O. Solvent extraction method of phosphoric acid. 8, US. Patent No. 4,377,562 (1983).
91. Chaohong, S., Borong, B., Yizhi, B., Gaodong, W., Ju, Q., Zhengbei, C. Extraction of U(VI), Th(IV) and some fission products from nitric acid medium by sulfoxides and effect of γ -irradiation on the extraction. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **178**, 91–98 (1994).
92. Amanrich, R. & Cousserans, G. Extraction of wet process phosphoric acid using organic sulfoxides. 3, US. Patent No. 3,438,746 (1969).
93. S. R. Mohanty, A.S.R. Solvent extraction of thorium from hydrochloric acid solutions by sulfoxides and their mixtures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1977–1982 (1975).
94. Yu, S.N., Fan, Z.P., Ma, L., Yang, Y.Z. & Bao, B.R. The solvent extraction of $\text{UO}_2(2+)$ and $\text{Th}(4+)$ with petroleum sulfoxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **232**, 249–251 (1998).
95. Chaieb, M. & Laurence, G. Liquid-liquid extraction of mineral acids by aliphatic sulfoxides - extraction mechanism. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1223- (1972).
96. Gupta, C. K. & Suri, A. K. *Extractive Metallurgy of Niobium*. CRC Press, Boca Raton, FL (1993).
97. Khan, M. H., Hasany, S.M., Khan, M. A. & Akbar A. Extractive separation of zirconium from nitric acid solution with dibutyl sulfoxide in xylene. *Radiochim. Acta* **65**, 239–243 (1994).
98. Preston, J. S. & du Preez, A. C. The influence of extractant structure on the solvent extraction of uranium(VI) and thorium(IV) from nitrate media by dialkyl sulphoxides. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **69**, 86–92 (1997).
99. Pan, L. & Zhang, Z. Solvent extraction and separation of palladium(II) and platinum(IV) from hydrochloric acid medium with dibutyl sulfoxide. *Miner. Eng.* **22**, 1271–1276 (2009).
100. Vlácil, F. & Adamcová, E. Extraction of nitric, hydrochloric, and perchloric acids with dibenzyl sulfoxide solution in toluene or tetrachloromethane. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **43**, 1606–1613 (1978).
101. Kislik, V.S. *Solvent Extraction: classical and novel approaches*. Elsevier, Langford Lane, Kidlington (2011).
102. Amanrich, R. & Cousserans, G. Extraction of wet process phosphoric acid using organic sulfoxides. US. Patent No. 3,438,746 (1969).
103. Marcus, Y., Marinski J.A. & Sen Gupta, A.K. *Ion exchange and solvent extraction: a series of advances*. CRC Press, **17**, New York (2004).
104. Kolarik, Z. in *Ion exchange and solvent extraction*. CRC Press. **17**, chapter 4, 165-241 (2004). doi:10.1201/9780203027301.ch4
105. Baniel, A. M. & Ruth, B. Process for the recovery of phosphoric acid from aqueous reaction mixtures produced by the decomposition of tricalcium phosphate with hydrochloric acid. 4, US. Patent No. 3,304,157 (1967).
106. Pathak, P. N. N-Dialkyl amides as extractants for spent fuel reprocessing: an overview. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **300**, 7–15 (2014).
107. Taylor, R. *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*. Elsevier, Langford Lane, Kidlington (2015).
108. Geoffroy Ferrou. Spéciation moléculaire et supramoléculaire des systèmes extractants à base de monoamides. [Thèse] Université Pierre et Marie Curie, Paris. Repéré à : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00833286/document>. (2012).
109. Frohlich, G. J., Segar, T. W. & Sin, G. T. Phosphoric acid extraction. US Patent No. 3,375,068 (1968).

110. Mallaradhy, R. J. Phosphoric acid purification. 8, US Patent No. 3,388,967 (1968).
111. Moore, F.L. *Liquid-liquid extraction with high molecular weight amines*. [Rapport] 92, National Academia of Sciences, Oak Ridge, TN .(1960)
https://books.google.ru/books?id=JJMrAAAAYAAJ&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_g_e_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false(Consulté le 20/03/2017).
112. Agrawal, A., Kumari, S. & Sahu, K.K. Liquid–liquid extraction of sulphuric acid from zinc bleed stream. *Hydrometallurgy* **92**, 42–47 (2008).
113. Eyal, A. & Canari, R. Ph-dependence of carboxylic and mineral acid-extraction by amine-based extractants - effects of Pk(a), amine basicity, and diluent properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 1789–1798 (1995).
114. Haghshenas, D.F., Darvishi, D., Rafieipour, H., Alamdari, E.K. & Salardini, A.A. A comparison between TEHA and Cyanex 923 on the separation and the recovery of sulfuric acid from aqueous solutions. *Hydrometallurgy* **97**, 173–179 (2009).
115. Eyal, A., Hazan, B. & Bloch, R. Recovery and concentration of strong mineral acids from dilute-solutions through LIX .2. Reversible extraction with branched-chain amines. *Solvent Extr. Ion Exch.* **9**, 211–222 (1991).
116. Stevens, G.W. & Gottlieb, K. *The recovery of sulphuric acid from copper tankhouse electrolyte bleeds - A case study on the development of solvent extraction processes*. Australasian Inst Mining & Metallurgy, Minprex 2000: international congress on mineral processing and extractive metallurgy **5**, 57-64(2000).
117. Agrawal, A., Mishra, D. & Sahu, K.K. Comparative performance assessment of solvents for the extraction of H₂SO₄ from spent electrolytic bleed stream of copper industry. *J. Mol. Liq.* **220**, 82–91 (2016).
118. Youssef, N.S., Hanna, A.A., Eid, A.E. & El-Zahany, E.A.M. Study on the solvent extraction of phosphoric acid from phosphate ore HCl digestion liquor and pre-treatment with amines - Part II. *Asian J. Chem.* **11**, 595–605 (1999).
119. Pehlivanoglu, N., Uslu, H. & Kirbaslar, S.I. Experimental and modeling studies on the extraction of glutaric acid by trioctylamine. *J. Chem. Eng. Data* **54**, 3202–3207 (2009).
120. Keshav, A., Wasewar, K.L., Chand, S. & Uslu, H. Effect of binary extractants and modifier–diluent systems on equilibria of propionic acid extraction. *Fluid Phase Equilibria* **275**, 21–26 (2009).
121. Das, D., Juvekar, V.A., Roy, S.B. & Bhattacharya, R. Comparative studies on co-extraction of uranium(VI) and different mineral acid from aqueous feed solutions using TBP, TOPO and TOA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **300**, 333–343 (2014).
122. Marcus, Y., Asher, L.E. & Barak, H. Extraction of phosphoric acid with long-chain tertiary amines—II: Extraction from potassium hydrogen phosphate and various acid solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 325–329 (1978).
123. Marcus, Y. & Asher, L.E. Extraction of phosphoric acid with long-chain tertiary amines—I: Extraction from aqueous phosphoric acid solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 2035–2040 (1977).
124. Nazari, K., Ghadiri, A. & Babaie, H. Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336. *Miner. Eng.* **18**, 1233–1238 (2005).
125. Abdalbake, M. & Shino, O. Synergistic effect of some alcohols on the extraction of H₃PO₄ from Syrian wet phosphoric acid by TBP. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **51**, 3 (2007).
126. Ye, C. & Li, J. Wet process phosphoric acid purification by solvent extraction using N-octanol and tributylphosphate mixtures. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88**, 1715–1720 (2013).
127. Sekine, T., Dryssen, D. Solvent Extraction of metal ions with mixed liands. V. Adduct formation of sole tris-TTA complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1481-1487 (1967).
128. Shlewit, H., Alibrahim, M., Aoudi, A. Solvent Extraction of Phosphoric Acid Using TBP/Diisopropyl Ether in Kerosene. *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **11**, 11-20 (2004)

Chapitre II : Formulation d'un nouveau solvant d'extraction

1.	CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MOLÉCULES SÉLECTIONNÉES	59
1.1.	<i>Conditions expérimentales</i>	59
2.	SÉLECTION DES EXTRACTANTS	60
2.1.	<i>Résultats</i>	61
3.	SÉLECTION DU DILUANT	75
3.1.	<i>Famille des éthers</i>	76
3.2.	<i>Famille des acétates d'alkyle</i>	80
3.3.	<i>Famille des alcanes en présence d'octanol</i>	83
3.4.	<i>Conclusion sur le screening des nouveaux diluants</i>	86
4.	OPTIMISATION DE LA FORMULATION DU SOLVANT D'EXTRACTION	86
4.1.	<i>Effet de la teneur en extractant sur l'extraction et la désextraction de H_3PO_4 pour les systèmes ATS/DiPE et DiBC/DiPE</i>	87
4.2.	<i>Effet de la teneur en extractant sur la sélectivité des systèmes ATS/DiPE et DiBC/DiPE</i>	89
5.	INFLUENCE DU RAPPORT DES VOLUMES DES PHASES SUR LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE EN PRÉSENCE DES SOLVANTS FORMULÉS	91
5.1.	<i>Étude du système ATS/DiPE</i>	91
5.2.	<i>Système composé par le DBE pur</i>	95
6.	ÉTUDE DU MÉLANGE DiBC/DiPE DANS LE PILOTE D'EXTRACTION DE PRAYON (PUURS)	99
7.	CONCLUSION	102
8.	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II	104

1. Conditions expérimentales et molécules sélectionnées

Dans le chapitre 1, un état de l'art a été dressé sur la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. Cela nous a permis d'identifier des molécules susceptibles de remplacer le solvant de référence employé dans le procédé Prayon constitué de 10 % massique en TBP et 90 % massique en DiPE. Ce chapitre décrit chaque étape du travail de formulation d'un nouveau solvant d'extraction, à savoir: (i) l'identification des extractants les plus performants, (ii) le choix des diluants, (iii) l'optimisation de la concentration en extractant dans le solvant et (iv) l'optimisation du rapport des volumes des phases à chaque étape (extraction, lavage et dés extraction). Pour finir, le solvant formulé a été testé en pilote sur le site de Prayon à Puurs afin de comparer ses performances avec celles du mélange de référence TBP/DiPE.

1.1. Conditions expérimentales

Toute l'étude présentée dans cette partie a été réalisée avec de l'acide phosphorique WPA (Wet Phosphoric Acid) fourni par Prayon. Il s'agit d'un jus de lixiviation issu de l'attaque d'une roche de phosphate par de l'acide sulfurique puis concentré par évaporation à 14 mol/L soit 61 % massique de P_2O_5 (voir le procédé complet dans le chapitre I de ce manuscrit). La composition de cet acide est donnée dans le Tableau II-1. Le détail des méthodes analytiques est présenté en Annexe 2.

Élément	Analyse Prayon ICP-OES
Al	15,8 g/kg
F	0,19 % massique
Mg	3 600 ppm
S	0,40 % massique
As	0,40 ppm
Fe	11,3 g/kg
P₂O₅ total	61 % massique
[H₃PO₄]	13,4 mol/L
Ti	1,4 g/kg
Ca	0,72 % massique
TOC	78,9 ppm
K	0,71 % massique
Si	0,47 % massique

Tableau II-1 : Composition du jus de procédé WPA utilisé au cours de ce travail de thèse (données Prayon, le 16 mars 2014). Uniquement l'extraction des éléments surlignés en jaune seront étudiées dans ce manuscrit. 61% massique en P_2O_5 correspond à 14 mol/L.

Le Tableau II-2 rassemble les conditions expérimentales choisies pour réaliser les tests de screening. En ce qui concerne l'étape d'extraction, le rapport des volumes des phases initialement employé est le

même que celui du procédé Prayon sauf si ces conditions conduisent à la formation d'une troisième phase.

EXTRACTION
• T = 25 °C • O/A = 6 (sauf si indication contraire) • Phase organique : X % massique extractant et (100-X) % massique diluant • Phase aqueuse : acide Prayon et acide analytique
LAVAGE
• T = 25 °C • O/A = 10 (sauf si indication contraire) • Phase organique : chargée obtenue lors de l'extraction • Phase aqueuse : acide analytique ($[H_3PO_4] = [H_3PO_4]_{\text{raffiné}}$)
DESEXTRACTION
• T = 50 °C • O/A = 0,5 (sauf si indication contraire) • Phase organique : chargée obtenue lors du lavage • Phase aqueuse : Eau milliQ
ANALYSE
• Extraction de l'acide quantifiée par titrage par NaOH • Sélectivité de l'extraction de H_3PO_4 vis-à-vis des métaux et de l'eau évaluée, détermination de ces derniers par ICP-OES et/ou UV-vis • Extraction d'eau quantifiée par titrage volumique par la méthode Karl-Fischer

Tableau II-2 : Conditions expérimentales retenues dans le cadre des tests de screening.

L'extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique a été réalisée en mettant en contact le jus de procédé fourni par Prayon sans prétraitement dont la composition est indiquée dans le Tableau II-1 avec le solvant d'extraction étudié. Dans le paragraphe 0, qui traite de l'obtention des isothermes pour les systèmes formulés, des solutions aqueuses d'acide phosphorique à différentes concentrations comprises entre 4 mol/L (24 % massique de P_2O_5) et 14 mol/L (61 % massique de P_2O_5) ont été préparées en diluant l'acide Prayon dans de l'eau milliQ.

2. Sélection des extractants

De nombreuses études se sont intéressées à l'extraction de l'acide phosphorique par les éthers^{1,2}, les tri-alkylphosphates^{3,4,5,6,7,8}, les cétones^{9,10}, les alcools^{11,12,13,14}, les sulfoxydes¹⁵ et les amines^{16,17} comme cela a déjà été indiqué dans le chapitre précédent. Le Tableau II-3 rappelle les molécules qui ont été sélectionnées pour cette campagne de screening. Les raisons spécifiques du choix de ces familles ont été détaillées dans le chapitre I.

Familles de composées	Abréviations	Noms	Type d'extraction	CAS ou réf. produit
Dérivée Organophosphorée	TBP	Tributyl Phosphate	Solvatant	123-73-8
Alcool	DiBC	Diisobutyl carbinol	Solvatant	108-82-7
Aldoxime	M948H	Mextral 948H (aldoxime)	Échangeur anionique/Solvatant	
Dérivée organophosphorée	C272	Cyanex 272 (acide dialkyl phosphinique)	Échangeur cationique/Solvatant	
Dérivée organophosphorée	C923	Cyanex 923 (oxyde de phosphine)	Solvatant	
Dérivée organophosphorée	C301	Cyanex 301 (acide dialkyl dithiophosphinique de)	Échangeur cationique/Solvatant	
Aldéhyde	Octanal	Octanal	Solvatant	124-13-0
Amide	DEDA	Diéthylododécanamide	Solvatant	3352-87-2
Sulfoxide	DBSO	Dibutylsulfoxyde	Solvatant	2168-93-6
Cétone	DiBK	Diisobutyl cétone	Solvatant	108-83-8
Acétate	Acétate	Octyl acétate	Solvatant	112-14-1
Amine	TEHA	Tris(2-éthylhexyl) amine	Échangeur anionique	1860-26-0
Amine	TOA	Triocetyl amine	Échangeur anionique	1116-76-3

Tableau II-3 : Étude des propriétés d'extraction de l'acide phosphorique et de la sélectivité vis-à-vis de quelques impuretés métalliques en présence de DiPE pour les molécules sélectionnées. Les abréviations introduites seront reprises dans la suite du document.

Parmi les molécules listées dans le Tableau II-3 certaines peuvent donner lieu à différents mécanismes d'extraction.

Dans notre travail de formulation, nous avons d'abord cherché à remplacer le TBP utilisé dans le solvant de référence avant de chercher à remplacer le DiPE.

2.1. Résultats

2.1.1. Cycle simple Extraction-Dés extraction en conservant le DiPE comme diluant

2.1.1.1. Évaluation de l'extraction et de la dés extraction de l'acide phosphorique par les extractantss étudiés

Nous avons déterminé les coefficients de distribution de l'acide phosphorique entre les solvants d'extraction étudiés et le raffinat, pour des concentrations en extractant dans le DiPE fixées à 10% massique (concentration massique identique à celle du procédé Prayon), ce qui correspond aux concentrations molaires rapportées dans le Tableau II-4.

Moécules	[Extractant] mol/L	Structure chimique
TBP	0,25	
DiBC	0,51	
M948H* O/A = 0,9	9,89 % massique	
C272	0,23	
C923	0,23	
C301	0,2	
Octanal	0,59	
DEDA	0,29	
DBSO* O/A = 2	0,41	
DiBK	0,53	
Acétate	0,46	
TEHA* O/A = 2	0,19	
TOA* O/A = 2,8	0,19	

Tableau II-4 : Concentrations molaires des extractants étudiés dans le DiPE. O/A initial = 6 sauf pour les systèmes indiqués par une étoile (*) pour lesquels une troisième phase a été observée.

Afin de pouvoir mieux comparer les propriétés d'extraction de ces molécules, nous avons choisi de normaliser les résultats en calculant le rapport $D_{H_3PO_4}/[Extractant]$ où $[Extractant]$ représente la concentration molaire initiale de l'extractant remplaçant le TBP dans le solvant d'extraction. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure II-1.

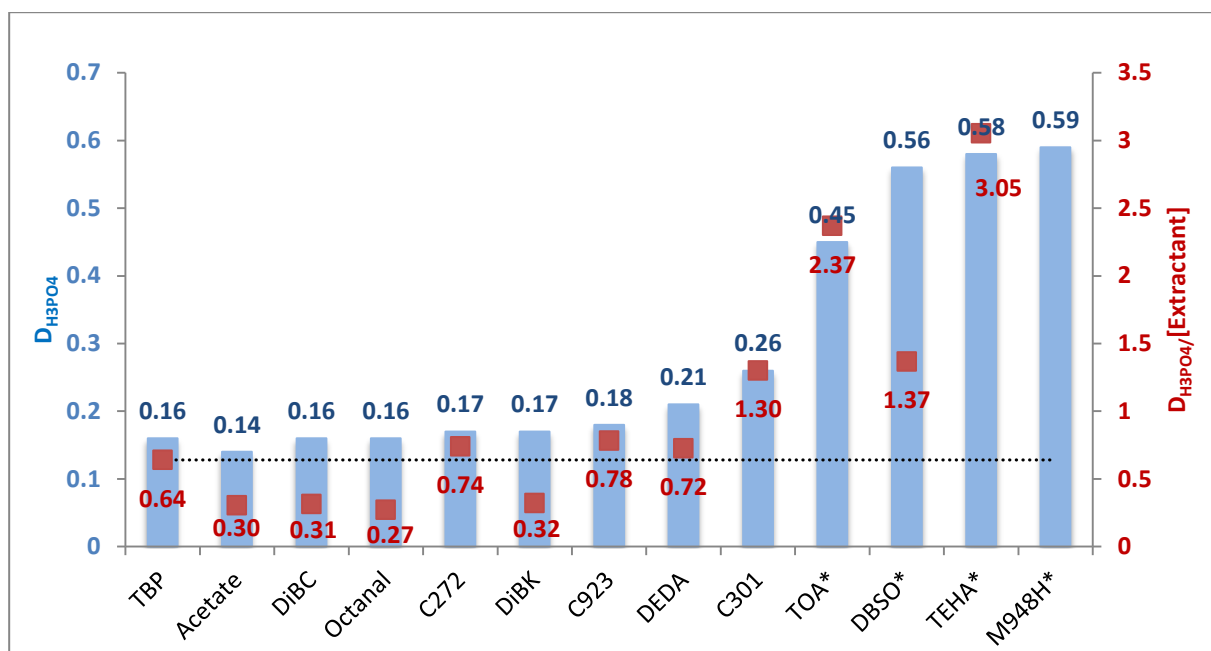


Figure II-1 : Coefficients de distribution de l'acide phosphorique ($D_{H_3PO_4}$, barres bleues) et coefficients de distribution de l'acide phosphorique normalisés ($D_{H_3PO_4}/[Extractant]$, carrés rouges) pour différents extractants. Phase aqueuse : acide Prayon D0 (14 mol/L en H_3PO_4) ; phase organique : molécules étudiées diluées à 10 % massique dans du DiPE ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; volumes initiaux de la phase organique = 300 mL. * Le rapport des volume des phases est de O/A = 6 sauf dans le cas des systèmes contenant de la TOA (O/A = 2,8) ; du DBSO (O/A = 2) du TEHA (O/A = 2), du M948H (O/A = 0,9) à cause de la formation d'une troisième phase lorsque O/A = 6.

L'examen de la Figure II-1 montre que tous les extractants sélectionnés conduisent à un coefficient de distribution de l'acide phosphorique supérieur ou égale à celui obtenu avec le système TBP/DiPE.

On observe, également, dans la Figure II-1 qu'aucune valeur de $D_{H_3PO_4}$ n'est supérieure à 1. Ces résultats montrent également que les extractants C301, TOA, DBSO, TEHA, M948H dilués à 10 % massique dans le DiPE conduisent à des coefficients de distribution de l'acide phosphorique nettement supérieurs à celui des autres systèmes étudiés.

Les expériences avec le C301, dont l'extractant majoritaire est l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique, ont conduit à une solution organique de couleur noire alors que la phase organique est transparente avant tout contact avec l'acide phosphorique (Figure II-2). Cela suggère qu'une extraction des impuretés et/ou qu'une réaction chimique a lieu au cours de l'extraction de l'acide phosphorique. Philippe Marc *et al.*¹⁸ ont en effet rapportés dans la littérature que le Cyanex 301 pouvait se dégrader lorsqu'il était mis en contact prolongé à 25 °C avec une solution d'acide nitrique.

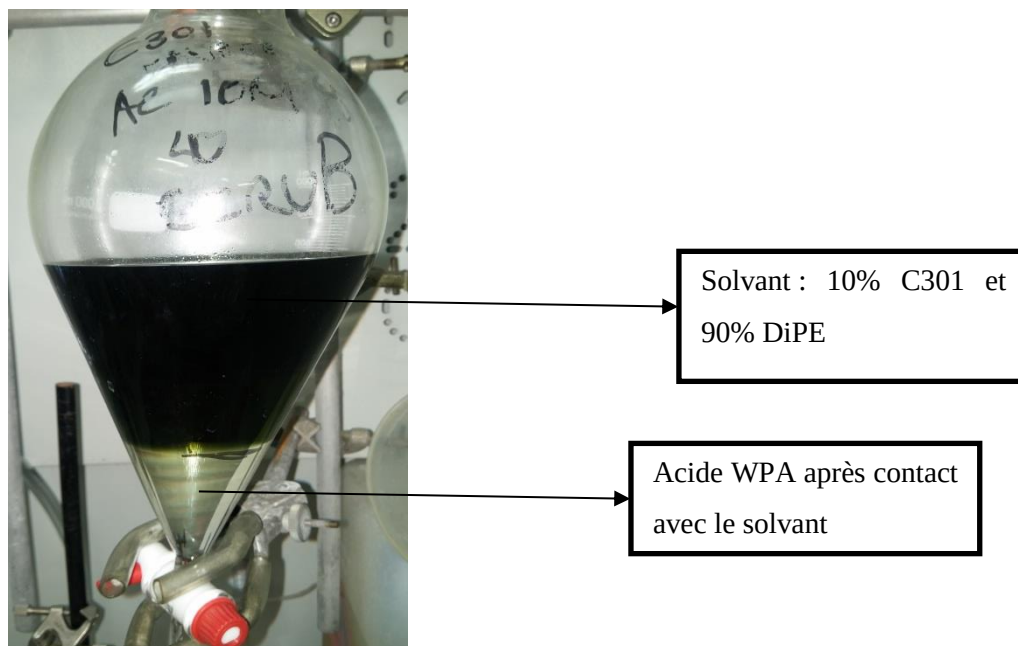


Figure II-2 : Couleur de la phase organique après contact du solvant d'extraction avec de l'acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4). Solvant = 10 % massique de C301 dans le DiPE ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 min ; O/A initial = 6 ; volumes initiaux de phase organique = 300 mL.

La Figure II-3 montre la variation du rapport des volumes des phases O/A au cours de l'extraction pour les différentes molécules étudiées. L'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique entraîne une contraction du volume de la phase aqueuse au profit d'une augmentation de celui de la phase organique (O/A augmente).

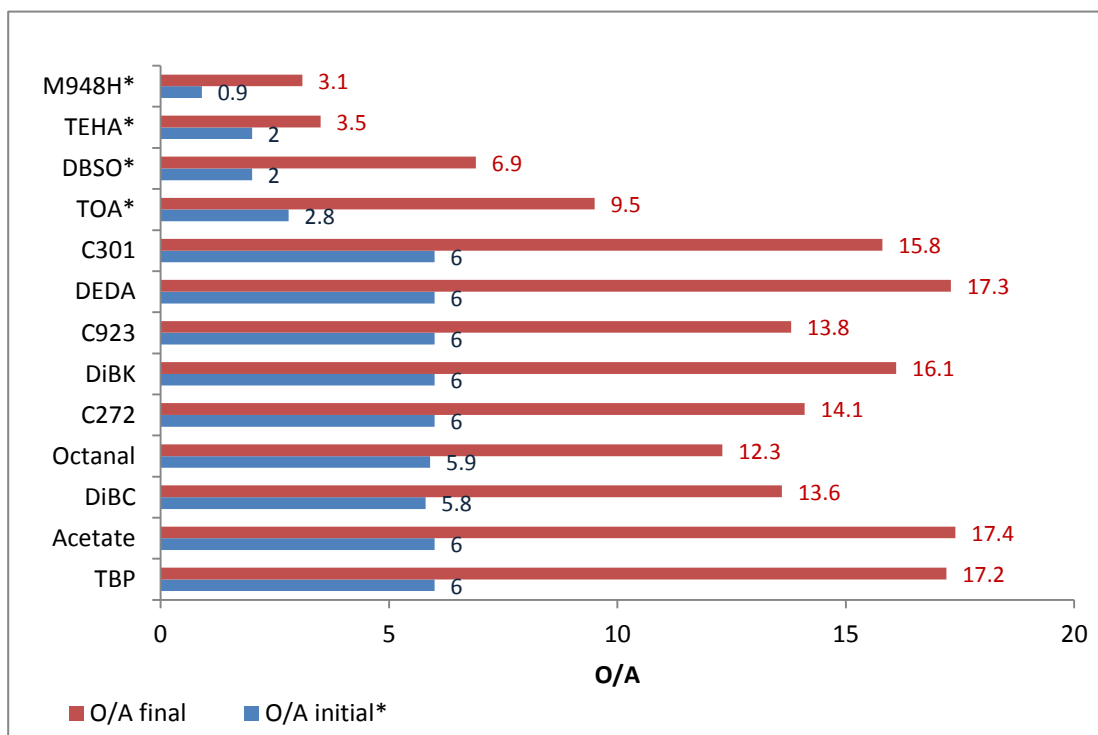


Figure II-3 : Variation des rapports O/A au cours de l'extraction de H_3PO_4 . Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4). Phase organique initiale : molécule diluée à hauteur de 10 % massique dans du DiPE ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; volumes initiaux de phase organique = 300 mL. Système de référence Prayon DiPE-TBP (90 :10).

On notera que l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique est plus efficace avec la TOA, le DBSO, la TEHA et le M948H puisqu'un volume moins important de solvant conduit à un rendement d'extraction similaire. Cette contraction est du même ordre de grandeur pour tous les systèmes étudiés. Elle correspond à un facteur compris entre 2 et 3.

La Figure II-4 présente à la fois les rendements d'extraction de l'acide phosphorique lorsque le jus d'alimentation est mis en contact avec les solvants d'extraction du Tableau II-3 et les rendements de désextraction en utilisant de l'eau pure comme solution de désextraction.

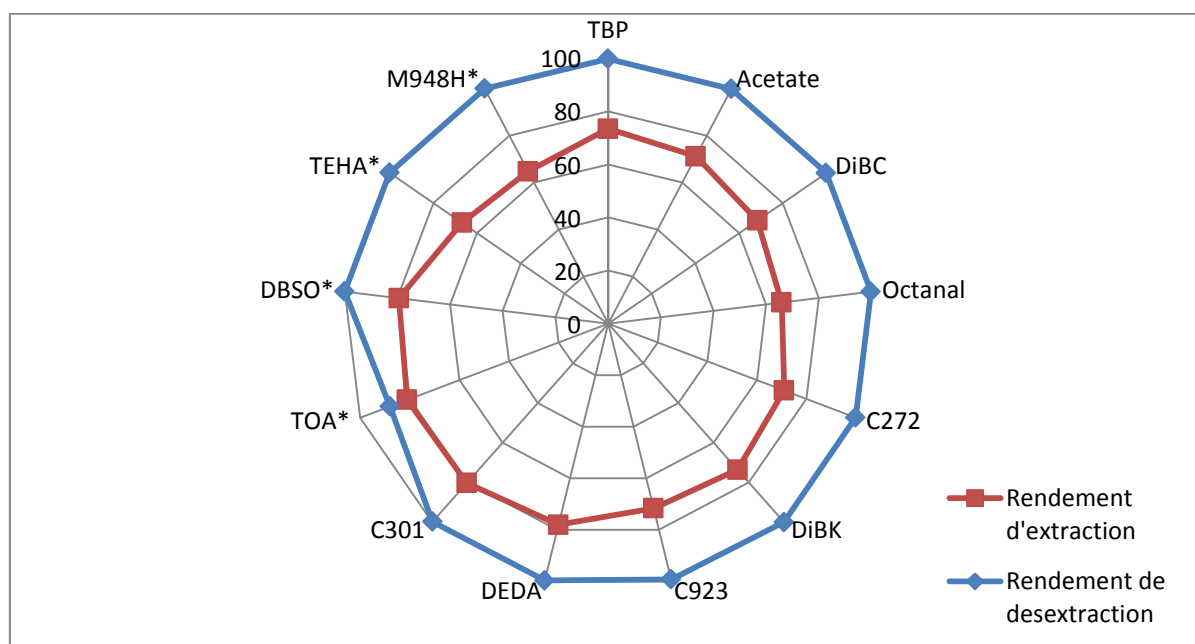


Figure II-4 : Rendements d'extraction et de désextraction de H_3PO_4 pour différentes molécules diluées dans le DiPE. Pour l'extraction, la phase aqueuse est composée de l'acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4) ; la phase organique initiale est un mélange de la molécule sélectionnée diluée à 10 % massique dans du DiPE ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; Volumes initiaux de la phase organique = 300 mL ; O/A initial = 6 sauf pour la TOA (O/A = 2,8), le DBSO (O/A = 2), la TEHA (O/A = 2), le M948H (O/A = 0,9). La désextraction est réalisée avec de l'eau MilliQ à 50 °C ; durée du contact pour la désextraction = 50 minutes ; rapport initial des volumes des phases O/A = 0,5.

La Figure II-4 montre que les extractants étudiés présentent un rendement d'extraction proche de celui du TBP. La TOA est particulièrement intéressante car elle conduit au meilleur rendement d'extraction pour un rapport O/A faible. Néanmoins, contrairement aux autres solvants étudiés, la désextraction reste inférieure à 100 %.

Nous observons également que la désextraction de l'acide phosphorique par de l'eau à 50 °C est très efficace pour tous les systèmes. Elle est plus faible pour la TOA mais cette molécule reste intéressante étant donné les rendements d'extraction plus élevés.

2.1.1.2. Évaluation de la sélectivité des solvants d'extraction étudiés vis-à-vis des impuretés métalliques

Nous avons vu précédemment que les molécules étudiées sont au moins aussi efficaces pour extraire l'acide phosphorique que le mélange de référence TBP/DiPE. La sélectivité à l'extraction de l'acide phosphorique vis-à-vis des impuretés métalliques présentes dans le jus de procédé est le second critère d'importance pour cette étude. Nous allons donc examiner la sélectivité des molécules étudiées vis-à-vis de l'aluminium, du fer, du magnésium et du titane.

Contrairement à la détermination de l'acide phosphorique qui a été faite à la fois pour les phases aqueuses et pour les phases organiques, l'analyse des impuretés métalliques a seulement été réalisée sur les phases aqueuses avant et après extraction. Un bilan de masse a ensuite été appliqué pour pouvoir calculer les coefficients de distribution et les rendements d'extraction. Lorsque les impuretés sont peu extraites, l'incertitude sur les coefficients de distribution devient élevée. Les incertitudes sont par contre beaucoup plus faibles si la concentration des impuretés est mesurée dans la solution de H_3PO_4 à l'issue de l'étape de dés extraction.

La Figure II-5 montre le rapport $[\text{Métal}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ exprimé en mol/mol pour chacun des systèmes étudiés. Ce rapport permet de comparer la sélectivité des différents systèmes et leur aptitude à purifier l'acide phosphorique.

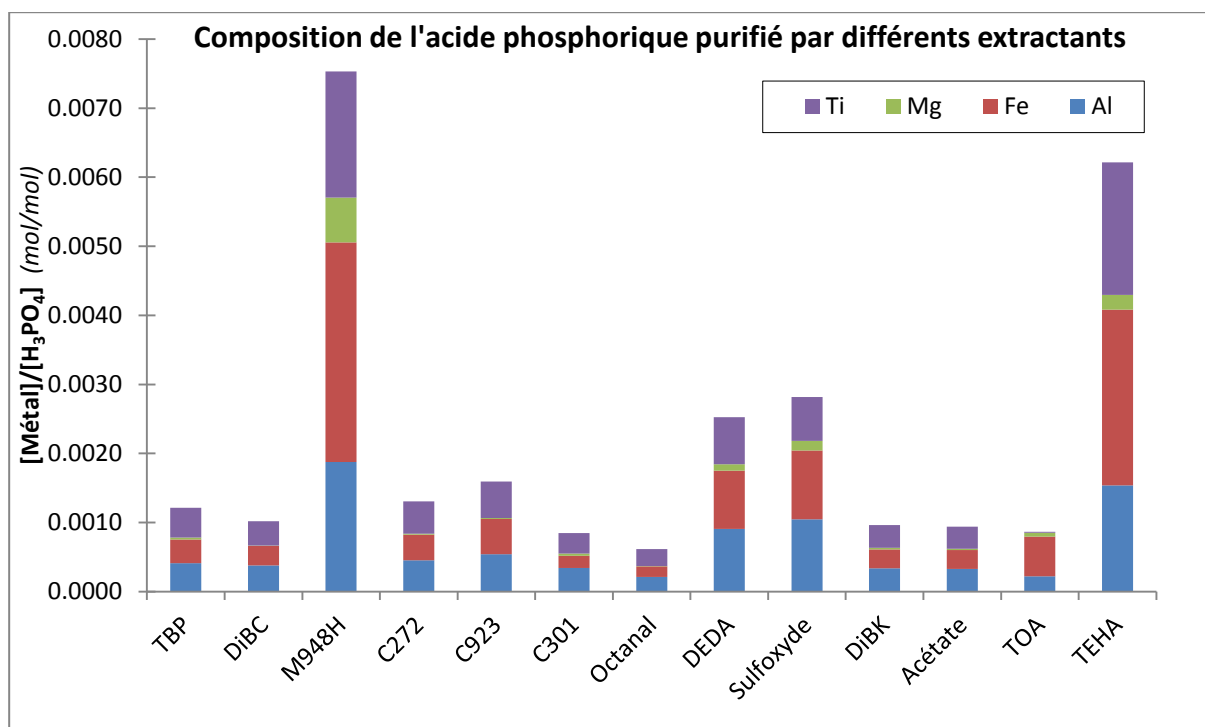


Figure II-5 : Concentrations des impuretés dans l'acide purifié exprimée en $[\text{Métal}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$, en mol/mol. Phase aqueuse d'alimentation : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4) ; Phase organique : molécules diluées à 10 % massique dans du DiPE ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; Désextraction dans l'eau pure à 50 °C ; durée du contact pour la désextraction = 50 minutes ; volume initial de la phase organique = 300 mL. On observe que les acides purifiés par un solvant employant le DiBC, le C301, l'octanal, le DiBK et la TOA contiennent moins d'impuretés que lorsque le TBP est utilisé comme extractant.

La TOA conduit à une teneur en titane dans l'acide purifié très faible, ce qui est particulièrement intéressant. Par contre, le M948H a été écarté en raison de ses mauvaises performances.

2.1.2. Cycle complet extraction-lavage-dés extraction et recyclage

Le même type d'étude a été réalisé sur deux cycles d'extraction-lavage-dés extraction. Nous avons observé que le comportement de certains systèmes pouvait être modifié lors du recyclage du solvant. Il est important de s'assurer que les rendements d'extraction de l'acide phosphorique et la sélectivité des solvants sont conservés sur plusieurs cycles d'extraction-lavage-dés extraction. Cette partie s'attache ainsi à vérifier cela sur deux cycles complets avant de démarrer des essais en pilote sur plusieurs semaines.

2.1.2.1. Évaluation de l'extraction et de la dés extraction de l'acide phosphorique par les molécules étudiées pendant deux cycles complets

Le DBSO a été recyclé des expériences précédentes et le premier cycle correspond en fait à un second cycle. Avant la première extraction tous les solvants ont été mis en contact avec l'eau milliQ afin de

saturer la phase organique en eau. Pour ces nouveaux tests, la TOA utilisée précédemment a été remplacée par l'Alamine 336 (A336) qui est l'équivalent industriel fourni par BASF (c'est en fait un mélange d'amines à longues chaînes alkyle dont la taille varie entre C8 et C10). Dans toutes les figures ci-dessous (1) se réfère au premier cycle et (2) au deuxième cycle. Le Tableau II-5 indique les concentrations en extractant dans le DiPE au premier cycle. Cette composition a certainement varié pour le deuxième cycle (pertes par solubilité et évaporation).

Extractant premier cycle	mol/L
TBP	0,28
DiBC	0,51
C272	0,26
C923	0,21
Octanal*	0,59
DEDA	0,29
DBSO*	0,41
DiBK	0,6
Acétate	0,43
A336	0,20
2-éthyl-hexanol	0,56

Tableau II-5: Concentrations (en mol/L) avant le précontact avec de l'eau des extractants employés pour la phase de screening. Les molécules indiquées par une étoile correspondent à des systèmes pour lesquels la phase organique a déjà été recyclée du cycle extraction-désextraction décrit dans le paragraphe précédent.

La Figure II-6 montre les coefficients de distribution de l'acide phosphorique pour chaque système lors du premier et du deuxième cycle. Cette figure montre également l'évolution du coefficient de distribution normalisé, c'est-à-dire corrigé de la concentration en extractant dans le solvant, en considérant qu'il n'y a pas eu d'évolution sur la composition du solvant entre le premier et le deuxième cycle (concentration initiale d'extractant).

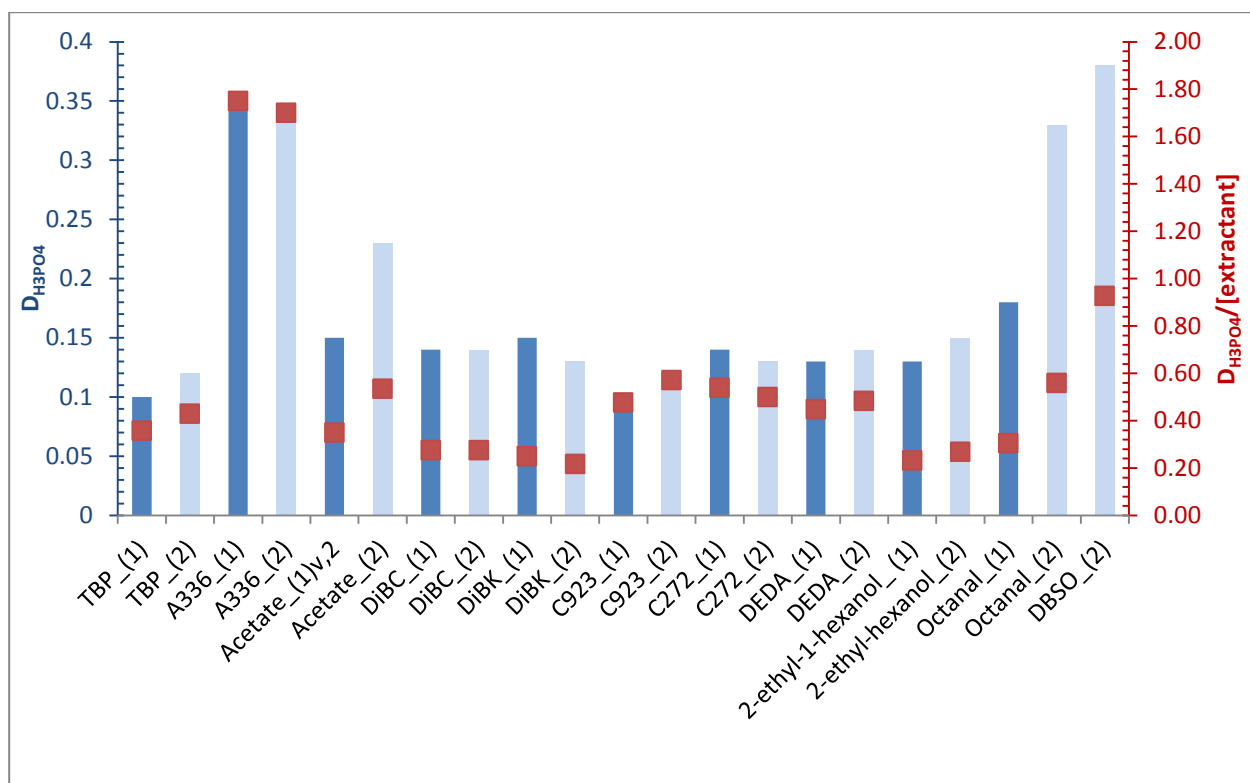


Figure II-6 : Coefficients de distribution de H_3PO_4 et coefficients de distribution de H_3PO_4 corrigés de la concentration en extractant ($D_{H_3PO_4}/[Extractant]$). Les barres en bleu clair correspondent au premier cycle et les barres en bleu foncé correspondent au deuxième cycle. Les tests d'extraction de l'acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4) ont été effectués en employant les molécules étudiées diluées à 10 % massique dans du DiPE ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; volumes initiaux de la phase organique = 300 mL lors du premier cycle. La dés extraction a été effectuée dans l'eau pure à une température de 50 °C ; durée du contact pour la dés extraction = 50 minutes. Le rapport des volumes des phases initial O/A était de 6 sauf dans le cas du premier cycle pour les systèmes contenant A336 et pour le deuxième cycle pour les systèmes à base d'Octanal et de DBSO (voir Figure II-7).

Les molécules testées gardent, à quelques exceptions près, la même performance entre le premier et le deuxième cycle (Figure II-6). Pour l'Acétate et l'Octanal la valeur de $D_{H_3PO_4}$ est plus importante lors du deuxième cycle. Encore une fois, les performances du DBSO et de l'A336 sont supérieures à celles des autres molécules testées. Le deuxième cycle donne lieu à certaines particularités. Par exemple, lorsque nous avons testé l'A336 au premier cycle, nous étions contraints d'employer un rapport des volumes des phases de 3 en raison de la formation d'une troisième phase lorsque les rapports des volumes des phases étaient supérieurs. Par contre, au second cycle, aucune troisième phase n'a été observée pour un rapport des volumes des phases de 6. La Figure II-6 montre également une amélioration des performances d'extraction de l'acide phosphorique au deuxième cycle lorsque l'acétate est utilisé.

Encore une fois, l'A336 et le DBSO présentent des performances supérieures à la moyenne en termes de rendement d'extraction.

La Figure II-7 présente l'évolution du rapport des volumes des phases lors de l'extraction au premier et au deuxième cycle. Il est intéressant de remarquer le changement de comportement de l'A336 lors du recyclage du solvant. Alors que pour le premier cycle, l'emploi d'un rapport O/A initial de 6 conduit à un système triphasique à l'extraction, le même rapport conduit à un système biphasique lors du deuxième cycle. À l'inverse, lors du recyclage du solvant d'extraction à base d'octanal, un rapport des volumes des phases plus faible a dû être employé car, contrairement à ce qui a été observé au premier cycle, un rapport O/A = 6 conduit à un système triphasique lors du deuxième cycle.

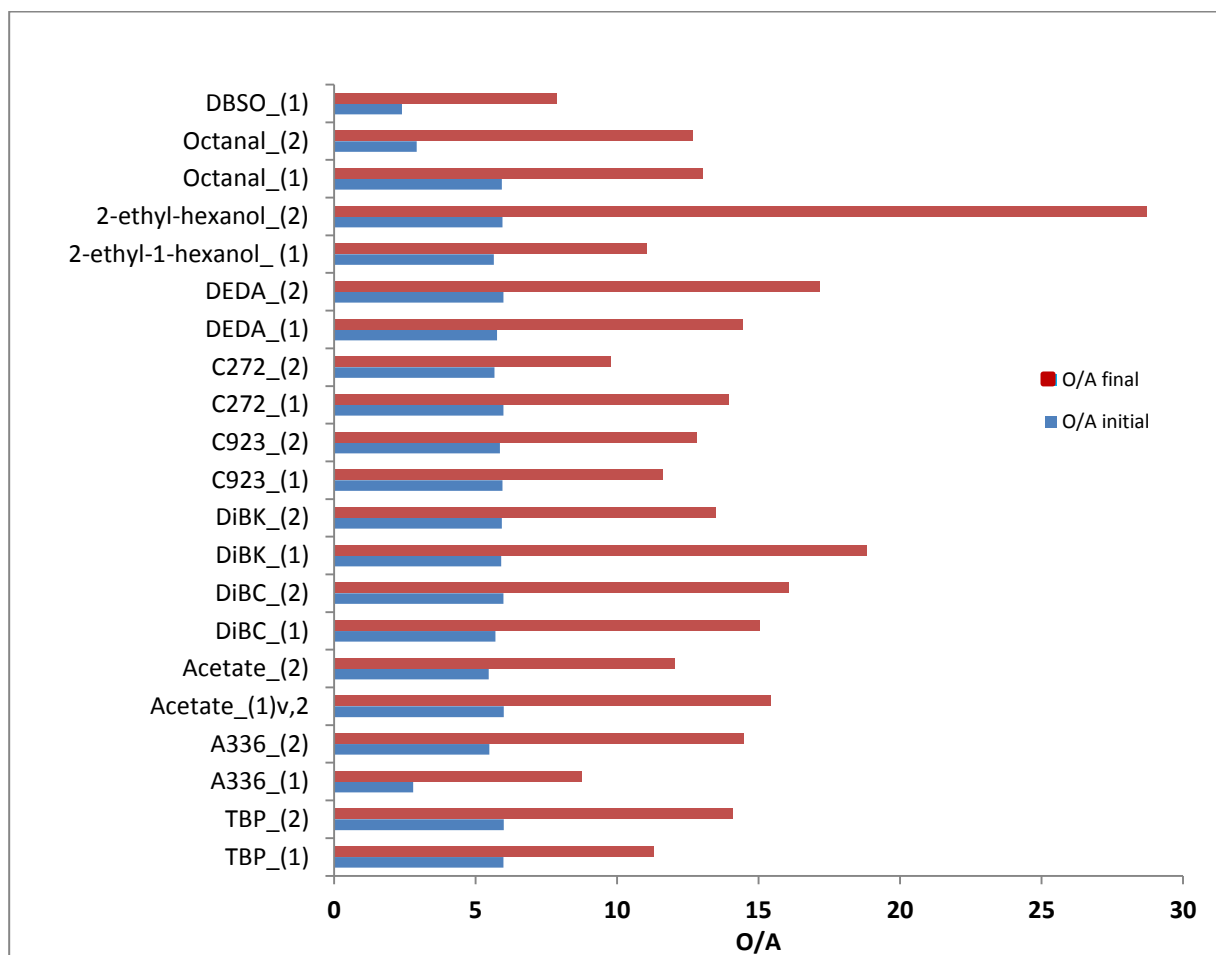


Figure II-7 : Rapports des volumes des phases pour les différentes molécules étudiées. Les barres en bleu correspondent au rapport O/A initial et les barres en rouge correspondent au rapport O/A final. Les tests d'extraction de l'acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4) ont été effectués en employant des molécules diluées à 10 % massique dans du DiPE lors du premier cycle. Lors du second cycle, les tests d'extraction ont été réalisés en utilisant la phase organique provenant de l'étape de dés extraction au premier cycle; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; volume initial de la phase organique = 300 mL lors du premier cycle.

Si nous comparons les rapports des volumes des phases avant et après extraction, on observe une contraction du volume de la phase aqueuse au profit de la phase organique pour tous les systèmes. Cette contraction semble plus importante pour ces systèmes lors du second contact.

On peut observer, qu'à l'issue de l'étape de dés extraction, il reste dans la phase organique une faible teneur en acide dans le cas du système A336/DiPE. La Figure II-8 montre le rendement d'extraction du

premier et du deuxième cycle. On vérifie que la capacité d'extraction du solvant demeure à peu près la même lors du recyclage du solvant.

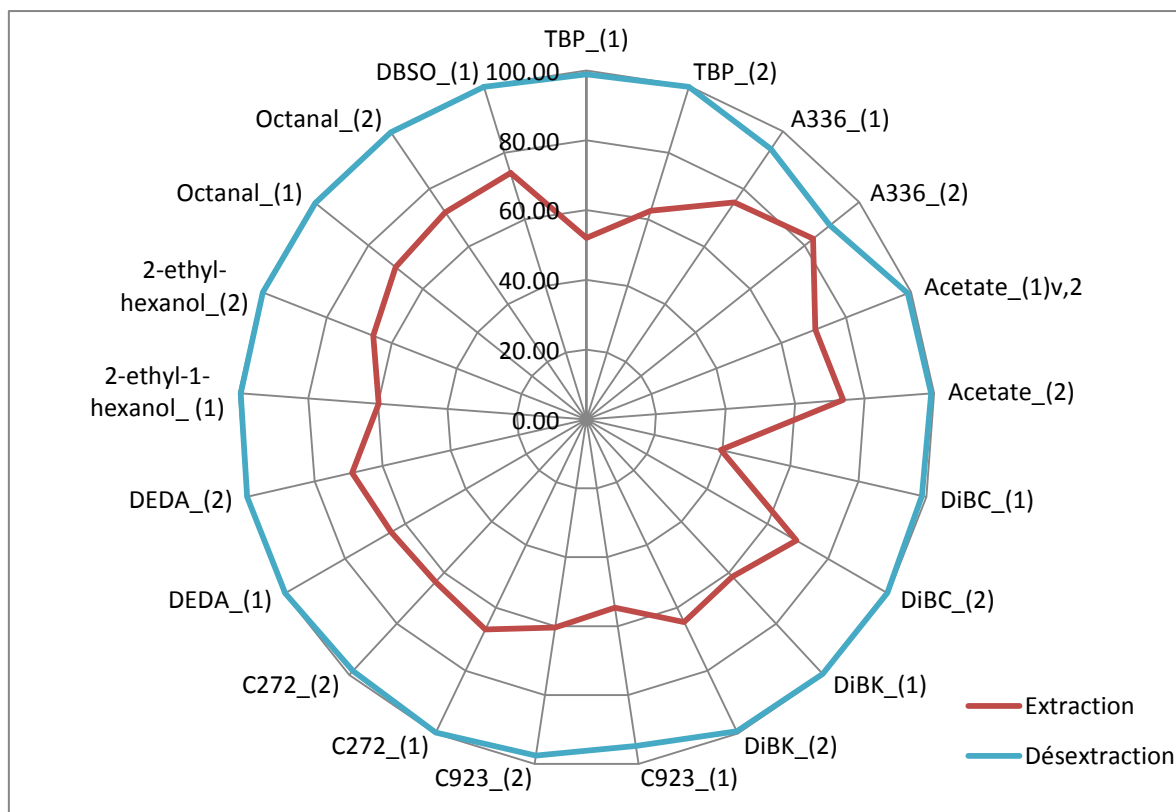


Figure II-8 : Rendements d'extraction et de dés extraction pour deux cycles (1) et (2). Les tests d'extraction de l'acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4) ont été effectués en employant les molécules diluées à 10% massique dans du DiPE lors du premier cycle. Lors du second cycle, la phase organique issue de la dés extraction au premier cycle a été utilisée ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; volume initial de la phase organique = 300 mL lors du premier cycle ; O/A initiaux pour le premier et le second cycle d'extraction indiqués dans la Figure II-7. La dés extraction de la la phase organique issue de l'étape de lavage a été réalisée avec de l'eau . Pour le lavage les phases organiques chargées issues de l'étape d'extraction ont été contactées avec une phase acide ayant une concentration en H_3PO_4 de 10 mol/L à un rapport des volumes des phases O/A = 10 et à une température de 25 °C ; La dés extraction a été faite par contact de la phase organique chargée issue de l'étpe de lavage avec de l'eau pure. Température de dés extraction = 50 °C ; durée du contact pour la dés extraction = 50 minutes avec un rapport des volumes des phases initial O/A = 0,5.

De plus, la Figure II-8 montre clairement que la dés extraction de l'acide pour la plupart des molécules demeure la même entre le premier et le deuxième cycle. Néanmoins, pour l'amine, l'efficacité de la dés extraction est plus faible lors du deuxième cycle. Les résultats sur deux cycles d'extraction-dés extraction-lavage renforce l'intérêt d'évaluer le comportement de l'amine sur plusieurs cycles.

Encore une fois, à l'issue de ces deux essais, aucune des molécules n'a été écartée de façon définitive en raison de la similitude de leurs performances par rapport à celle du système de référence. Pour aller plus loin nous allons évaluer la sélectivité de chaque système sur deux cycles complets.

2.1.2.2. Évaluation de la sélectivité

Afin de sélectionner un nouveau solvant d'extraction au-delà de l'évaluation du rendement d'extraction de l'acide, il faut également prendre en compte sa sélectivité sur l'ensemble des opérations unitaires de purification, c'est-à-dire l'extraction, le lavage et la dés extraction. Idéalement, le solvant doit extraire efficacement l'acide phosphorique tout en co-extrayant le moins possible les impuretés métalliques. Cependant, le solvant pourra être considéré comme intéressant même si la sélectivité à l'extraction n'est pas élevée dans le cas où la sélectivité globale est élevée, c'est-à-dire que l'étape de lavage permet de dés extraire efficacement les impuretés métalliques sans dés extraire l'acide phosphorique.

Afin de juger la sélectivité de chaque système d'extraction employé dans le cadre de ce travail, nous allons comparer la teneur en métaux présents pour chaque système dans l'acide de départ et dans l'acide obtenu à l'issue d'un cycle extraction-dés extraction mais aussi d'un cycle extraction-lavage-dés extraction.

La

Figure II-9 montre la teneur totale en métaux dans l'acide purifié pour tous les systèmes lors de l'ajout d'une étape de lavage. Les conditions expérimentales de l'étape de lavage sont décrites dans le Tableau II-2. D'une manière générale il n'y a pas de variation importante des volumes de la phase aqueuse et de la phase organique pendant l'étape de lavage. On notera que le lavage permet d'éliminer en grande partie les impuretés contenues dans la phase organique. Le gain en sélectivité pour le fer semble particulièrement important. Cependant, afin d'effectuer une analyse plus fine, il est nécessaire de recycler ces solvants sur plusieurs cycles extraction-lavage-dés extraction.

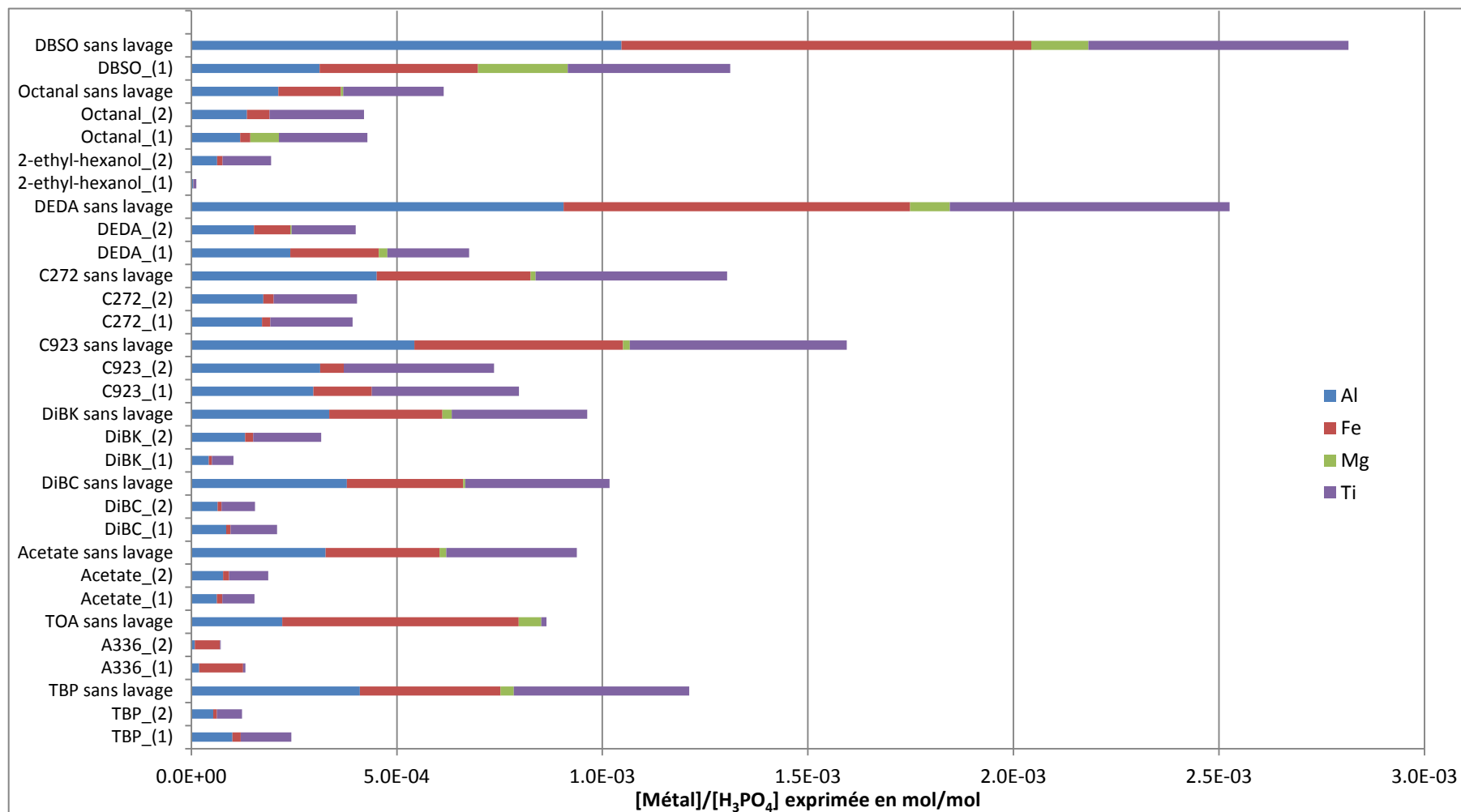


Figure II-9 : Puretés de l'acide phosphorique obtenu à l'issue du cycle extraction-dés extraction avec et sans étape de lavage exprimé par le rapport $[\text{Métal}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (mol/mol). Tests effectués employant l'acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4). Molécules diluées à 10% massique dans du DiPE ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; température de dés extraction = 50 °C ; durée du contact pour le dés extraction = 50 minutes ; volume initial de la phase organique = 300 mL. Les rapports des volumes des phases initiaux sont donnés dans la Figure II-7. L'indice (1) correspond à un premier cycle et l'indice (2) correspond à un deuxième cycle.

En analysant la Figure II-9, nous pouvons conclure que, sauf pour le DiBK, les performances lors du deuxième cycle de toutes les molécules étudiées sont *a minima* identiques à celles du premier cycle. En particulier, l'A336 s'avère très sélectif vis-à-vis du titane qui permet d'éviter une étape de lavage supplémentaire.

On observe que la quantité en mole de métaux par mole d'acide phosphorique dans les acides purifiés ($[\text{Métal}] / [\text{H}_3\text{PO}_4]$) diminue d'au moins un facteur 1000 par rapport à l'acide de départ non purifié et ne change quasiment pas entre le premier et deuxième cycle d'extraction-lavage-dés extraction.

2.1.3. Conclusion sur le screening des nouvelles molécules extractantes diluées dans le DiPE

En conclusion, nous avons noté que le comportement de la plupart des molécules se rapproche de celui du système de référence DiPE/TBP. Il est intéressant de souligner que le rendement combiné des cycles d'extraction et de dés extraction reste proche de 60% pour tous les systèmes testés. L'ajout d'une étape de lavage a permis de réduire sensiblement la teneur en impuretés dans l'acide purifiée sans pour autant impacter le rendement de production de H_3PO_4 . Ces résultats mettent en avant deux molécules pour les études qui suivront: le DiBC et l'A336.

Les amines tertiaires, comme l'A336, ont un fort caractère basique du fait de la présence du doublet d'électrons non liant sur l'azote. Ceci augmente l'aptitude à extraire l'acide phosphorique. Comme nous l'avons observé, l'A336 peut notamment extraire l'acide phosphorique à des concentrations bien inférieures à 2 mol/L tout en conservant une sélectivité suffisamment élevée vis-à-vis du titane. Le titane est une impureté gênante pour le procédé Prayon puisque son élimination nécessite d'ajouter une étape de traitement à la soude qui consomme une partie de l'acide phosphorique extrait et donc diminue le rendement global du procédé. Par la suite, l'A336 sera remplacée par la FentamineTA0810^{††} (ici appelée ATS^{‡‡}) pour des raisons de disponibilité commerciale. La composition chimique de l'ATS a été déterminée par GC-MS et les résultats sont disponibles dans l'annexe 3. Cette analyse montre qu'il s'agit d'un mélange d'amines tertiaires (amines avec des chaînes octyle et decyle ramifiées).

^{††} Deux puretés différentes ont été employées pour les amines. Une amine pure à 98% fournie par Sigma Aldrich (TOA) et l'équivalent commercial fourni par BASF qui est l'Alamine 336 (mélange des amines ayant une longueur de chaîne aliphatique comprise entre C8 et C10). Cependant, la disponibilité commerciale nous a conduit par la suite à travailler avec une troisième amine, la Fentamine TA0810, produite par Solvay qui est l'équivalent de l'Alamine 336 (il s'agit d'un mélange d'amines dont la longueur des chaînes aliphatique est comprise entre C8 et C10).

^{‡‡} Nous avons choisi arbitrairement l'acronyme ATS (Amine Tertiaire fournie par Solvay) pour se référer à la Fentamine TA0810 dans la suite de ce manuscrit.

Les résultats obtenus dans cette partie, montrent également que le DiBC possède un comportement similaire à celui du TBP en termes de rendement et de sélectivité d'extraction vis-à-vis des impuretés métalliques suivies.

Ainsi, la suite de ce travail se focalisera sur la formulation d'un solvant d'extraction utilisant comme extractant l'ATS ou le DiBC. Nous nous attacherons à identifier un diluant pouvant potentiellement remplacer le DiPE. Après ce travail de formulation, nous optimiserons les conditions opératoires des étapes d'extraction, de lavage et de dés extraction.

3. Sélection du diluant

Dans cette partie, les extractants retenus sont le TBP, l'ATS et le DiBC. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés d'une série de molécules dont les propriétés physiques sont similaires à celle du DiPE afin d'envisager le remplacement du DiPE par ces molécules. Au cours de ces essais, la fraction massique du diluant est gardée constante et égale à 90 % massique, comme c'est le cas dans le solvant d'extraction utilisé par Prayon.

Les diluants étudiés dans cette partie sont listés dans le Tableau II-6. Les molécules ayant des fonctions oxygénées sont privilégiées eu égard à leur capacité à extraire l'acide phosphorique par solvation.

Abréviation	Nom	CAS ou réf. produit	Solubilité dans l'eau	Température d'ébullition	Point flash	viscosité	densité
DIPE	Diisopropyl éther	108-20-3	2 g/L (20 °C)	69 °C	28 °C	0,33 cp (25 °C)	0,725 g/mL (20 °C)
IE	Isoamyl éther	544-01-4	0,2 g/L (20 °C)	173 °C	46 °C		0,778 g/mL (25 °C)
DBE	Di-n-butyl éther	142-96-1	0,3 g/L (20 °C)	142,4 °C	25 °C	0,74 cP (15 °C)	0,769 g/mL (25 °C)
BA	Butyl Acétate	123-86-4	10g/L (20 °C)	126,1 °C	22 °C	0,69 cP (25 °C)	0,883 g/mL (20 °C)
IA	Isoamyl Acétate	123-92-2	3 g/L (20 °C)	142 °C	25 °C	0,61 cP (25 °C)	0,876 g/mL (20 °C)
CH	Cyclohexane	110-82-7	0,6 g/L (25 °C)	80,7 °C	20 °C	1,02 cP (17 °C)	0,778 g/mL (20 °C)
-	Kérosène ^{§§}			150 à 300 °C	49 à 55 °C	1,64 cp (25 °C)	

Tableau II-6 : Molécules testées comme diluant en présence de 10 % massique de TBP, d'ATS ou de DiBC.

Dans cette partie la sélectivité des mélanges a été évaluée en calculant le rapport [acide]/[métal], contrairement aux parties précédentes où nous avons privilégiée la notation [métal]/[acide] afin de mieux nous rendre compte de l'effet du diluant sur la purification de l'acide phosphorique.

^{§§} Modifié par l'octanol

3.1. Famille des éthers

Trois éthers ramifiés ont été choisis pour évaluer l'impact de l'effet de la ramification sur les propriétés d'extraction : le diisopropyl éther (DiPE), le dibutyl éther (DBE) et l'isoamyl éther (IE). Les résultats de rendement d'extraction et de sélectivité obtenus par les différents mélanges étudiés sont rapportés dans la Figure II-10 et la Figure II-11. La concentration en extractant dans les mélanges et les coefficients de distribution obtenus à l'issue de l'étape d'extraction se trouvent dans le Tableau II-7.

Les résultats obtenus rapportés dans la Figure II-10 et la Figure II-11 permettent d'estimer que le rendement d'extraction global de l'acide phosphorique obtenu à l'issue de l'ensemble des étapes d'extraction-lavage-désextraction et la sélectivité suivent l'ordre $\text{DiPE} > \text{DBE} > \text{IE}$. Nous pouvons conclure que l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique de l'éther semble diminuer le rendement et la sélectivité du solvant. Il n'a pas été possible d'effectuer l'extraction avec le DiPE seul à cause de la formation d'une troisième phase lorsqu'il est contacté avec l'acide phosphorique.

L'encombrement stérique et la symétrie du DiPE jouent probablement un rôle important en améliorant la sélectivité du solvant. Les mélanges de TBP, ATS ou DiBC présentent tous de meilleurs résultats quand ils sont dilués dans le DiPE.

Le Tableau II-7 montre que les mélanges les plus efficaces sont ceux à base de DiPE. Le DiBC et l'ATS conduisent à des résultats plus intéressants que le TBP. Même si le coefficient de distribution de l'acide phosphorique par le DBE seul est deux fois plus faible que celui obtenu avec le système de référence, le DBE présente l'avantage de pouvoir être employé seul, ce qui est un atout d'un point de vue industriel.

Mélanges testées	[extractant]	$D_{H_3PO_4}$
10% ATS - 90% DIPE	0,20	$1,6 \times 10^{-1}$
10%DiBC-90%DIPE	0,51	$1,7 \times 10^{-1}$
10%TBP 90% DIPE (référence Prayon)	0,28	$1,4 \times 10^{-1}$
DBE		$7,2 \times 10^{-2}$
10%ATS -90%DBE	0,22	$9,8 \times 10^{-2}$
10%DiBC -90%DBE	0,53	$9,9 \times 10^{-2}$
10%TBP 90% DBE	0,29	$8,5 \times 10^{-2}$
Isoamyl éther		$2,6 \times 10^{-2}$
10%ATS-90%Isoamyl éther	0,22	$8,5 \times 10^{-2}$
10%DiBC-90%Isoamyléther	0,54	$6,3 \times 10^{-2}$
11%TBP 89% Isoamyl éther	0,33	$6,6 \times 10^{-2}$

Tableau II-7 : Compositions des mélanges d'éther et coefficients de distribution obtenus à l'issue de l'étape d'extraction ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 6, $V_{aq\text{ init}} = 50\text{ mL}$).

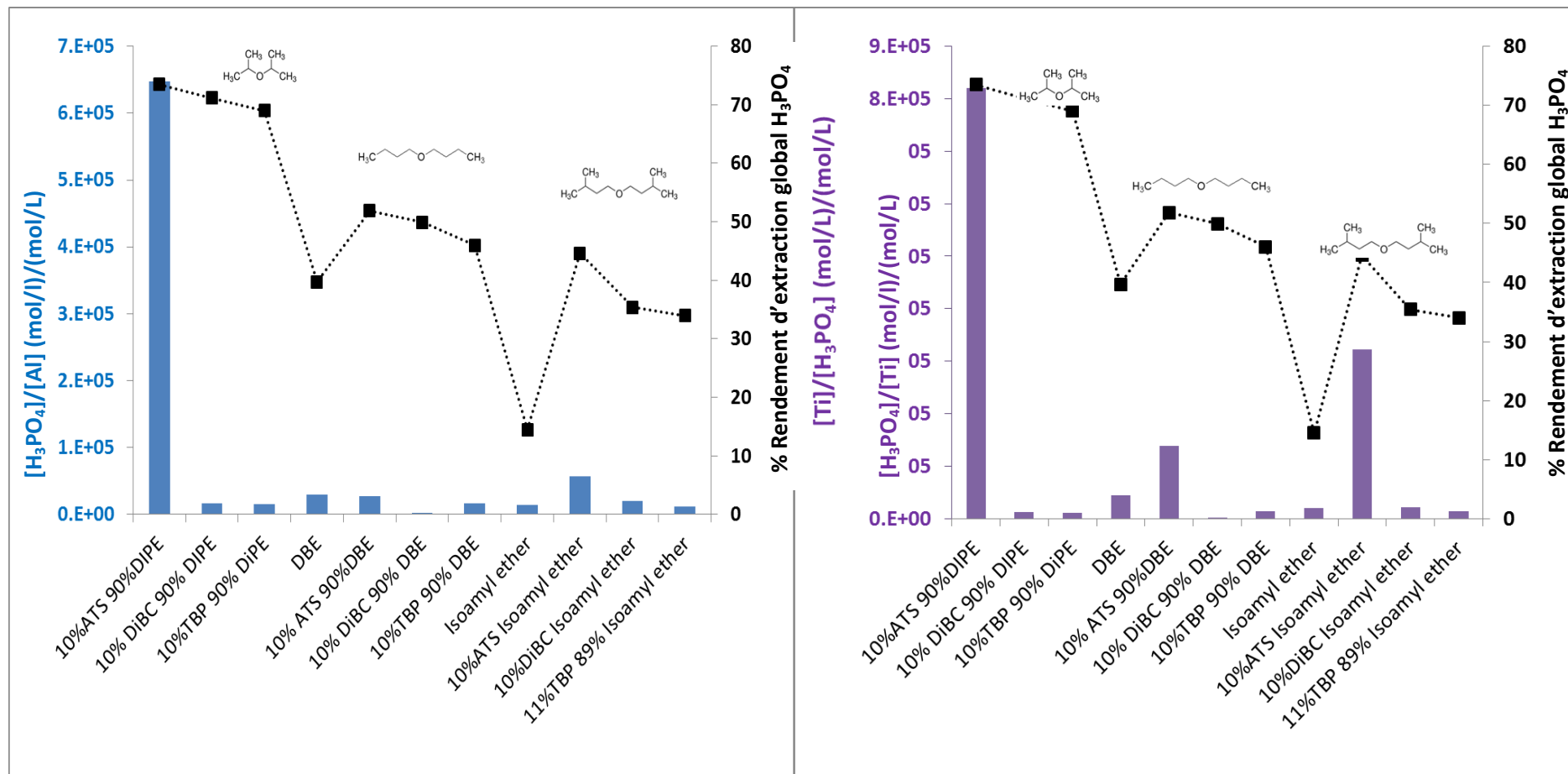


Figure II-10 : Sélectivités et rendements d'extraction global de l'acide phosphorique pour les mélanges d'éthers testés sur un cycle complet constitué d'une étape d'extraction ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes à 120 rpm, $O/A = 6$, $V_{\text{aq init}} = 50\text{ mL}$), d'une étape de lavage ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes à 120 rpm, $O/A = 10$) et d'une étape de dés extraction ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$). À gauche sélectivité vis-à-vis de l'aluminium et à droite sélectivité vis-à-vis du titane.

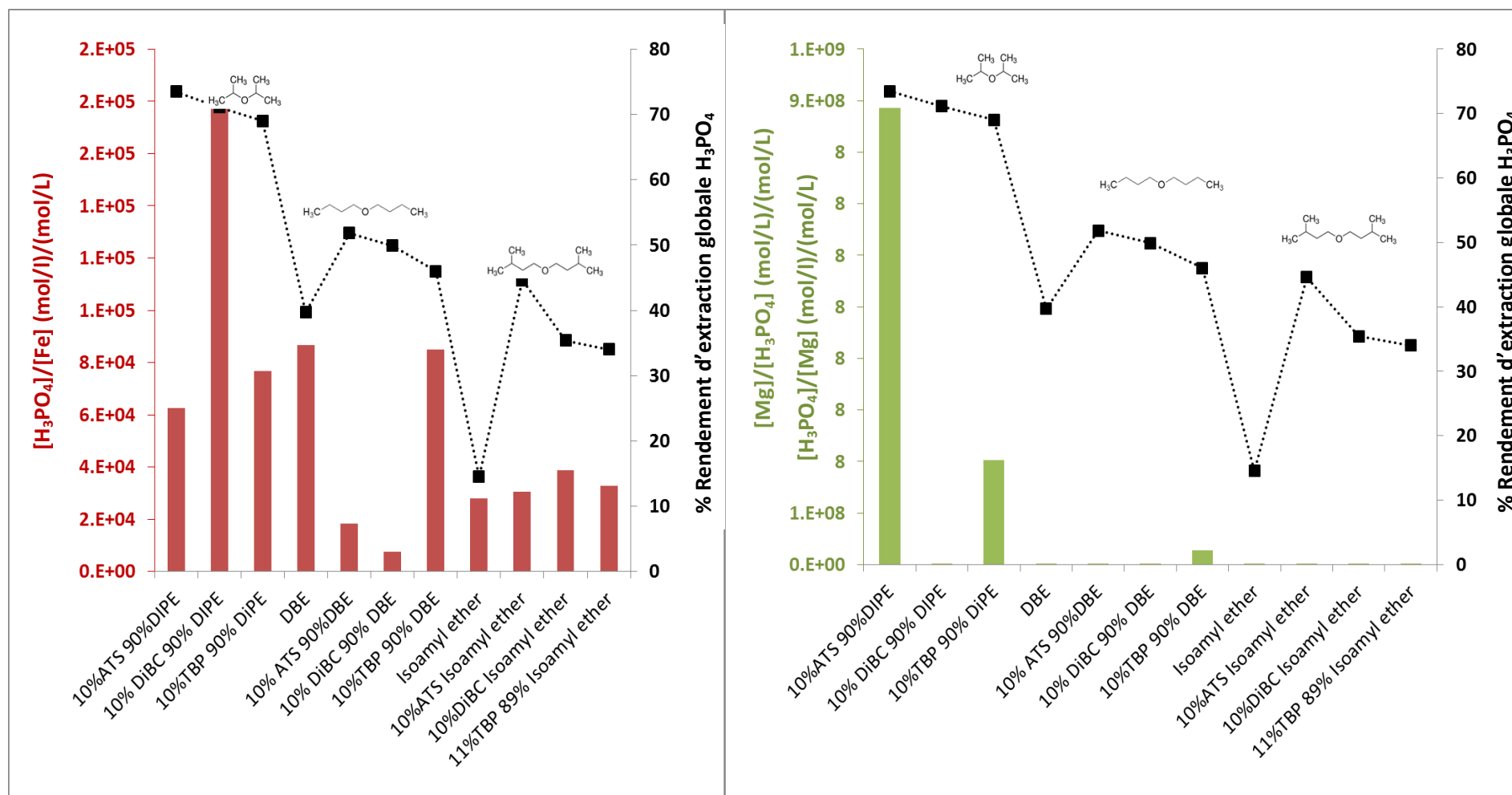


Figure II-11 : Sélectivités et rendements d'extraction global de l'acide phosphorique pour les mélanges d'éther testés sur un cycle complet constitué d'une étape d'extraction (T = 25 °C, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 6, $V_{aq\ init} = 50\text{ mL}$), d'une étape de lavage (T = 25 °C, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 10) et d'une étape de dés extraction (T = 50 °C, agitation 50 minutes 120 rpm, O/A = 0,5). À gauche sélectivité vis-à-vis de fer et à droite sélectivité vis-à-vis du magnésium.

3.2. Famille des acétates d'alkyle

La Figure II-12 et la Figure II-13 montrent le rendement d'extraction global de l'acide phosphorique et la sélectivité obtenus à l'issue de l'ensemble des étapes d'extraction-lavage-désextraction avec les mélanges à base d'isoamyl acétate ou de butyl acétate. Les concentrations d'extractant dans les mélanges étudiés et les coefficients de distribution obtenus sont rapportées dans le Tableau II-8. La présence d'une ramification entre les deux acétates sélectionnés (isoamyl acétate et butyl acétate) n'a pas d'effet notable sur l'extraction de l'acide phosphorique. La sélectivité de l'acétate ramifié est légèrement supérieure à celle de l'équivalent linéaire comme nous pouvons le voir dans la Figure II-12 et la Figure II-13. Les rendements de récupération de l'acide phosphorique par les acétates employés comme diluant seul ou en mélange avec le TBP, le DIBC ou l'ATS sont systématiquement supérieurs à 65%, ce qui fait de ces composés de bons candidats pour remplacer le DiPE.

Le dibutyl acétate employé seul ou en mélange avec l'ATS, le DiBC ou le TBP, donne des résultats qui sont proches du système de référence. Leur sélectivité est plus faible que celle du système TBP/DiPE, mais les deux molécules présentant des ramifications ont l'avantage de pouvoir être employées seules sans conduire à la formation d'une troisième phase. Les mélanges d'acétate avec le DiBC et l'ATS donnent les meilleurs résultats qui sont globalement supérieurs à ceux obtenus avec le système acétate-TBP.

Mélanges testées	[extractant]	$D_{H_3PO_4}$
Isoamyl acétate		$1,3 \times 10^{-1}$
10%ATS -90%Isoamyl acétate	0,25	$1,3 \times 10^{-1}$
10%DiBC-90%Isoamyl acétate	0,60	$1,2 \times 10^{-1}$
13%TBP 87% Isoamyl acétate	0,42	$1,3 \times 10^{-1}$
Butyl Acétate		$1,7 \times 10^{-1}$
10%ATS-90%Butyl Acétate	0,25	$1,4 \times 10^{-1}$
10% DiBC-90% Butyl Acétate	0,60	$1,5 \times 10^{-1}$
11%TBP 89%Butyl Acétate	0,37	$1,6 \times 10^{-1}$

Tableau II-8 : Compositions des mélanges d'acétate et coefficients de distribution obtenus à l'issue de l'étape d'extraction (T = 25 °C, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 6, $V_{aq\ init} = 50\text{ mL}$).

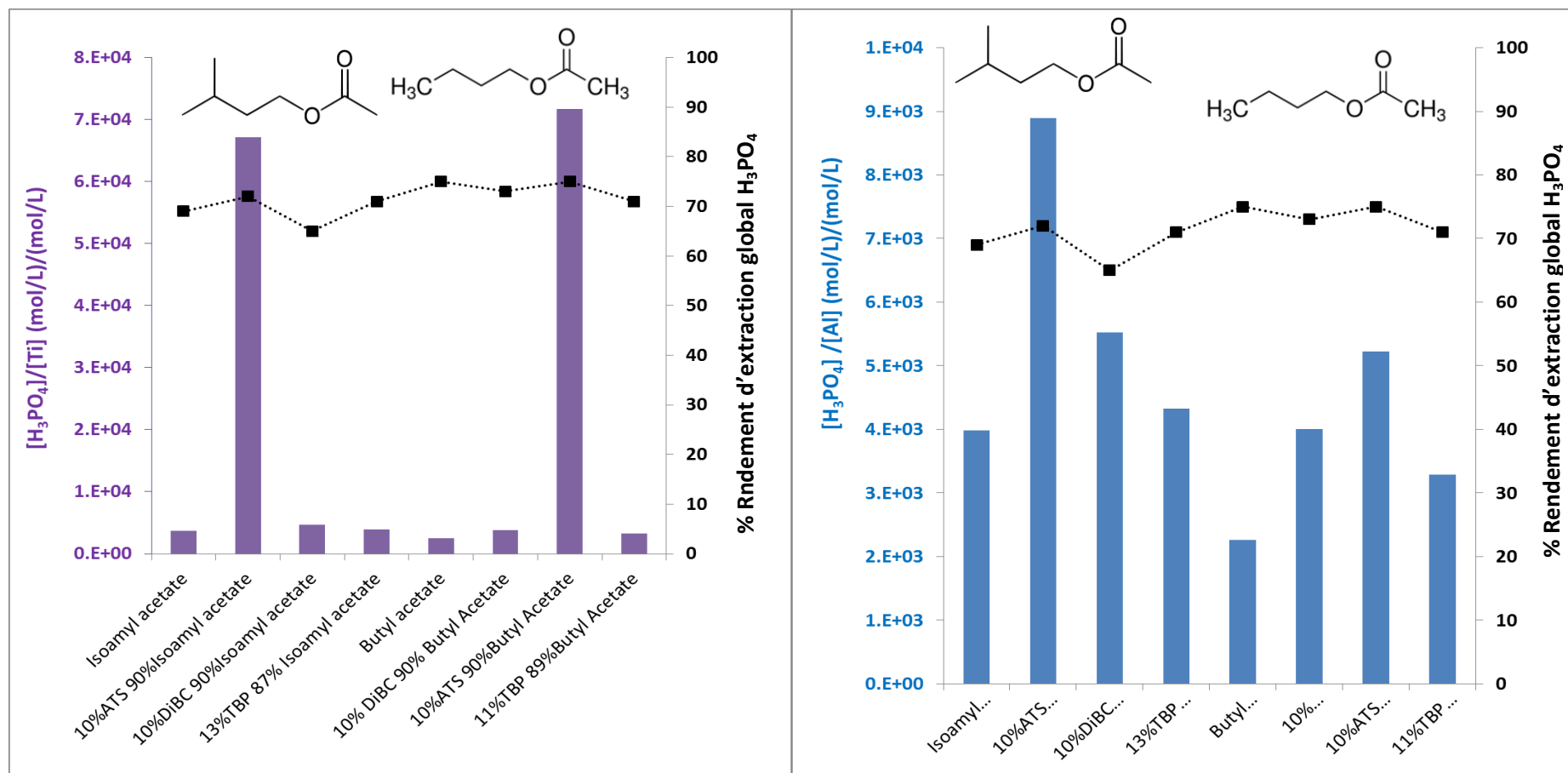


Figure II-12 : Sélectivités et rendements d'extraction global de l'acide phosphorique pour les mélanges d'acétate testés sur un cycle complet constitué d'une étape d'extraction (T = 25 °C, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 6, V_{aq init} = 50 mL), d'une étape de lavage (T = 25 °C, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 10) et d'une étape de dés extraction (T = 50 °C, agitation 50 minutes 120 rpm, O/A = 0,5). À gauche sélectivité vis-à-vis du titane et à droite sélectivité vis-à-vis de l'aluminium.

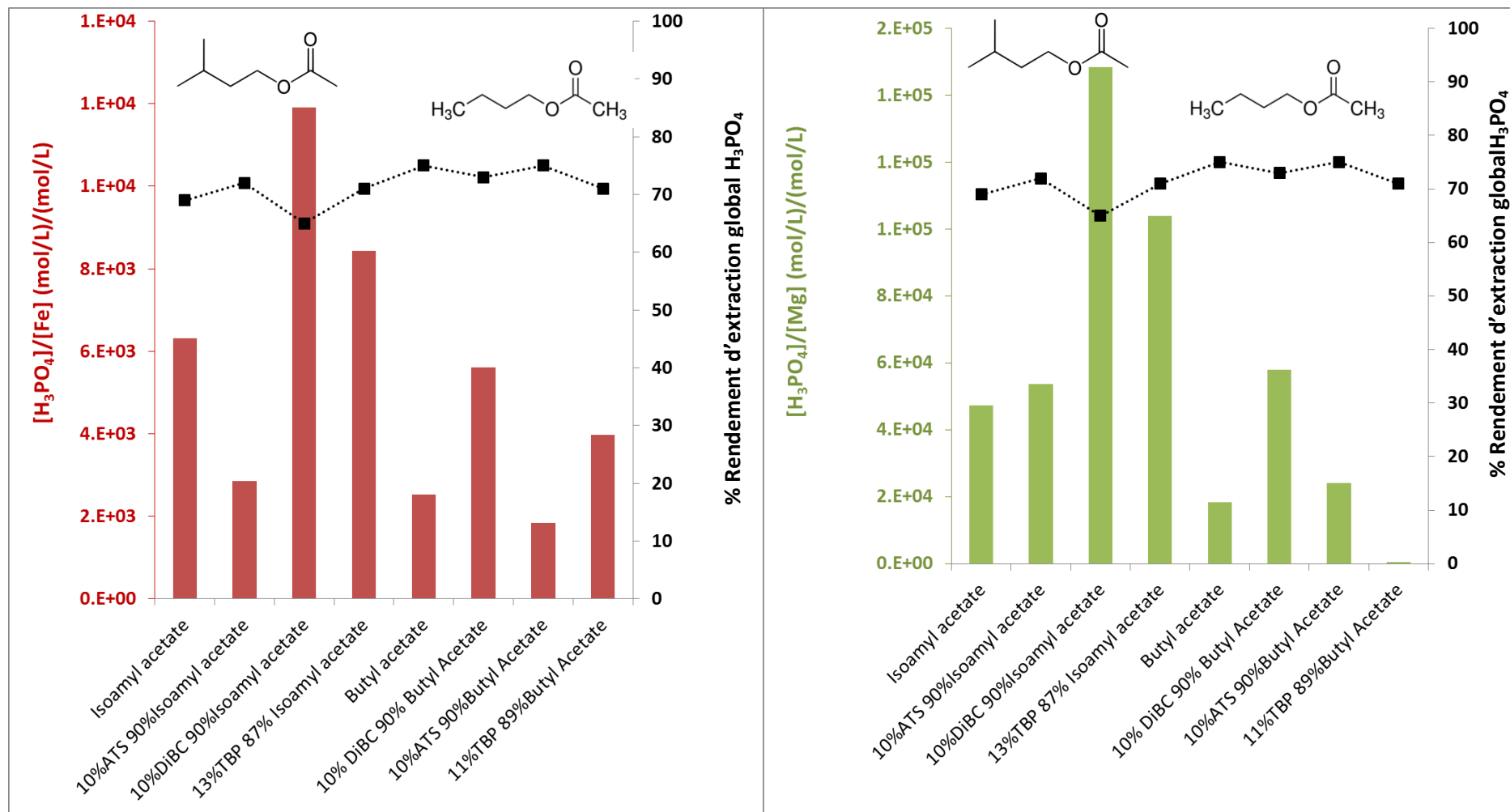


Figure II-13 : Sélectivités et rendements d'extraction global de l'acide phosphorique pour les mélanges d'acétate testés sur un cycle complet, constitué d'une étape d'extraction ($T = 25$ °C, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 6$, $V_{aq\ init} = 50$ mL), d'une étape de lavage ($T = 25$ °C, agitation 10 min 120 rpm, $O/A = 10$) et d'une étape de dés extraction ($T = 50$ °C, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$) A gauche, sélectivité vis-à-vis de fer et à droite sélectivité vis-à-vis du magnésium.

3.3. Famille des alcanes en présence d'octanol

La Figure II-14 et la

Figure II-15 présentent les résultats obtenus avec les mélanges d'alcane en présence d'octanol. Le kérosène ou le cyclohexane conduisent systématiquement à un système triphasique après l'équilibre d'extraction en absence de modificateurs de phase. L'ajout d'un modificateur de phase est nécessaire pour pouvoir tester ces diluants. L'octanol a été ajouté comme modificateur de phase dans les proportions octanol : (10% extractant + 90% diluant)= 7:3 v/v ou 6:4 v/v. Le Tableau II-9 rassemble les concentrations des extractants dans les mélanges étudiés et rapporte les coefficients de distribution obtenu pour l'acide phosphorique lors de l'étape d'extraction.

Cette série de mélanges présente la plus faible sélectivité parmi les trois familles testées. La revue bibliographique effectuée dans le chapitre I sur l'effet des différentes fonctions lors de l'extraction de l'acide phosphorique permet d'estimer que la diminution de la sélectivité est liée à la présence de l'octanol qui joue le rôle de modificateur de phase mais qui pourrait également extraire les impuretés métalliques. En dépit des bons rendements de restitution de l'acide phosphorique, travailler avec un mélange ternaire constitué d'un diluant et d'un extractant et d'un modificateur des phase rend difficile le pilotage industriel à cause d'éventuelles déformulations au cours du fonctionnement du procédé liées aux pertes par solubilité ou à l'évaporation.

Mélanges testés	[extractant]	$D_{H_3PO_4}$
10 % ATS - 90 % kérosène/octanol 7:3 v/v	0,23	$1,3 \times 10^{-1}$
10 % DiBC – 90 % kérosène/octanol 7:3 v/v	0,60	$1,0 \times 10^{-1}$
10 % ATS- 90 % cyclohexane/octanol 7:3 v/v	0,22	$1,0 \times 10^{-1}$
10 % DiBC-90 % cyclohexane/octanol 7:3 v/v	0,58	$9,6 \times 10^{-2}$
10 % ATS-90 % kérosène/octanol 6:4 v/v	0,22	$1,3 \times 10^{-1}$
10 % DiBC-90 % kerosene/octanol 6:4 v/v	0,58	$1,2 \times 10^{-1}$

Tableau II-9: Compositions des mélanges d'alcanes et d'éthanol et coefficients de distribution obtenus à l'issue de l'étape d'extraction (T = 25 °C, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 6, $V_{aq\ init} = 50\ mL$)

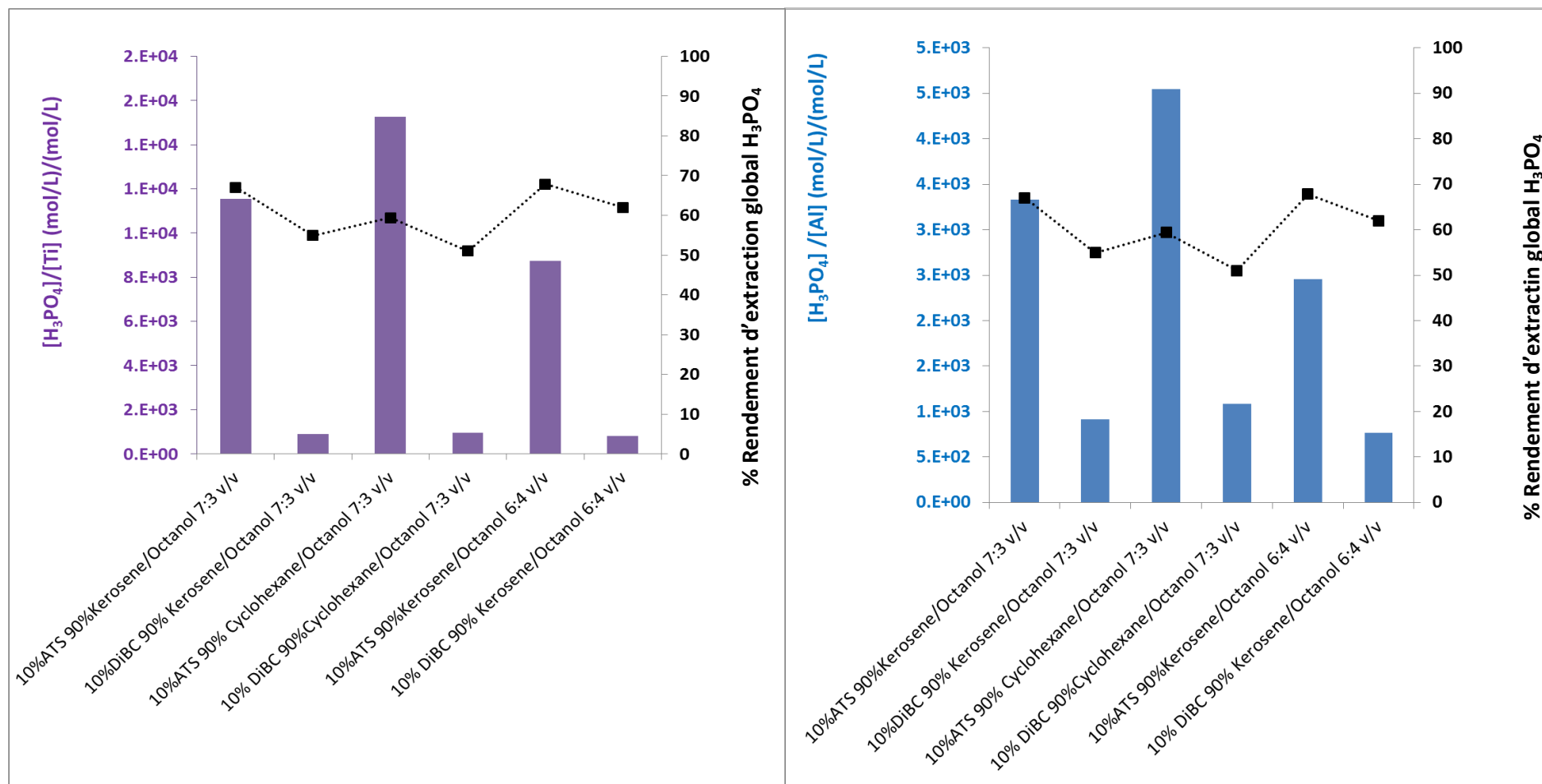


Figure II-14 : Sélectivités et rendements d'extraction global de l'acide phosphorique pour les mélanges d'alcane modifiés par l'ajout d'octanol sur un cycle complet comprenant une étape d'extraction ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 min 120 rpm, O/A = 6, $V_{\text{aq init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 min 120 rpm, O/A = 10) et une étape de dés extraction ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 50 min 120 rpm, O/A = 0,5). À gauche sélectivité vis-à-vis du titane et à droite sélectivité vis-à-vis de l'aluminium.

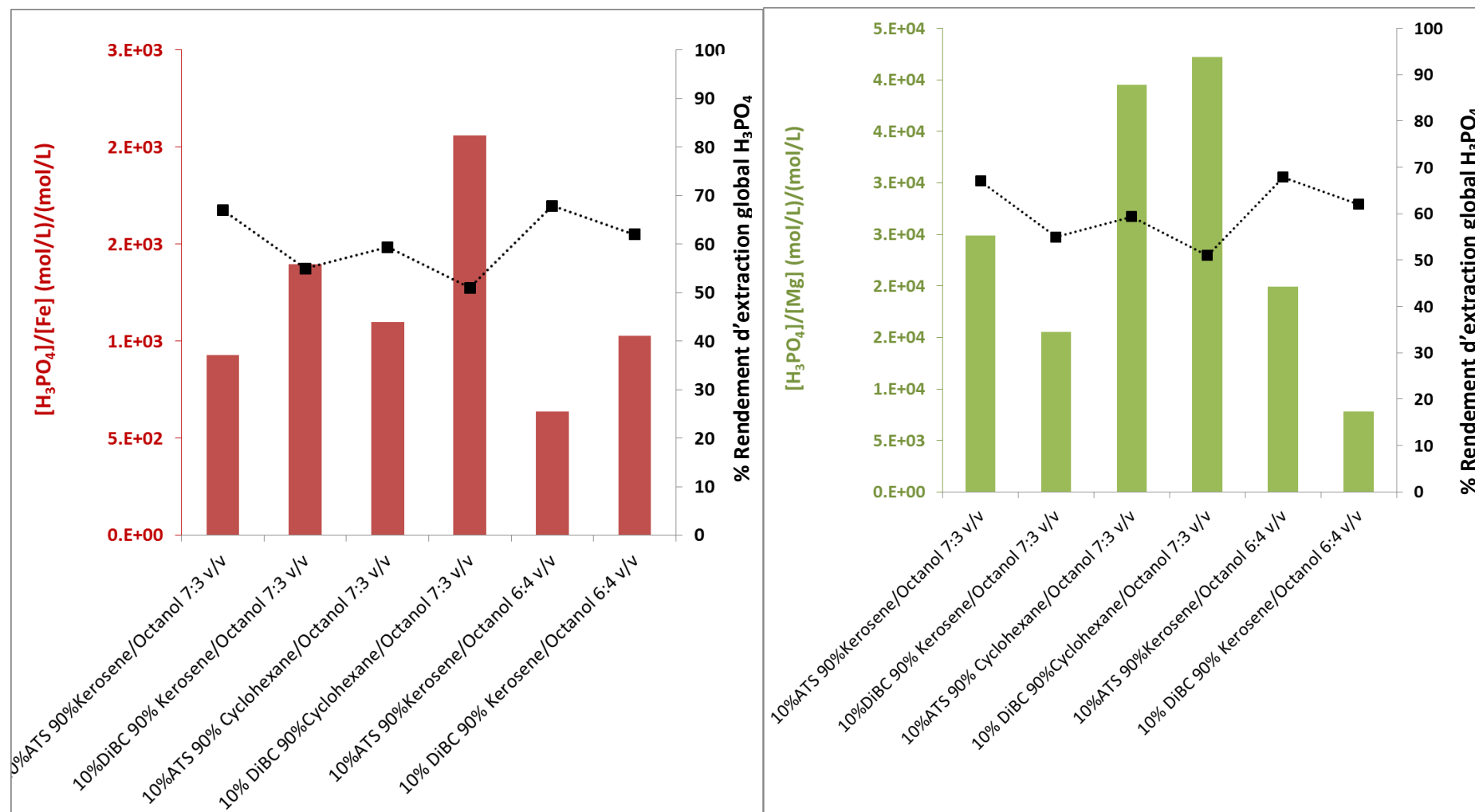


Figure II-15 : Sélectivités et rendements d'extraction global de l'acide phosphorique pour les mélanges d'alcane modifiés par l'ajout de l'octanol sur un cycle complet comprenant une étape d'extraction ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 6$, $V_{aq\text{ init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 10$) et une étape de dés extraction ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$). À gauche sélectivité vis-à-vis du fer et à droite sélectivité vis-à-vis du magnésium.

3.4. Conclusion sur le screening des nouveaux diluants

Les résultats présentés ont permis de comparer l'influence de la nature et de la ramification des diluants sélectionnés sur l'extraction de l'acide phosphorique et la sélectivité vis-à-vis des métaux.

Dans le cas des éthers, la ramification isopropyle conduit à de meilleurs rendements d'extraction et de meilleures sélectivités. Malheureusement, cet encombrement favorise également la formation d'une troisième phase. À l'issue des tests de screening, le DiPE et le DBE ont été retenus comme diluant pour la suite du travail même si les acétates semblent également être des molécules intéressantes pour des études ultérieures.

En effet, les performances des acétates purs ou en mélange sont satisfaisantes puisque le rendement de récupération de l'acide phosphorique sur un cycle complet est supérieur à 65 %. Cependant, cette étude a permis de montrer que la sélectivité des solvants à base d'acétate est plus faible que celle du système de référence. Malgré tout, l'étude de ces molécules n'a pas été poursuivie dans ce travail car la littérature indique que les acétates ont tendance à s'hydrolyser¹⁹, ce qui limite notre intérêt pour ces molécules pour une application industrielle.

4. Optimisation de la formulation du solvant d'extraction

Dans ce paragraphe nous avons essayé de trouver la fraction optimale d'extractant à employer en mélange avec le diluant afin d'obtenir des rendements d'extraction et de dés extraction et des sélectivités optimales. Pour cela, nous avons fait varier la teneur en extractant de 10 à 50 % massique comme illustré dans la Figure II-16, en nous limitant ici du cas des DiPE.

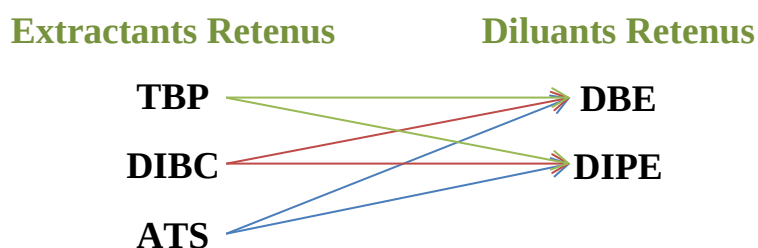


Figure II-16 : Combinaisons extractants-diluants pour la formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique.

4.1. Effet de la teneur en extractant sur l'extraction et la désextraction de H_3PO_4 pour les systèmes ATS/DiPE et DiBC/DiPE

Nous avons évalué ici le coefficient de distribution de l'acide phosphorique et les rendements d'extraction et de désextraction de l'acide phosphorique pour l'ATS, le DiBC et le TBP en augmentant la teneur de l'extractant dans le solvant (Figure II-17 à Figure II-19).

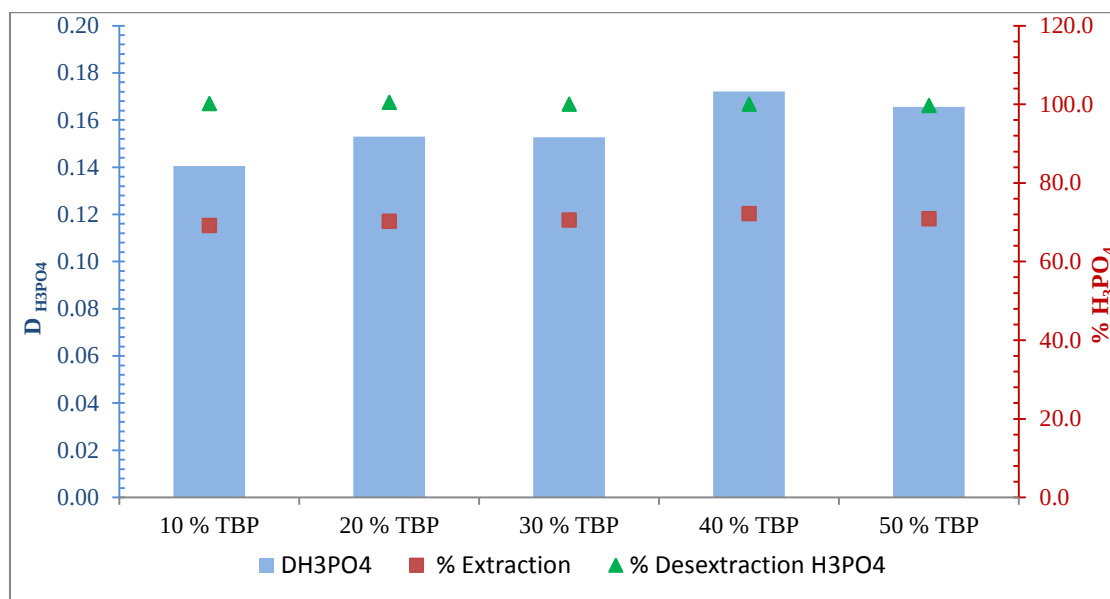


Figure II-17 : Coefficients de distribution de H_3PO_4 ($D_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) lors de l'extraction et rendements d'extraction et de désextraction pour un mélange constitué de TBP et DiPE. Expériences réalisées sur un cycle complet comprenant une étape d'extraction ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 6, $V_{\text{aq init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, O/A = 10) et une étape de désextraction à l'eau ($T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, O/A = 0,5). Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

On observe que la variation de la concentration de TBP dans le DiPE entre 10 et 50 % massique n'a pas d'impact significatif sur les rendements d'extraction et de désextraction. Cela s'explique par le fait que l'on se trouve dans la zone où le DiPE contribue déjà beaucoup à l'extraction de H_3PO_4 .

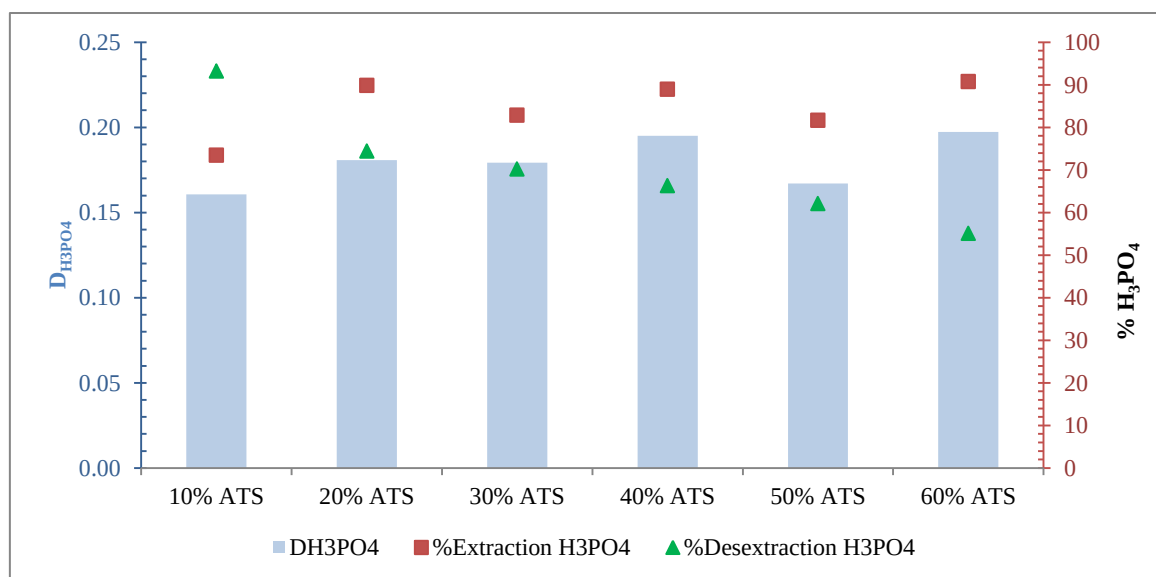


Figure II-18 : Coefficients de distribution de H_3PO_4 ($D_{H_3PO_4}$) lors de l'extraction et rendements d'extraction et de désextraction pour un mélange constitué d'ATS et de DiPE. Expériences réalisées sur un cycle complet, comprenant une étape d'extraction ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A=6$, $V_{aq\text{ init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 10$) et une étape de désextraction à l'eau ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$). Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

La concentration d'ATS a peu d'effet sur le rendement d'extraction probablement parce que l'on se trouve dans la région où le DiPE contribue déjà beaucoup à l'extraction de H_3PO_4 . On observe par contre que l'augmentation de la concentration en ATS dans le solvant diminue le rendement de désextraction qui passe de 93 % pour 10 % d'ATS dans la phase organique de départ à 55 % pour 60 % d'ATS dans la phase organique de départ. Des teneurs supérieures à 60 % conduisent à une séparation des phases par décantation naturelle trop lente (temps de séparation supérieur à 4h).

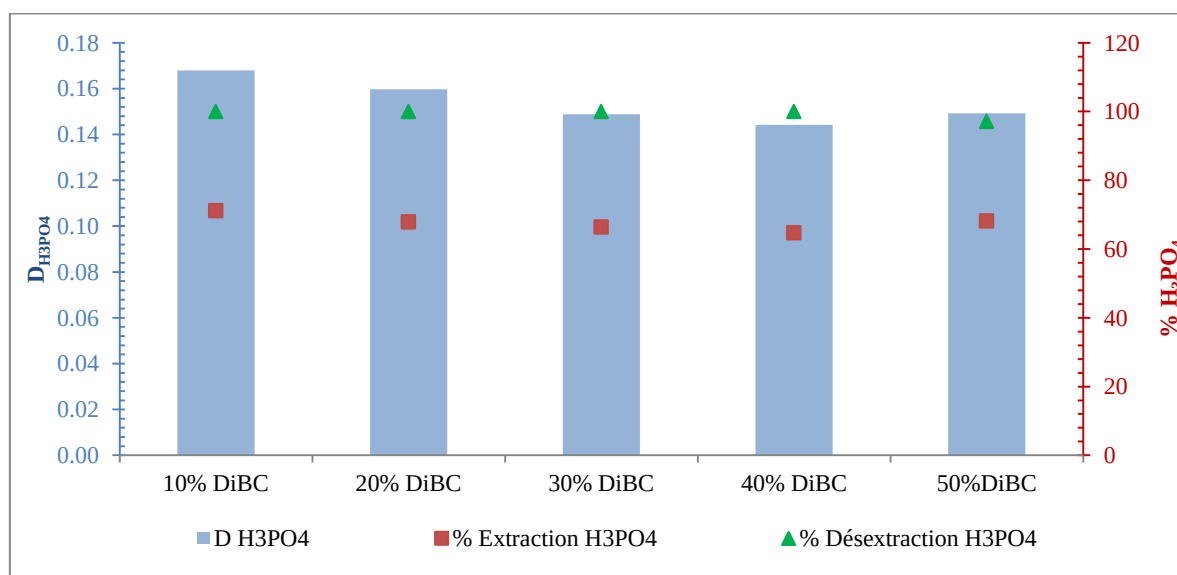


Figure II-19 : Coefficients de distribution de H_3PO_4 ($D_{H_3PO_4}$) lors de l'extraction et rendements d'extraction et de désextraction pour un mélange constitué de DiBC et DiPE. Expériences réalisées sur un cycle complet, comprenant une étape d'extraction ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 6$, $V_{aq\text{ init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 10$) et une étape de désextraction à l'eau ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$). Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

Comme pour le TBP, on constate que l'augmentation de la concentration en DiBC dans le solvant d'extraction ne modifie pas les rendements d'extraction et de dés extraction de l'acide phosphorique. Néanmoins, pour ce système des teneurs supérieures à 50 % conduisent à la solidification de la phase organique après mise en contact du jus d'alimentation avec le solvant d'extraction, ce qui est problématique d'un point de vue industriel. Pour cette raison le mélange constitué de 10 % DiBC dans le DiPE a été sélectionnée pour la suite du travail.

4.2. Effet de la teneur en extractant sur la sélectivité des systèmes ATS/DiPE et DiBC/DiPE

Dans le paragraphe 0, nous avons pu observer que le DiBC et l'ATS donnent les meilleurs résultats de sélectivité pour tous les éléments métalliques étudiés. La Figure II-20, la Figure II-21 et la Figure II-22 montrent l'effet de la concentration en extractant sur la pureté de l'acide phosphorique en sortie de cycle pour les mélanges TBP/DiPE, ATS/DiPE et DiBC/DiPE.

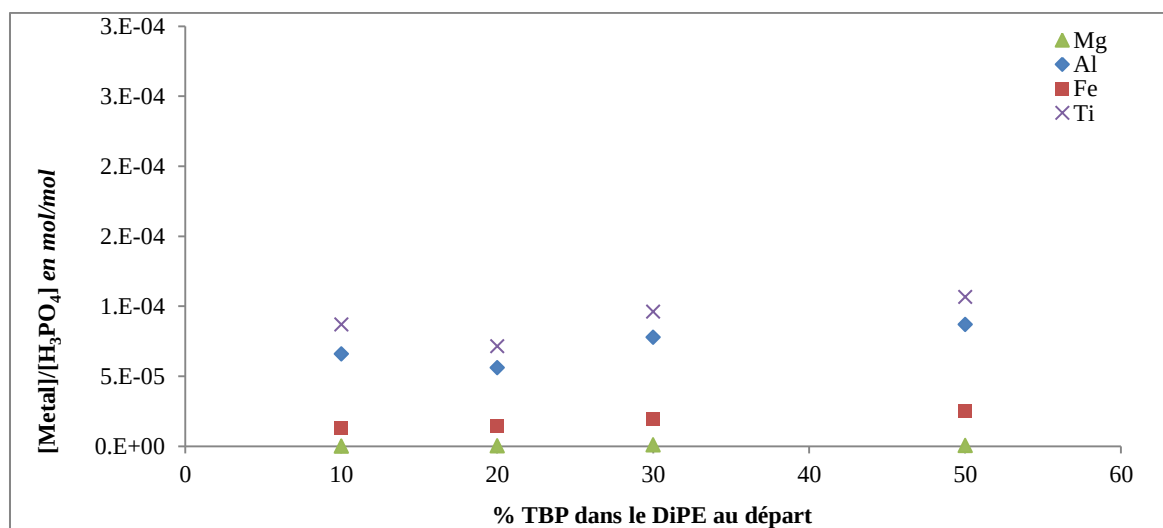


Figure II-20 : Teneurs en impuretés dans l'acide phosphorique purifié exprimée en $[\text{Métal}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ en fonction de la teneur en TBP dans le DiPE. Expérience réalisée sur un cycle complet comprenant une étape d'extraction ($T = 25^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 6$, $V_{\text{aq init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 10$) et une étape de dés extraction à l'eau ($T = 50^\circ\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$). Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

Dans le cas des mélanges TBP/DiPE, on observe que la variation de la teneur en TBP dans le mélange a très peu d'impact sur le rapport $[\text{Métal}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$. Néanmoins l'augmentation de la teneur en TBP dans le DiPE augmente la densité du solvant et sa viscosité. On a pu constater une augmentation appréciable de la durée de séparation physique des phases par décantation naturelle. Pour des teneurs en TBP inférieures à 10 %, une troisième phase a été systématiquement observée. Pour ces raisons la formulation proposée par Prayon (10 % TBP dans le DiPE) est optimale pour la purification de l'acide phosphorique.

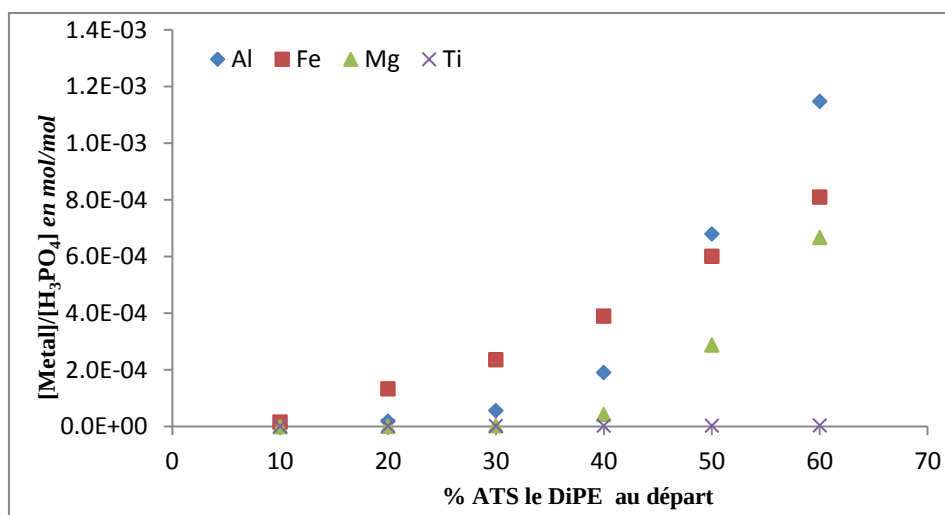


Figure II-21 : Teneurs en impuretés dans l'acide phosphorique purifié exprimée en $[\text{Métal}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ en fonction de la teneur en ATS dans le DiPE. Expériences réalisées sur un cycle complet, comprenant une étape d'extraction ($T = 25^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 6$, $V_{\text{aq init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 10$) et une étape de dés extraction à l'eau ($T = 50^\circ\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$). Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

Dans le cas de l'ATS, on observe une forte diminution de la sélectivité du solvant vis-à-vis de Al, Fe et Mg avec l'augmentation de la teneur en extractant dans le mélange. Pour toutes les compositions testées la sélectivité vis-à-vis de l'aluminium demeure excellente. Par la suite, nous allons privilégier le mélange à faible teneur en ATS, c'est-à-dire le mélange 10% ATS dans le DiPE, car l'efficacité de la dés extraction est également diminuée par l'augmentation de la teneur en ATS dans le solvant.

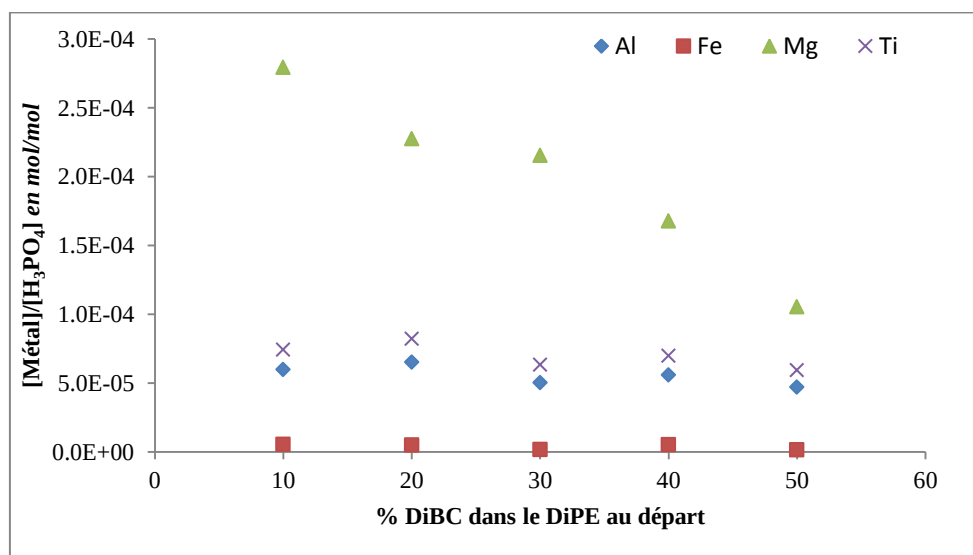


Figure II-22 : Teneurs en impuretés dans l'acide phosphorique purifié exprimée en $[\text{Métal}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ en fonction de la teneur en DiBC dans le DiPE. Expériences réalisées sur un cycle complet, comprenant une étape d'extraction ($T = 25^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 6$, $V_{\text{aq init}} = 50\text{ mL}$), une étape de lavage ($T = 25^\circ\text{C}$, agitation 10 minutes 120 rpm, $O/A = 10$) et une étape de dés extraction à l'eau ($T = 50^\circ\text{C}$, agitation 50 minutes 120 rpm, $O/A = 0,5$). Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

Dans le cas du DiBC, nous observons une amélioration de la sélectivité du Mg lorsque la teneur en DiBC dans le solvant augmente. Des concentrations plus importantes de DiBC dans le solvant n'ont pas pu être testées à cause de la solidification du solvant lors de son contact avec l'acide phosphorique. Afin d'éviter cela, nous avons décidé de garder la formulation 10 % DiBC dans la suite de ce travail.

5. Influence du rapport des volumes des phases sur la purification de l'acide phosphorique en présence des solvants formulés

5.1. Étude du système ATS/DiPE

5.1.1. Optimisation du rapport des volumes des phases pour un solvant d'extraction contenant 10% massique d'ATS diluée le DiPE

Cette partie a pour objectif d'identifier les rapports des volumes des phases (O/A) qui conduisent à l'obtention des meilleurs coefficients de distribution ($D_{H_3PO_4}$) et des meilleurs rendements d'extraction (%E) de l'acide phosphorique pour les étapes d'extraction, de lavage et de dés extraction.

5.1.1.1. Optimisation de l'extraction

Dans cette étape le solvant hydraté est mis en contact avec le jus de procédé à 14 mol/L en employant des rapports O/A compris entre 1 et 8. Les échantillons ainsi préparés ont été agités à l'aide du Thermoshaker à une fréquence de 120 allers-retours par minute et à une température de 25 °C pendant 10 minutes. Les phases aqueuses et organiques ont été collectées puis analysées après agitation puis décantation pendant 30 minutes.

La Figure II-23 montre l'influence de la variation du rapport des volumes des phases O/A lors de l'étape d'extraction sur le coefficient de distribution de l'acide phosphorique et le rendement d'extraction.

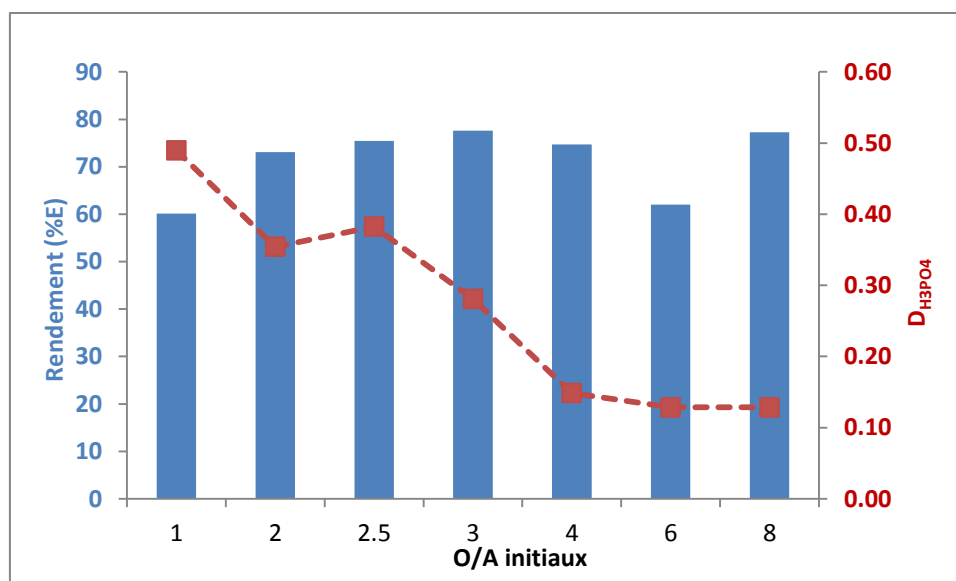


Figure II-23 : Variations du coefficient de distribution et du rendement d'extraction de l'acide phosphorique en fonction du rapport des volumes des phases initiaux pour le mélange 10 % massique de ATS dans le 90 % massique DiPE. Température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, volume initial de la phase organique $\approx$ 300 mL. Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

On remarque que le rendement d'extraction maximum de l'acide phosphorique est obtenu pour un O/A de 3 avec une valeur de 79 %, mais ce maximum n'est pas significatif étant donné les incertitudes sur les rendements. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue avec le système TBP/DiPE pour un rapport des volumes des phases O/A de 6 (73 % d'extraction de H_3PO_4).

L'analyse de ces informations permet de conclure qu'il est inutile de travailler à un rapport des volumes des phases O/A supérieur à 3 car aucune amélioration du rendement d'extraction n'est observée au-delà de ce rapport. De plus, le paragraphe 2 met en évidence que l'emploi d'un rapport des volumes des phases de 3 évite la formation d'une troisième phase pour le système TOA/DiPE. Finalement, un rapport des volumes des phases plus faible induit une plus grande compacité du procédé ce qui présente un intérêt tant du point de vue économique (réduction du volume de stock et de la quantité de solvant immobilisé dans les colonnes, zones ATEX) que chimique (le DiPE possède un point flash bas ce qui entraîne des risques d'explosion).

5.1.1.2. Optimisation du lavage

Dans cette étape, l'effet de la variation du rapport des volumes des phases sur l'efficacité du lavage a été évalué. Pour cela, deux litres du mélange ATS/DiPE hydraté ont été mis en contact avec l'acide WPA en employant un rapport des volumes des phases O/A = 3 pour l'extraction. Après décantation les phases organique et aqueuse ont été séparées et caractérisées. La phase organique a été ensuite divisée en six échantillons. Une solution d'acide analytique ayant la même teneur en acide que le

raffinat a également été préparée. Sa concentration exacte a été vérifiée par titrage. Chaque échantillon de phase organique a été lavé avec cette solution d'acide analytique en employant un rapport des volumes des phases O/A variable compris entre 1 et 20. Les phases organiques lavées ont ensuite subi une étape de dés extraction par contact avec de l'eau milliQ à un rapport des volumes des phases O/A = 0,5. La teneur en métaux dans l'acide purifié a été déterminée par ICP-OES et les résultats sont présentés dans la Figure II-24. Les volumes des phases organiques et aqueuses sont à peu près constants lors de cette étape. La concentration d'acide phosphorique dans la phase organique a légèrement augmenté.

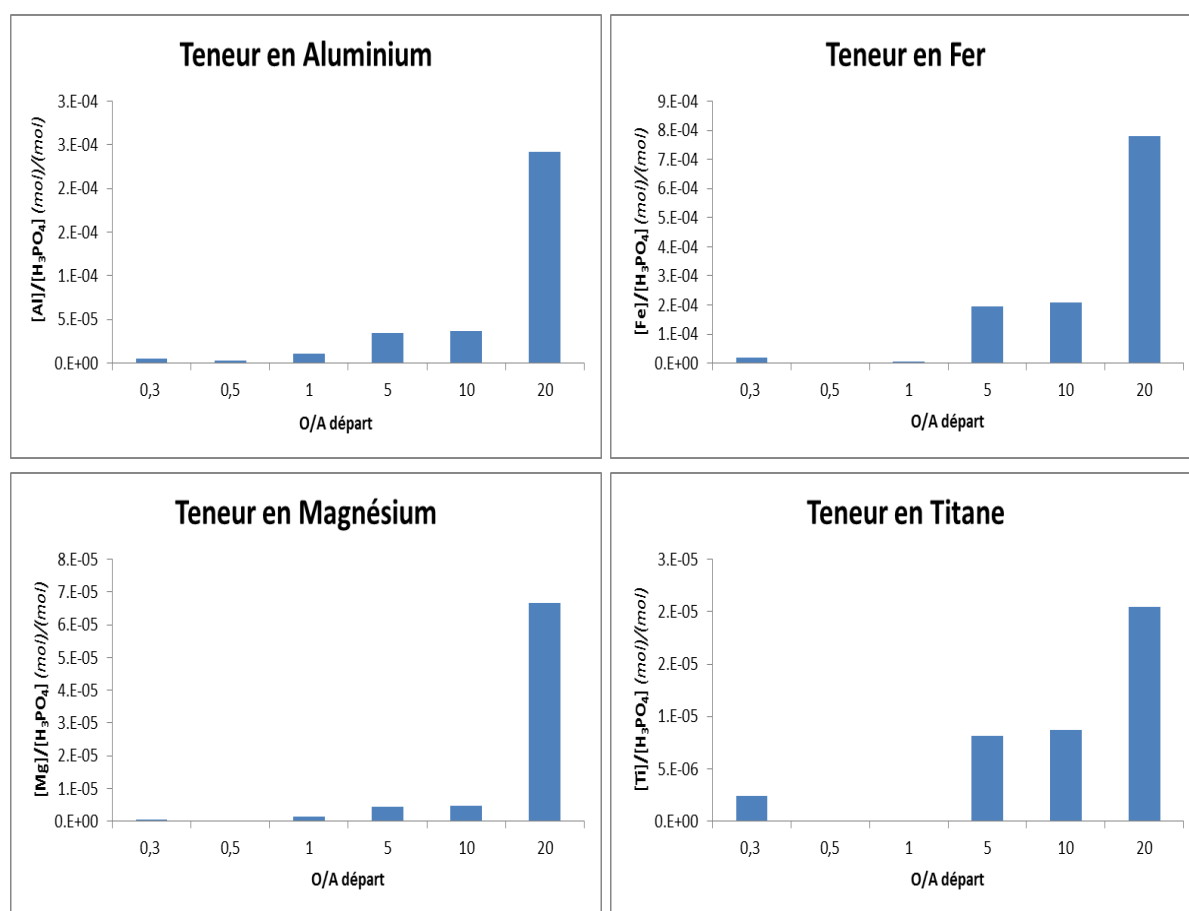


Figure II-24 : Évolution de la concentration de l'aluminium, du fer, du magnésium et du titane en fonction des O/A initiaux définis pour l'étape de lavage pour le mélange ATS/DiPE. Les barres bleues représentent la concentration en métaux dans l'acide purifié en $[M]/[H_3PO_4]$ exprimée en (mol/mol), cela permet d'homogénéiser les résultats. Lors de l'étape d'extraction : température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A = 3, volume de phase organique initial $\approx$ 300 mL. Lors de l'étape de lavage : température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A variable compris entre 1 et 20. Pour la dés extraction : température 50 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 50 minutes, O/A = 0,5. Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

Dans la Figure II-24, les barres bleues représentent la concentration de chaque métal dans la phase aqueuse après dés extraction en fonction des O/A retenus pour l'étape de lavage. On remarque une baisse de l'efficacité du lavage lorsque le rapport des volumes des phases O/A est supérieur ou égal à 5 pour l'aluminium, le fer et le titane. Dans le cas du magnésium, cette chute est visible à une valeur

du rapport des volumes des phases O/A de 20. Cela est attendu car l'ATS est le système qui présente le meilleur rendement d'extraction mais également la sélectivité la plus faible (à l'exception du titane). Ainsi, le rapport des volumes des phases choisi pour le lavage de l'acide phosphorique avec le système ATS/DiPE est fixé à O/A = 1. Ces résultats suggèrent que le volume d'acide phosphorique employé dans le lavage impacte son efficacité.

5.1.2.3. Optimisation de la dés extraction

Afin d'optimiser l'étape de dés extraction nous avons effectué des contacts successifs d'un échantillon de phase organique avec des fractions de 10 mL d'eau milliQ, jusqu'à l'épuisement complet de la phase organique. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-10.

Contact	Départ	Après équilibre			
	O/A à la dés extraction	[H ₃ PO ₄] _{laq}	%Dés extraction relatif	n _{dés extrait} (mol)	Dés extraction (%)
1 ^{er}	20*	11 mol/L	61*	0,53	61
2 ^{ème}	15*	9 mol/L	69*	0,20	23
3 ^{ème}	10*	3 mol/L	56	0,03	4
4 ^{ème}	8	1 mol/L	40	0,01	1
n _{total départ} (mol)	0,86	n _{total dés extrait} (mol)		0,77	88 %

Tableau II-10 : Pourcentages de dés extraction de l'acide phosphorique et nombre de moles d'acide phosphorique dés extrait (n_{dés extrait}) après une série de contacts de dés extraction de l'acide phosphorique à 50 °C. Phase organique : mélange de 10 % massique d'ATS dans le DiPE (lors de sa formulation).

On observe qu'en dépit de quatre équilibres, il reste toujours une fraction résiduelle d'acide phosphorique dans le solvant. Les deux premiers contacts ont participé à la hauteur de 84 % à la dés extraction de l'acide phosphorique. On observe également que l'acide purifié obtenu en sortie de procédé a une concentration en acide phosphorique de 8,1 mol/L, ce qui correspond au mélange des différentes fractions collectées.

Nous concluons qu'en changeant le rapport des volumes des phases initiaux pour les différentes étapes (extraction, lavage, dés extraction), il est possible d'obtenir un rendement de purification (extraction et dés extraction) de l'acide phosphorique de 70 % pour le système ATS/DiPE, ce qui reste comparable à celui obtenu avec le système Prayon (73 %). L'ajustement du rapport des volumes des phases pour

l'étape de lavage a également permis d'améliorer la sélectivité. Le point fort de ce système reste sa sélectivité vis-à-vis du titane.

5.2. Système composé par le DBE pur

5.2.1. Optimisation des conditions opératoires

5.2.1.1. Optimisation de l'extraction

Le protocole expérimental employé dans cette étape est identique à celui décrit dans le paragraphe 5.1.1.1. La Figure II-25 montre l'évolution du coefficient de distribution de l'acide phosphorique et du rendement d'extraction de l'acide phosphorique en fonction du rapport des volumes des phases.

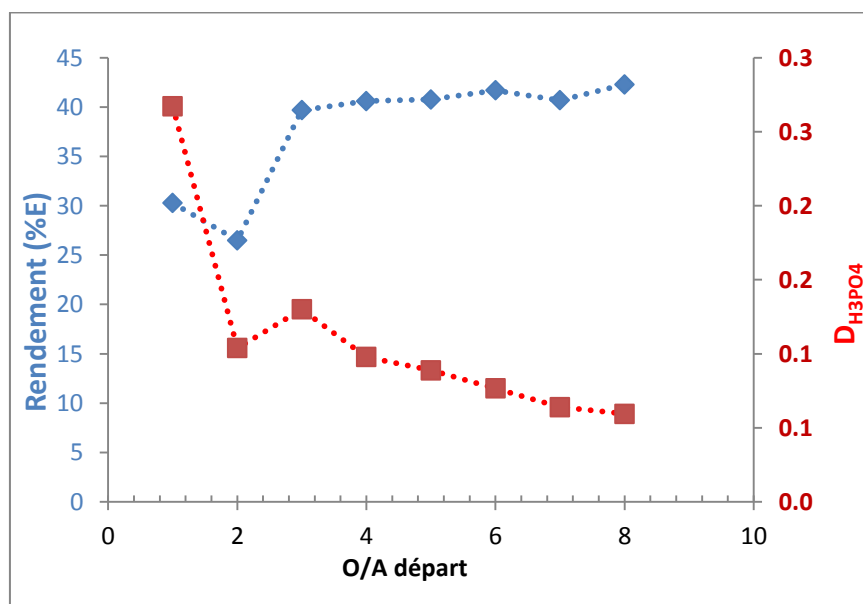


Figure II-25 : Variations du coefficient de distribution et du rendement d'extraction de l'acide phosphorique en fonction du rapport des volumes des phases O/A en utilisant le DBE pur comme solvant d'extraction. Température = 25 °C, vitesse d'agitation = 120 rpm, temps d'agitation = 10 minutes, O/A variable et compris entre 1 et 8, Phase organique : DBE pur, volume de la phase organique initial $\approx$ 300 mL. Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

Les résultats montrent qu'il n'y a aucun intérêt d'un point de vue pratique à travailler avec un rapport des volumes des phases O/A supérieur à 3 car aucune amélioration du rendement d'extraction n'est observée au-delà de ce rapport.

Nous avons également évalué l'impact du changement du rapport des volumes des phases O/A sur la sélectivité du solvant vis-à-vis de l'aluminium, du fer, du magnésium et du titane.

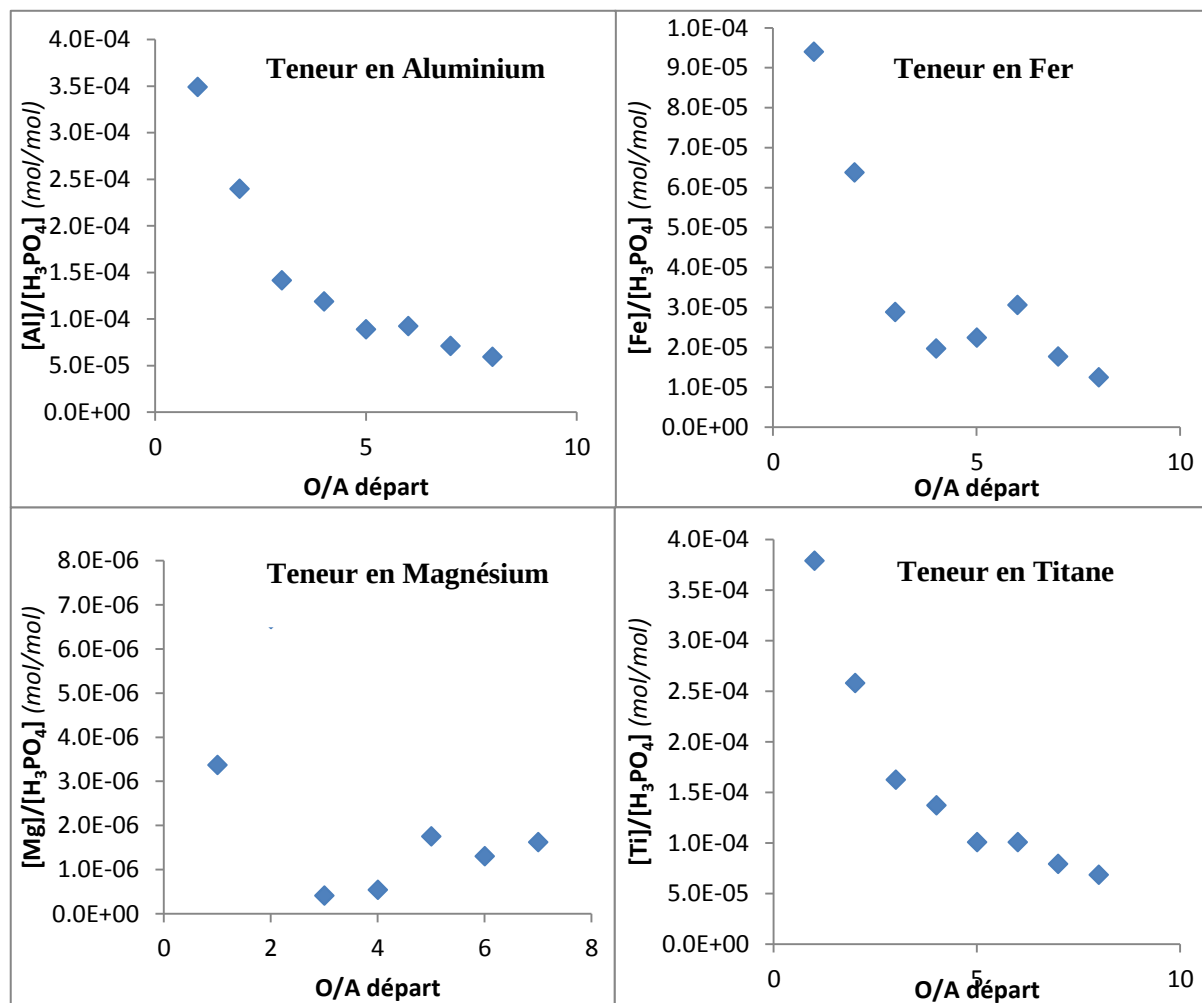


Figure II-26 : Rapports entre la concentration molaire en élément métallique extrait et la concentration molaire en acide phosphorique extrait en fonction du rapport des volumes des phases initiaux lors de l'étape d'extraction. Température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A variable compris entre 1 et 8, volume de la phase organique initial $\approx$ 300 mL. Pour la dés extraction : température 50 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 50 minutes, O/A = 0,5. Phase organique, DBE pur récupérée de l'étape d'extraction. Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

Dans la Figure II-26, on peut observer que les quatre métaux étudiés ont des comportements similaires, et que d'une manière générale, l'augmentation du rapport de volume des phases O/A lors de l'étape d'extraction améliore la sélectivité du solvant.

Pour l'étape d'extraction, le rapport des volumes des phases O/A = 3 est optimal pour le rendement d'extraction. Un gain en sélectivité a été observé pour des valeurs plus importantes. Néanmoins, par souci de compacité du procédé, il est préférable de retenir O/A = 3 et de modifier le rapport des volumes des phases de l'étape de lavage afin d'améliorer la sélectivité.

5.2.1.2. Optimisation du lavage acide

Le protocole expérimental employé dans cette partie a été décrit dans le paragraphe 5.1.1.2. La Figure II-27 montre l'impact sur la sélectivité du changement du rapport des volumes des phases dans l'étape de lavage.

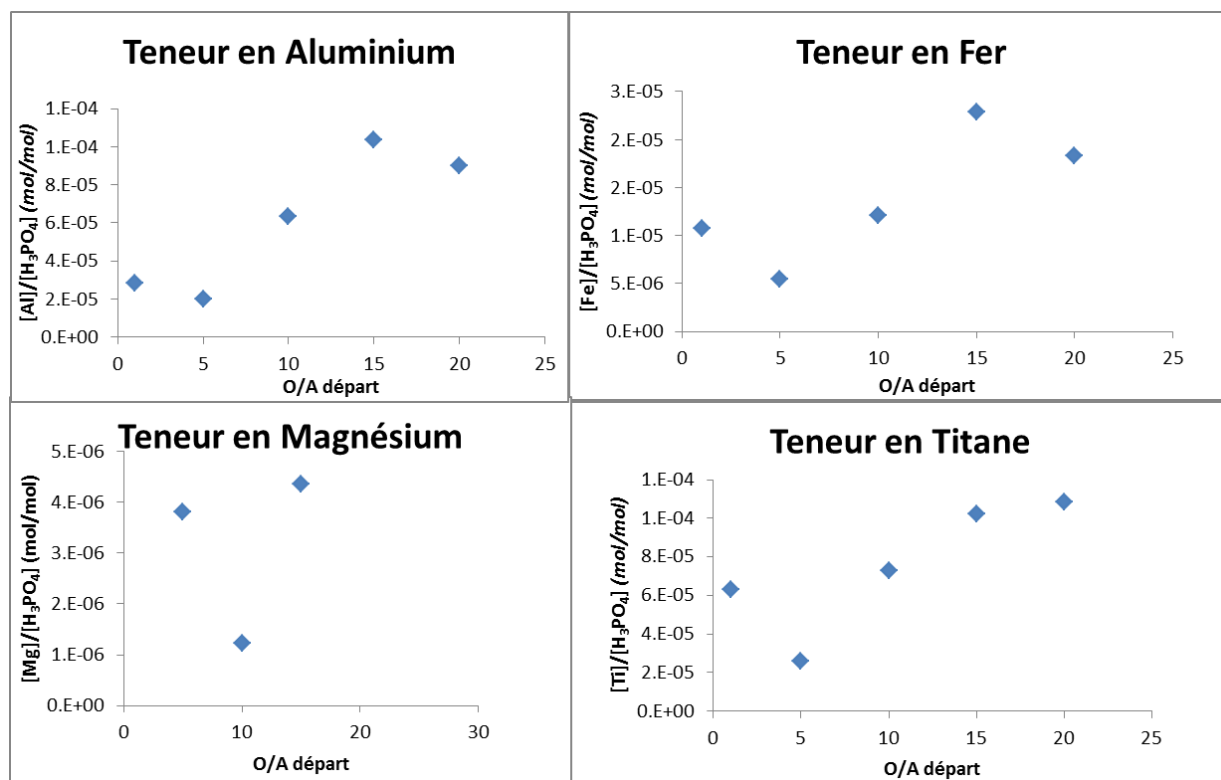


Figure II-27 : Concentrations en métaux dans l'acide purifié en fonction des O/A lors de l'étape de lavage. Les points bleus représentent le rapport $[M]/[H_3PO_4]$ dans l'acide purifié exprimé en (mol/mol). Cela permet d'homogénéiser les résultats. Lors de l'étape d'extraction : température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A = 3, Volume de phase organique initial $\approx$ 300 mL. Lors de l'étape de lavage : température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A variable compris entre 1 et 20, phase organique récupérée de l'étape d'extraction. Pour la dés extraction : température 50 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 50 minutes, O/A = 0,5, phase organique récupéré de l'étape de lavage. Phase aqueuse initiale : acide Prayon D0 (14 mol/L H_3PO_4).

La Figure II-27 montre que le lavage n'a pas l'effet escompté sur tous les métaux. On peut quand même remarquer que le lavage est efficace pour tous les métaux à l'exception du magnésium lorsqu'un rapport des volumes des phases O/A = 5 est employé. Cette valeur sera retenue pour la suite des tests. Les gains en sélectivité lors du changement du rapport O/A ne sont pas très marqués pour un O/A compris entre 1 et 10.

5.2.1.3. Optimisation de la dés extraction

Afin d'optimiser l'étape de dés extraction, nous avons procédé à une hydratation du solvant d'extraction (pré-équilibre avec de l'eau pure), une extraction par contact avec le jus de procédé en employant un O/A = 3, et un lavage par une solution d'acide phosphorique analytique avec un rapport

O/A = 5 qui permet d'avoir un volume de solvant suffisamment important pour réaliser plusieurs tests de dés extraction à partir d'un même échantillon. Nous avons testé une gamme de rapports des volumes des phases O/A compris entre 5 et 30.

L'intérêt dans cette étape est d'obtenir de l'acide purifié le plus concentré possible à la sortie du procédé de purification. Cela permettra notamment de faire des économies lors de l'étape de concentration de l'acide par évaporation en sortie de l'atelier d'extraction solvant. Cela permet également un dimensionnement plus compact des colonnes du procédé. Il est important de garder à l'esprit que la colonne de dés extraction est chauffée à 40°C, ce qui augmente les risques d'explosion liés à des fuites d'éther. Le Tableau II-11 rassemble les résultats obtenus.

O/A dés extraction	Avant dés extraction			Après dés extraction					
	Phase organique départ			Phase organique			Phase aqueuse		
	[H ₃ PO ₄]	V	n	[H ₃ PO ₄]	V	n	[H ₃ PO ₄]	V	n
	mol/L	mL	mol	mol/L	mL	mol (x10 ⁻⁴)	mol/L	mL	mol (x10 ⁻¹)
5	1,8	208	0,4	0,0	187	3	5,5	67	3,7
8		217	0,4	0,0	198	6	7,8	49	3,8
14		216	0,4	0,0	197	3	10,5	35	3,7
30		126	0,2	0,0	112	1	12,0	19	2,2

Tableau II-11 : Synthèse des données obtenues lors de l'optimisation du rapport des volumes des phases O/A pour l'étape de dés extraction suite à l'étape d'extraction avec le DBE

Dans le Tableau II-11 :, nous observons qu'il est possible d'obtenir un acide concentré à 12 mol/L en employant un rapport des volumes des phases O/A = 30. Nous avons également calculé les rendements de dés extraction obtenus pour chacun de ces systèmes (Tableau II-12 :).

O/A de dés extraction	n _{totale} (mol)	n _{dés extrait} (mol)	Dés extraction (%)
5	4x10 ⁻¹	4x10 ⁻¹	100
8	4x10 ⁻¹	4x10 ⁻¹	99
14	4x10 ⁻¹	4x10 ⁻¹	95
30	2x10 ⁻¹	2x10 ⁻¹	100

Tableau II-12 : Rendements de dés extraction de l'acide phosphorique pour des valeurs des rapports des volumes de phase O/A comprises entre 5 et 30.

La Tableau II-12 : montre que la dés extraction est totale pour tous les rapports des volumes des phases considérés. Des essais effectués avec des rapports plus importants ont conduit à une dés extraction partielle de l'acide phosphorique. Nous avons notamment mis en contact un échantillon de 680 mL de la phase organique chargée après lavage avec un volume de 5 mL d'eau, jusqu'à l'épuisement la phase

organique. Nous avons observé que trois contacts successifs avec une phase aqueuse (eau milliQ) ont été nécessaires pour désextraire complètement l'acide, ce qui renforce le choix du rapport des volumes des phases fixé à O/A = 30 ayant une teneur d'acide phosphorique de 12 mol/L.

6. Étude du mélange DiBC/DiPE dans le pilote d'extraction de Prayon (Puurs)

Le pilote d'extraction de Puurs est équipé de 5 colonnes ce qui permet de simuler l'efficacité d'un mélange de solvant dans les conditions très proches de la réalité industrielle. Un schéma illustratif de ce procédé est décrit dans le chapitre 1, Figure I-5 (dimensions : V = 5 L ; Ø = 60 mm ; débit de solvant = 20 L/h et débit d'acide D01 = 3 L/h). Parmi ces cinq colonnes deux sont dédiées à l'extraction de l'acide, deux au lavage et une à la désextraction:

- Colonne d'épuisement : à ce stade, l'injection d'acide sulfurique permet d'extraire l'acide restant dans le raffinat issu de la colonne d'extraction. Le raffinat produit est une phase aqueuse épuisée connu sous le nom de MARP ;
- Colonne d'extraction ;
- Colonne de « détitanisation », où un lavage supplémentaire est effectué afin de réduire la teneur en titane de la phase organique chargée en acide ;
- Colonne de lavage ;
- Colonne de désextraction : l'acide phosphorique purifié obtenu en sortie de cette colonne est connu sous le nom APP

La composition de l'acide phosphorique WPA en entrée du pilote est indiquée dans le Tableau II-13.

Densité	P ₂ O ₅	SO ₄	Fe
1,785	62,40 %	0,59 %	0,52 %

Tableau II-13 : Composition de l'acide WPA employé en entrée du procédé.

La sélectivité du solvant est évaluée en tenant compte de la composition en Fe et SO₄ du MARP (Méga Acide Résiduel Phosphorique) en sortie de la colonne d'épuisement et en Ti, Fe, SO₄ dans l'APP (Acide Phosphorique Purifiée) en sortie de la colonne de désextraction. La teneur en fer permet d'estimer l'impact du changement de débit d'acide dans la colonne de lavage. Le suivi du Ti dans l'APP permet de quantifier l'impact de l'ajout d'une étape de lavage supplémentaire.

Les tests en pilote ont été conduits entre le 12 et le 22 avril 2016, soit pendant dix jours. Les opérations ici rapportées correspondent à un temps de fonctionnement de la colonne de 8h. Les

pompes du pilote sont mises en route en début de journée et arrêtées à la fin. Le Tableau II-14 rassemble les principaux résultats obtenus lors de ces tests.

Date	Lavage supplémentaire?	H ₂ SO ₄ ?	Rend. APP	Rend. MARP	Rend. Fe	Rendement	Fe APP	Ti APP
12-avr	non	non	75 %	75 %	83 %	77 %	0,934	29,85
13-avr	non	non	76 %	77 %	77 %	76 %	1,115	30,85
14-avr	oui	non	73 %	66 %	69 %	69 %	3,525	27,70
15-avr	oui	non	71 %	73 %	71 %	72 %	5,360	35,55
18-avr	oui	oui	85 %	89 %	88 %	87 %	1,665	23,30
19-avr	oui	oui	89 %	89 %	89 %	89 %	1,000	14,45
21-avr	oui	oui	85 %	83 %	84 %	84 %	0,980	11,75
22-avr	oui	oui	89 %	89 %	88 %	89 %	0,942	11,10

Tableau II-14 : Synthèse des résultats obtenus lors des tests effectués dans le pilote d'extraction à Puurs. La colonne NaOH indique si un lavage à la soude a été effectué dans la colonne de « détitanisation » H₂SO₄ indique si une injection d'acide sulfurique a été effectuée dans la colonne d'épuisement. APP (Acide Phosphorique Purifiée) correspond à l'acide purifiée obtenu en sortie de la colonne de dés extraction. MARP (Méga Acide Résiduel Phosphorique) se réfère à l'acide obtenu en sortie de la colonne d'épuisement.

En analysant les données du Tableau II-14, on observe que l'injection d'acide sulfurique permet un gain immédiat du rendement d'extraction de l'acide phosphorique qui passe de 72 % à 88 % en moyenne.

La composition de l'APP et du MARP obtenus tout au long de ces tests est donnée de façon plus détaillée dans le Tableau II-15. Le rapport de volume des phases utilisé en entrée de la colonne d'épuisement (étape d'extraction) est resté constant au cours de ces tests et égal à 6,7 (sauf au 15/04 où il valait 6,8). Cela facilite la comparaison des résultats. On observe que l'ajout d'une étape de lavage supplémentaire (le 14/04 et 15/04) provoque une diminution du rendement en APP d'environ 4 % (la production passe de 5200 g/h à 5000 g/h) et une augmentation de la production de MARP à 38 % (elle passe de 1900 g/h à 2600 g/h) le 14/04 et de 10 % (elle passe de 1900 g/h à 2100 g/h) le 15/04. En ce qui concerne l'efficacité du lavage, on remarque une augmentation de plus de 300 % de la teneur en fer et une réduction de 63 % de la teneur en sulfate dans l'APP lorsque le débit d'acide en entrée de la colonne de lavage diminue de 20 % (2000 g/h à 1600 g/h en moyenne). Finalement, l'ajout de H₂SO₄ dans la colonne d'épuisement à partir du 18/04 augmente de 10 % la teneur en sulfate dans l'APP. L'effet de l'ajout d'un lavage supplémentaire dans la colonne de détitanisation ne peut être remarqué que sur les deux derniers jours d'essai où on constate une réduction de 64 % de la teneur de titane dans l'APP.

COMPOSITION DE L'APP ET DU MARP EN FONCTION DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX DANS LE PILOTE																
date	12/04		13/04		14/04		15/04		18/04		19/04		21/04		22/04	
O/A entrée procédé	6,7		6,7		6,7		6,8		6,7		6,7		6,7		6,7	
	APP	MARP	APP	MARP	APP	MARP	APP	MARP	APP	MARP	APP	MARP	APP	MARP	APP	MARP
Masse produite	5219 g	1952 g	5226 g	1854 g	5011g	2610 g	4956g	2129g	5682 g	1721 g	5914 g	1836 g	5740 g	2274 g	5871 g	1852 g
P ₂ O ₅	47,6 %	42,5 %	48,0 %	41,3 %	48,0 %	43,1 %	47,7 %	41,9 %	49,2 %	21,8 %	49,7 %	20,0 %	49,2 %	24,4 %	50,1 %	20,3 %
SO ₄	2420 ppm	1,1 %	2465 ppm	1,0 %	902 ppm	1,3 %	952 ppm	1,2 %	1295 ppm	26,2 %	1265 ppm	26,9 %	1049 ppm	24,4 %	1080 ppm	26,7 %
Fe	0,9 ppm	2,0 %	1,1 ppm	1,5 %	3,5 ppm	1,1 %	5,4 ppm	1,2 %	1,7 ppm	1,5 %	1 ppm	1,5 %	1,0 ppm	1,2%	0,9 ppm	1,4 ppm
Ti	29,9 ppm	/	30,9 ppm	/	27,7 ppm	/	35,6 ppm	/	23,3 ppm		14,5 ppm		11,8 ppm		11,1 ppm	

Tableau II-15 : Compositions de l'APP et du MARP obtenus

Deux problèmes ont été identifiés lors des tests en pilote :

- La sélectivité du solvant vis-à-vis de l'aluminium n'était pas suffisamment élevée.
- Le DiBC cristallise lorsque la concentration d'acide phosphorique devient importante.

En ce qui concerne ce dernier point nous avons remarqué une cristallisation importante du solvant dans les joints des colonnes (pertes par évaporation) ce qui engendre un encrassement.

En dépit de rendements d'extraction intéressants, ce solvant a été écarté en raison du risque de cristallisation en colonne et de la formation de solides même lorsque seulement 10 % de DiBC est ajouté dans le DiPE.

7. Conclusion

Le screening des diluants nous a permis d'écarter définitivement l'emploi des alcanes. Ils conduisent systématiquement à la formation d'une troisième phase dans des conditions similaires à celles du procédé Prayon.

À l'issue de ce travail, trois systèmes ont été identifiés comme potentiellement intéressants :

- DBE pur
- 10 % massique de DiBC dans 90 % massique de DiPE
- 10 % massique d'ATS dans 90 % massique DiPE

Après optimisation de la mise en œuvre les résultats rapportés dans le Tableau II-16 ont été obtenus :

Solvant testé	O/A			% Rendement de restitution de H_3PO_4	
	Extraction	Lavage	Dés extraction	avant optimisation	après optimisation
DBE	3	5	30	38	42
10 % massique ATS et 90 % massique DIPE	3	1	Deux étapes (O/A=20 et O/A=15)	73	83

Tableau II-16 : Résultats obtenus après optimisation des rapport des volumes des phase O/A pour deux systèmes DBE pur et le mélange 10 % massique ATS diluée dans 90 % massique de DiPE.

Le rendement de récupération de H_3PO_4 obtenu avec le DBE après optimisation des paramètres expérimentaux atteint 42 % et reste faible comparé au système TBP/DiPE pour lequel un rendement de 73% a été obtenu (voir Figure II-4).

En ce qui concerne le système ATS/DiPE, nous observons que la modification du rapport des volumes des phases lors des différentes étapes a permis de retrouver un rendement en acide phosphorique supérieur à celui du système TBP/DiPE, ce qui renforce l'intérêt de ce système.

Pour ce qui est du mélange DiBC/DiPE, il a pu être testé en pilote pendant dix jours et sous différentes conditions opératoires (ajout de H_2SO_4 ou lavage au NaOH). Au dixième jour d'essai, il a été possible de récupérer un acide avec un rendement de récupération de l'acide phosphorique de 88 % et une sélectivité suffisamment élevée vis-à-vis du titane, du fer et du sulfate. Néanmoins, deux problèmes ont été identifiés :

- La sélectivité du solvant vis-à-vis de l'aluminium n'est pas suffisamment élevée.
- Le DiBC cristallise dans les joints des colonnes (pertes par évaporation) ce qui engendre des problèmes d'encrassement.

Ce mélange reste intéressant mais il est nécessaire de réduire la teneur en aluminium dans l'acide purifié afin de qu'il puisse être commercialisé. Pour cela, il serait intéressant d'évaluer l'impact du changement du débit des colonnes de lavage sur la sélectivité.

8. Bibliographie chapitre II

1. Pavonet, E. W. Method for purifying phosphoric acid. 5, US. Patent No.;3,970,741 (1976).
2. Ruiz, F., Marcilla, A. & Ana M., Ancheta. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with propyl ethers. *Solvent Extr. Ion Exch.* **5**, 1141–1150 (1987).
3. Hannachi, A., Habaili, D., Chtara, C. & Ratel, A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Sep. Purif. Technol.* **55**, 212–216 (2007).
4. Jin, Y., Li, J., Luo, J., Zheng, D. & Liu, L. Liquid–liquid equilibrium in the system phosphoric acid/water/tri- n-butyl phosphate/calcium chloride. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 3196–3199 (2010).
5. Liu, C., Ren, Y., Tian, D., Zhang, X., Wang, Y., Kong, L. & Shen, W. Equilibria of the quaternary system including phosphoric acid, hydrochloric acid, water and tri-n-butyl phosphate at T=303.2K and atmosphere pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **79**, 118–123 (2014).
6. Ye, C. & Li, J. Wet process phosphoric acid purification by solvent extraction using N-octanol and tributylphosphate mixtures. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88**, 1715–1720 (2013).
7. Alibrahim, M. Extraction of phosphoric acid from various aqueous solutions using tributyl phosphate (TBP). *Period. Polytech. Chem. Eng.* **51**, 39–42 (2007).
8. Das, D., Juvekar, V. A., Roy, S. B. & Bhattacharya, R. Comparative studies on co-extraction of uranium(VI) and different mineral acid from aqueous feed solutions using TBP, TOPO and TOA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **300**, 333–343 (2014).
9. Feki, M., Fourati, M., Chaabouni, M. M. & Ayedi, H. F. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25°C and 40°C of the system water-phosphoric acid-methylisobutylketone. *Can. J. Chem. Eng.* **72**, 939–944 (1994).
10. Marcilla, A., Rulz, F. & Martinez-Pons, D. Purification of wet process phosphoric acid by extraction with 3-pentanone. Study of impurities distribution. Comments on the purification behavior of different solvents. *Solvent Extr. Ion Exch.* **11**, 455–467 (1993).
11. Ruiz, F., Marcilla, A., Ancheta, A. M. & Caro, J. A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with isoamyl alcohol. Part I. Liquid-liquid equilibrium of the water-phosphoric acid-isoamyl alcohol at 25 °C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **3**, 331–343 (1985).
12. Ruiz, F., Marcilla, A., Ancheta, M. & Caro, J. A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with isoamyl alcohol. Part II. Study of the impurities distribution. *Solvent Extr. Ion Exch.* **3**, 345–355 (1985).
13. Amin, M. I., Ali, M. M., Kamal, H. M., Youssef, A. M. & Akl, M. A. Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols. *Hydrometallurgy* **105**, 115–119 (2010).
14. Khorfan, S., Shino, O. & Wahoud, A. Extraction of H₃PO₄ from wet phosphoric acid by nC4-nC7 alcohols. *Chem. Eng.* **45**, 139–148 (2003).
15. Toregozhina Z.R., M.R. Tanasheva & B.A. Beremzhanov. The influence of diluents on orthophosphoric acid extraction by petroleum sulfoxydes. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **26**, 1419–1422 (1981).
16. Chen, H., Sun, Z., Song, X. & Yu, J. Efficient extraction of phosphoric acid with a trialkyl amine-based solvent mixture. *J. Chem. Eng. Data* **61**, 438–443 (2015).
17. Rodrigues, S. A. Avaliação de diferentes misturas de extratantes comerciais aplicadas à purificação de ácido fosfórico industrial.[Thèse] Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG (2011) <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-8MSGRP> (Consulté le 20/03/2017).
18. Marc, P., Custelcean, R., Gronewold G.S., Klaehn, J.R., Peterman, D.R., Delmau, L.H. . Degradation of CYANEX 301 in contact with nitric acid media. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 13238–13244 (2012).
19. Blumberg, R. Industrial extraction of phosphoric acid. *Solvent Extr. Rev.* 93–104 (1971).

Chapitre 3 : Physicochimie de l'extraction de l'acide phosphorique et modélisation empirique des données d'extraction

1.	QUELQUES ASPECTS PHYSICOCHIMIQUES RELATIFS À L'EXTRACTION DE H_3PO_4 PAR DIFFÉRENTS SOLVANTS.....	107
1.1.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le DiPE</i>	107
1.2.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le DBE</i>	117
1.3.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le TBP et les mélanges TBP/DiPE.....</i>	123
1.4.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange TBP/DBE</i>	132
1.5.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange ATS/DiPE.....</i>	135
1.6.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange ATS/DBE</i>	142
1.7.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange DiBC/DiPE</i>	144
1.8.	<i>Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange DiBC/DBE</i>	150
2.	DÉVELOPPEMENT D'UN MODÈLE EMPIRIQUE POUR LA MODÉLISATION DE L'EXTRACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE	152
2.1.	<i>Description du modèle.....</i>	152
2.2.	<i>Données d'entrée du modèle.....</i>	154
2.3.	<i>Application du modèle.....</i>	155
3.	CONCLUSION	157
4.	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III	159

1. Quelques aspects physicochimiques relatifs à l'extraction de H_3PO_4 par différents solvants

Dans le chapitre 1 nous avons présenté rapidement l'extraction de H_3PO_4 par différents systèmes en soulignant dans certains cas la formation d'une troisième phase. Nous revenons ici sur les systèmes ou mélanges d'extractants sélectionnés dans le chapitre 2, à savoir : le DiPE, le DBE, le TBP, l'ATS, le DiBC.

1.1. Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le DiPE

Les isothermes d'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau acquises à 25 °C sont représentées dans la Figure III-1. L'isotherme d'extraction de l'acide phosphorique montre que l'extraction de ce dernier par le DiPE démarre au voisinage du point B ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 10,1 \text{ mol/L}$) et augmente fortement à partir de ce point. L'activité d'eau décroît fortement lors du passage d'une solution aqueuse ayant une concentration en acide de 4 mol/L en H_3PO_4 (e.g., $a_w = 0,8774$, point A) à une solution où la concentration en acide est de 10,1 mol/L H_3PO_4 (e.g., $a_w = 0,4185$, point B)¹⁻³. Il est intéressant de remarquer qu'à 4 mol/L H_3PO_4 le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$ vaut environ 11 alors qu'à 10,1 mol/L il vaut environ 3 et qu'à 14,8 mol/L (point E) il est légèrement inférieur à 1. Cela signifie que l'on passe progressivement d'une phase structurée par des molécules d'eau dans laquelle l'acide se trouve dissous via des liaisons d'hydrogène à une phase structurée par des molécules de H_3PO_4 dans laquelle l'eau se trouve dissoute également par des liaisons d'hydrogène. Ainsi, l'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE n'a lieu que lorsque la structure de la phase aqueuse initialement constituée d'un réseau continu de molécules d'eau se trouve profondément modifiée par la présence d'acide phosphorique qui provoque d'une part la rupture d'une grande partie des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et, d'autre part, la formation de nouvelles liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et celle d'acide. À partir du point B on constate que l'extraction de l'acide s'accompagne d'une augmentation de l'activité de l'eau (a_w), l'activité d'eau dans le raffinat étant plus élevée que dans la phase d'alimentation. Par exemple, au point C, la phase d'alimentation a une activité d'eau a_w égale à 0,2614 (ce qui correspond à une concentration en H_3PO_4 de 11,9 mol/L) tandis que l'activité d'eau dans le raffinat est égale à 0,3376 imposée par une concentration de 11,0 mol/L de H_3PO_4 . Au-delà de ce point, à notre connaissance, les données thermodynamiques publiées, ne permettent pas de calculer l'activité d'eau, mais la différence doit être encore plus importante.

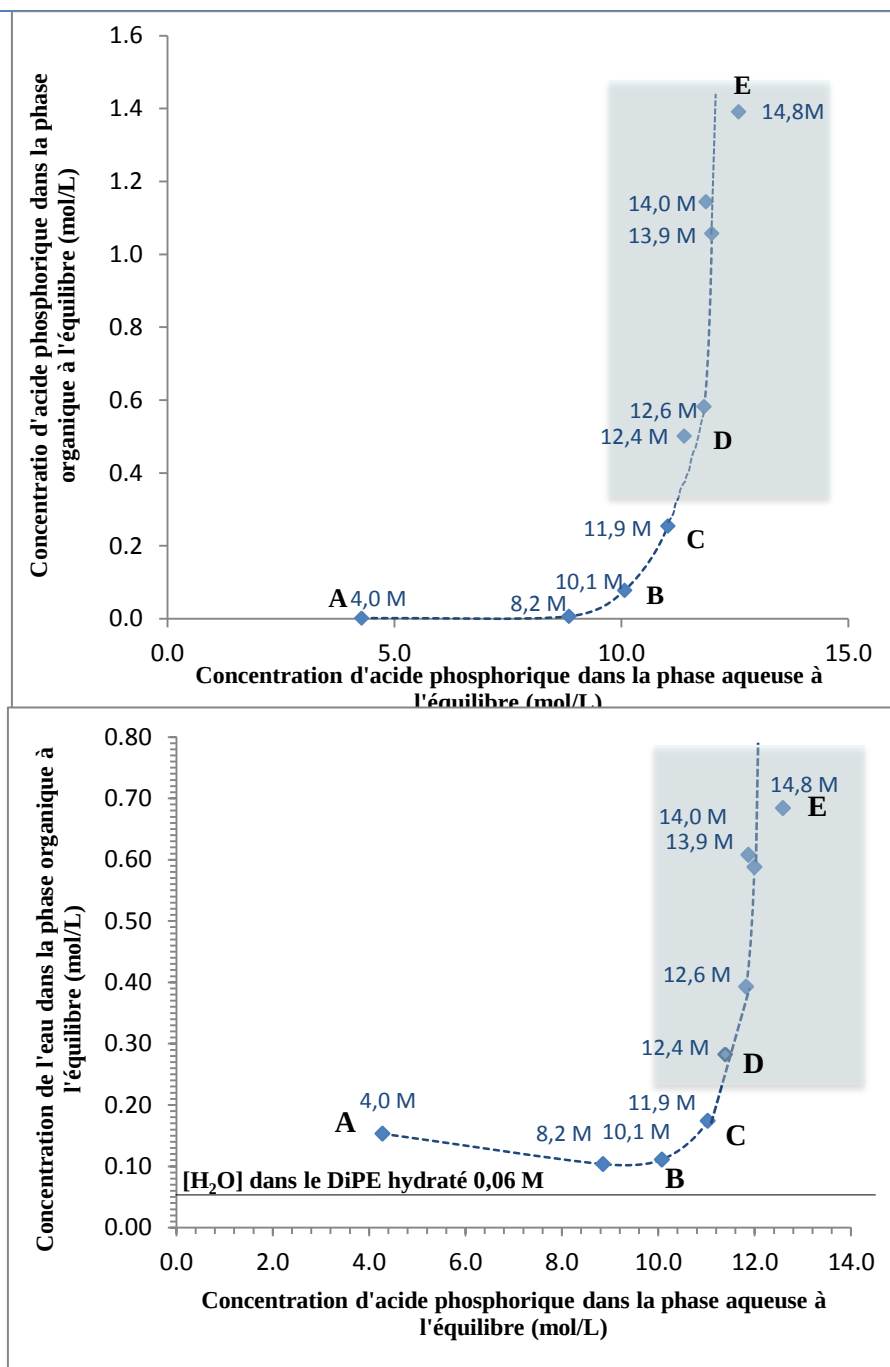


Figure III-1 : Isothermes d'extraction de l'acide phosphorique (haut) et de l'eau (bas) à 25 °C. Phase aqueuse : acide phosphorique analytique ayant une concentration initiale comprise entre 4,0 et 14,8 mol/L. Phase organique : DiPE pur. Le volume initial de la phase organique était de 300 mL et le rapport des volumes des phases O/A était de 6 (le rapport des volumes des phases à l'équilibre est très différent du rapport des volumes des phases initial à cause de la coextraction d'acide phosphorique et d'eau). La zone grisée, comprise entre les points D-E, correspond à un système triphasique (zone d'existence de 3 phases). Pour les points apparaissant dans la région grisée, la concentration en H₃PO₄ portée sur la figure correspond à une concentration virtuelle égale à la valeur moyenne calculée en assimilant que la phase organique dédoublée est une phase unique. Les chiffres figurant sur la courbe correspondent à la concentration initiale de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse. La concentration d'eau dans la phase organique, indiquée par la ligne horizontale continue noir, a été mesurée après l'étape d'hydratation de la phase organique par contact avec l'eau milliQ et avant l'étape d'extraction de l'acide.

L'isotherme d'extraction de l'eau (Figure III-1, bas) montre une extraction décroissante de celle-ci entre le point A ([H₂O]_{org eq} = 0,15 mol/L) et le point B ([H₂O]_{org eq} = 0,10 mol/L) mais ces deux valeurs

restent pourtant supérieures à la concentration d'eau dans le DiPE que nous avons mesurée en absence d'acide phosphorique ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org hyd}} = 0,06 \text{ mol/L}$). Il faut noter que les valeurs précédentes sont inférieures à la solubilité de l'eau rapportée dans le DiPE (Tableau III-1), sans qu'aucune autre explication ne puisse être avancée ici.

Solubilités dans le système DiPE-Eau					
T, °C		10	20	30	50
Eau dans le DiPE	% massique	0,50	0,55	0,61	0,84
	mol/L	0,20	0,22	0,25	0,34
DiPE dans l'eau	% massique	1,35	0,88	0,70	0,59
	mol/L	0,13	0,09	0,07	0,06

Tableau III-1 : Solubilités dans le système DiPE-Eau à différentes températures [Sarkuth *et al.*⁴].

À partir du point B l'extraction d'eau (Figure III-1, bas) et celle de l'acide (Figure III-1, haut) sont concomitantes. Au-delà d'une concentration équivalente à 0,3 mol/L d'acide phosphorique et 0,2 mol/L d'eau dans la phase organique (point C), une démixtion du solvant est observée (région comprise entre les points D ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq eq}} = 11,4 \text{ mol/L}$) et E ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq eq}} = 12,4 \text{ mol/L}$).

La Figure III-2 compare les isothermes obtenues dans le présent travail à celles publiées par Yacu⁵. Selon Fite *et al.*⁶, la formation d'une troisième phase lors de l'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE serait associée à la formation du complexe $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DiPE}$ qui serait peu soluble à la fois dans la phase aqueuse et dans l'excès de DiPE et se séparerait donc pour former une phase supplémentaire.

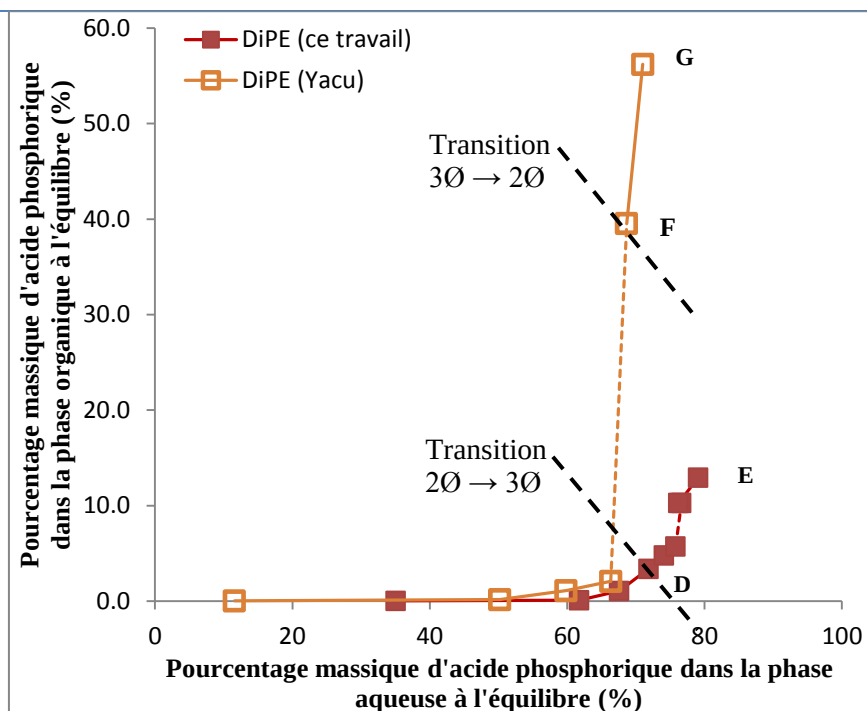


Figure III-2 : Comparaison entre les résultats obtenus par Yacu⁵ et ceux obtenus dans notre travail. Les résultats s'accordent sur l'existence d'une transition d'un système biphasique vers un système triphasique lorsque les concentrations de H_3PO_4 dans la phase organique atteignent 4,8 % (ce travail) et 5,8 % (Yacu) (les phases aqueuses en équilibre avec la phase organique contiennent respectivement 68 % (Yacu) et 72 % (ce travail) de H_3PO_4). Yacu suggère que lorsque la concentration d'acide dans la phase organique atteint 38,8 % H_3PO_4 , une nouvelle transition a lieu d'un système triphasique vers un système biphasique. Les parties des courbes représentées en pointillés correspondent à des systèmes triphasiques (zone d'existence de 3 phases).

L'analyse des données de Yacu suggère également qu'il y a une transition d'un système triphasique vers un système biphasique lorsque la concentration d'acide en phase organique dépasse 39,6 % massique de H_3PO_4 en équilibre avec un raffinat à 68 % massique ou 10,4 mol/L H_3PO_4 (point F de la Figure III-2). Dans le présent travail nous n'avons pas atteint cette concentration, ce qui ne nous a pas permis de vérifier ce résultat.

Même si la tendance générale est similaire, en dehors du fait qu'aucune transition $3Ø \rightarrow 2Ø$ n'ait été observée il faut remarquer que notre courbe est décalée vers les plus fortes concentrations en H_3PO_4 . En effet, les données extraites du travail de Yacu et rapportées dans le Tableau III-2 suggèrent que les transitions $2Ø \rightarrow 3Ø$ et $3Ø \rightarrow 2Ø$ se produisent dans une zone assez étroite en concentration en H_3PO_4 dans le raffinat (typiquement entre 10,1 mol/L et 10,6 mol/L, alors que dans notre travail la transition $2Ø \rightarrow 3Ø$ se situerait plutôt autour de 11,4 mol/L (points D de la Figure III-1 et de la Figure III-2). À ce niveau, nous ne disposons pas de suffisamment de points expérimentaux pour avancer une explication.

Nombre de phases	Phase aqueuse (raffinat) wt% (mol/L)*			Phase organique unique (cas de 2 Ø) ou fraction lourde de la phase organique (si 3 Ø)			Phase organique légère dans le cas de 3 Ø		
	H ₂ O	H ₃ PO ₄	DiPE	H ₂ O	H ₃ PO ₄	DiPE	H ₂ O	H ₃ PO ₄	DiPE
2 Ø	32,01	66,34 (9,79)	1,65	0,4	2,06	97,54			
3 Ø	30,15	68,00 (10,15)	1,85	5,04	37,96	57,00	0,50	5,56	93,94
R (**)				0,72	1,00	1,44	0,49	1,00	16,2
2 Ø F	29,45	68,65 (10,29)	1,90	5,18	39,62	55,2			
R (**)				0,71	1,00	1,33			
2 Ø G	25,00	71,00 (10,82)	4,00	13,00	56,20	30,80			
R (**)				1,26	1,00	0,53			

Tableau III-2 : Composition des différentes phases du système H₂O-H₃PO₄-DiPE à l'équilibre à 25°C selon Yacu⁵. (*) Valeurs estimées en assimilant la densité de la solution ternaire H₂O-H₃PO₄-DiPE à celle de la solution binaire H₂O-H₃PO₄ ayant la même composition en H₃PO₄. () Rapport molaire**

La Figure III-3 donne une représentation graphique des variations de volume des phases organiques lourde et légère. Au fur et à mesure que H₃PO₄ est extrait le volume de la phase organique légère diminue et celui de la phase organique lourde augmente. En réalité le volume total de la phase organique lourde et de la phase organique légère augmente sensiblement en raison de l'extraction de H₃PO₄ et de l'eau qui s'accompagne d'une forte contraction de la phase aqueuse.

Concentration en acide et en eau pour le système DiPE-H ₂ O-H ₃ PO ₄ à l'équilibre																		
Nombre des phases (*)	Initial			Phase aqueuse à l'équilibre			Phase organique à l'équilibre											
	Phase aqueuse		Phase organique				Monophase				Phase Lourde				Phase Légère			
	Volume mesuré	[H ₃ PO ₄]	Volume mesuré	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	a _w (**)	Volume mesuré (mL)	[DiPE] (mol/L)	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	[H ₂ O] (mol/L)	Volume mesuré (mL)	[DiPE] (mol/L)	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	[H ₂ O] (mol/L)	Volume mesuré (mL)	[DiPE] (mol/L)	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	[H ₂ O] (mol/L)	Volume mesuré (mL)
2 ø (A)	54	4,0	327	4,3	0,8625	52	7,0	0,0	0,2	330								
2 ø	51	8,2	306	8,8	0,5370	50	7,0	0,0	0,1	310								
2 ø (B)	50	10,1	299	10,1	0,4185	48	7,0	0,1	0,1	300								
2 ø (C)	51	11,9	307	11,0	0,3378	47	7,2	0,3	0,2	310								
3 ø (D)	52	12,4	314	11,4	0,3037	42	7,1	0,5 (virtuelle)	0,3 (virtuelle)	320	8,7	5,9	4,1	1	6,8	0,5	0,3	320
3 ø	51	13,9	300	12,0	0,2529	32	7,1	1,1 (virtuelle)	0,6 (virtuelle)	320	5,5	3,9	2,2	48	6,9	0,6	0,3	270
R (***)											1,4	1,0	0,56		11,5	1,0	0,5	
3 ø	51	14,0	301	11,9	0,2614	30	6,7	1,1 (virtuelle)	0,6 (virtuelle)	310	5,8	3,6	2,0	57	6,8	0,6	0,3	260
R (***)											1,6	1,0	0,55		11,3	1,0	0,5	
3 ø (E)	50	14,8	297	12,6	N.D.	24	6,8	1,4 (virtuelle)	0,7 (virtuelle)	310	5,8	3,5	1,8	81	6,9	0,6	0,3	230
R (***)											1,66	1,0	0,52		11,5	1,0	0,5	

Tableau III-3 : Teneurs en acide phosphorique et en eau dans les différentes phases du système DiPE-H₂O-H₃PO₄. Les concentrations en eau et acide ont été mesurées respectivement par titrage avec la méthode Karl-Fischer et par titrage potentiométrique. La concentration en DiPE dans chaque phase a été déduite par bilan de matières. (*) les lettres A, B, C, etc., se rapportent aux points de la Figure III-1 ; (**) [Elmore *et al.*¹] ; (***) Rapport molaire.

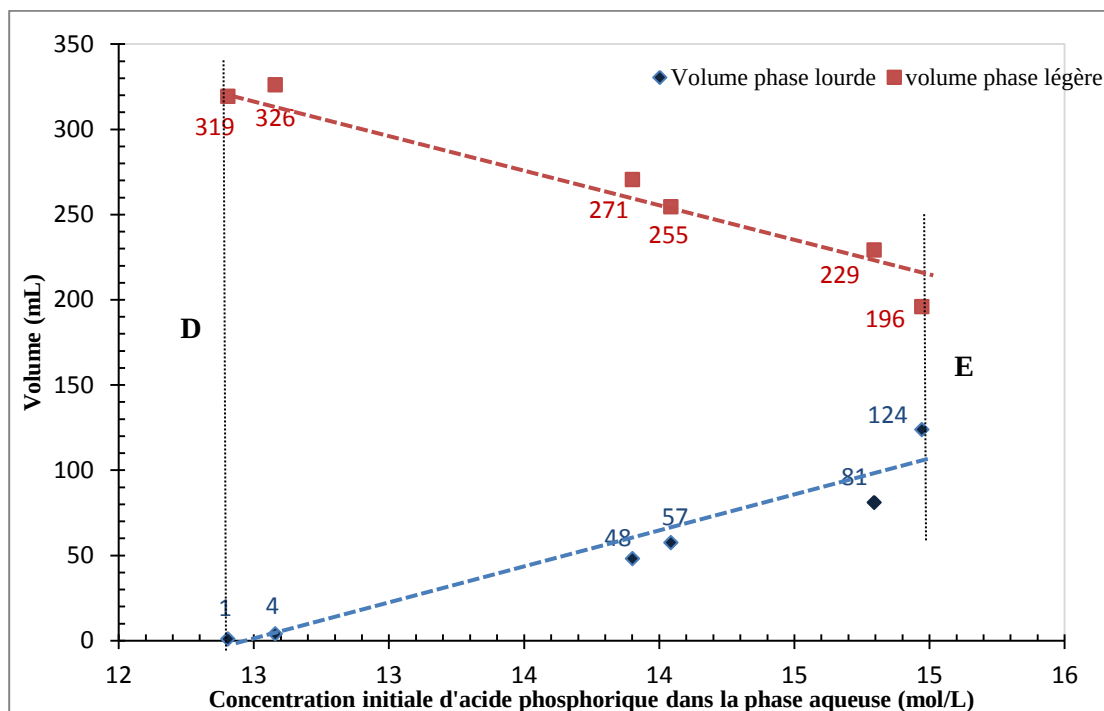


Figure III-3: Volumes des phases organiques lourdes et légères pour les systèmes triphasiques exprimés en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique dans la phase aqueuse. Les points rouges correspondent à la phase organique légère tandis que les points bleus correspondent à la phase organique lourde. Les lettres D et E ont la même signification que sur la Figure III-1.

Au point D (Figure III-3), la phase lourde représente 0,3 % du volume total de la phase organique et la phase légère 99,7%, sachant qu'en ce point le volume total de la phase organique (légère + lourde) est égal à 102 % du volume initial de la phase organique composée de DiPE pur. L'augmentation de volume global est le résultat de l'extraction de l'eau et de l'acide. Au point E, la phase lourde représente 38,7 % du volume total de la phase organique (Figure III-3) et la phase légère 61,3 %, sachant qu'en ce point le volume total de la phase organique (légère + lourde) est égal à 106 % du volume initial de la phase organique composée de DiPE pur.

Sur le plan mécanistique on peut suivre le raisonnement de Yacu, consistant à dire que le complexe formé entre le DiPE, H_3PO_4 et H_2O est peu soluble à la fois dans l'eau et dans le DiPE. Ainsi au-delà d'une certaine concentration dans le DiPE qui correspond à la concentration à saturation, la phase organique se diviserait spontanément en deux phases. L'examen du Tableau III-2 du Tableau III-3 permet de préciser le comportement du système.

1) Aux erreurs expérimentales près, la composition de la phase légère reste constante au cours de l'extraction de H_3PO_4 (Tableau III-2). On note d'abord que le rapport $[H_2O]_{org}/[H_3PO_4]_{org}$ est égal 0,5, ce que l'on observe également avant la démixtion (voir Figure III-4). Ceci nous incite à supposer la

formation d'un complexe du type $(\text{DiPE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$ avec y au plus égal à 0,5 car il faut tenir compte de l'eau simplement solubilisée dans l'excès de DiPE.

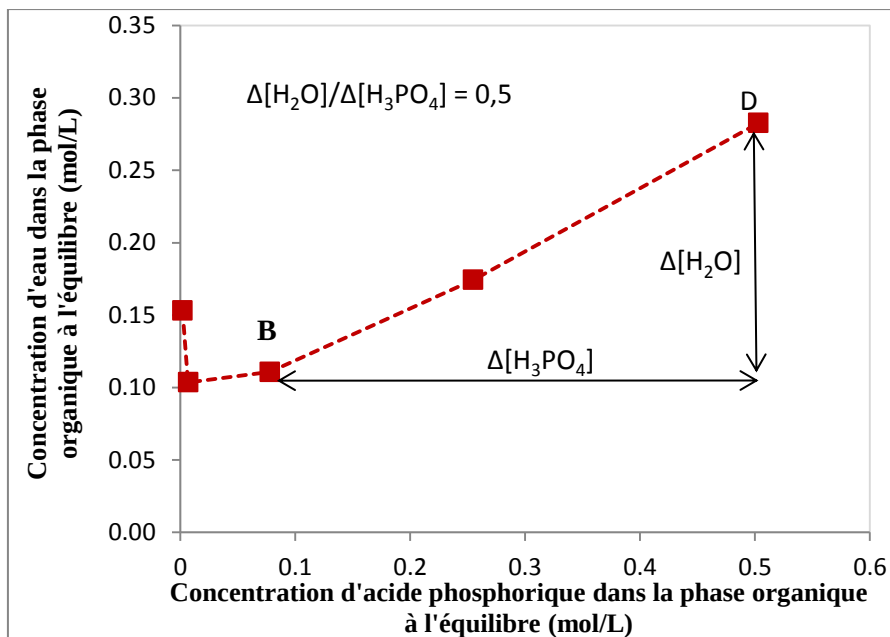


Figure III-4 : Co-extraction de H_2O et H_3PO_4 en phase organique avant la démixtion. Phase aqueuse : acide phosphorique analytique ayant une concentration initiale en acide comprise entre 4 et 14,8 M. Phase organique : DiPE pur. Le volume initial de la phase organique était de 300 mL et le rapport initial des volumes des phases O/A était de 6.

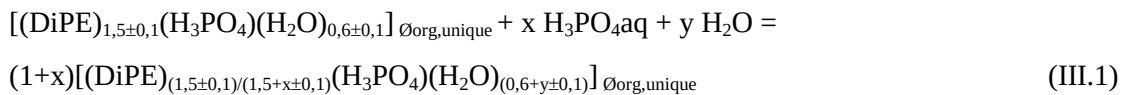
On remarquera avec intérêt que le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}/[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}$ mesuré par Yacu pour la phase organique légère dans le cas d'un système triphasique est aussi égal à 0,5 (en fait 0,49 – Tableau III-2). Par contre Yacu observe un excès de DiPE plus important ($[\text{DiPE}]_{\text{org}}/[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}} = 16$ contre 11 environ dans notre cas), mais cela peut s'expliquer en partie au moins par les incertitudes affectant nos données et celles de Yacu.

2) Pour ce qui est de la phase organique lourde dans le cas des systèmes triphasiques, l'examen du Tableau III-2 montre que le rapport molaire moyen $([\text{DiPE}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_2\text{O}])_{\text{org,lourde}}$ est voisin de 1,5/1/0,5 (la moyenne donne 1,55/1/0,54), ce qui est à rapprocher de la valeur déduite des données de Yacu, soit 1,44/1/0,72 (Tableau III-2). Dans les deux cas, on retrouve un rapport $([\text{DiPE}]/[\text{H}_3\text{PO}_4])_{\text{org,lourde}}$ de l'ordre de 1,5, par contre Yacu semble observer une teneur en eau légèrement supérieure à ce que nous mesurons. Là encore, le nombre de mesures étant limité (1 valeur dans le cas de Yacu), cette différence, au demeurant assez faible, peut s'expliquer en partie au moins par les incertitudes affectant ces mesures. Il est à souligner que le rapport $([\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_2\text{O}])_{\text{org,lourde}}$ voisin de 0,5 donné dans le Tableau III-2 est dans la continuité de la valeur 0,5 (ou 0,49 pour Yacu) observée pour le rapport $([\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_2\text{O}])_{\text{org,légère}}$ dans la phase organique légère à saturation.

3) Les observations précédentes vont, en accord avec Yacu, dans le sens de la démixtion d'un composé défini lorsque la phase organique atteint un certain de degré de saturation. La formule moyenne de ce composé semble être $(\text{DiPE})_{1,5\pm0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$,

Ainsi, l'extraction de H_3PO_4 et de l'eau par le DiPE résulterait de la formation du complexe $(\text{DiPE})_{1,5\pm0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$ qui se trouverait en présence d'un excès de DiPE tant que le système d'extraction reste diphasique, puis au-delà d'une concentration en H_3PO_4 en phase organique voisine de 0,5 mol/L (point D du Tableau III-3), la phase organique se séparerait en une phase légère et une phase lourde. La première serait donc constituée du complexe $(\text{DiPE})_{1,5\pm0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$ à saturation et d'un excès de DiPE dans la proportion de 10 molécules de DiPE pour 1 molécule de $(\text{DiPE})_{1,5\pm0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$, tandis que la phase organique lourde serait constituée initialement du composé $(\text{DiPE})_{1,5\pm0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$,

En réalité, on peut observer dans le Tableau III-2 et sur la Figure III-2, que l'extraction de H_3PO_4 se poursuit au-delà du point F, alors qu'il n'y a plus à nouveau qu'une seule phase organique. Ainsi, lorsqu'on passe d'un raffinat à 68,7 % massique de H_3PO_4 (point F) à un raffinat à 71,0 % massique de H_3PO_4 (point G), la teneur en H_3PO_4 en phase organique (phase unique reformée au-delà de la zone triphasique, donc au-delà du point F) passe de 39,6 à 56,2 wt% H_3PO_4 et, dans le même temps, le rapport molaire $([\text{DiPE}]/[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_2\text{O}])_{\text{Org,unique}}$ évolue de 1,33/1/0,71 à 0,53/1/1,26. Cela signifie que le complexe $(\text{DiPE})_{1,5\pm0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$ est capable de sur-extraire de l'acide phosphorique selon une réaction que l'on peut schématiser par l'équation III.1 où x peut atteindre la valeur de 1,5 environ.



On peut donc résumer l'ensemble du processus d'extraction comme représenté sur le Tableau III-5. Selon ce schéma, on observe qu'à partir du moment où la troisième phase s'est formée (Tableau III-5b), la phase légère disparaît progressivement au profit de la phase lourde (Tableau III-5c) pour revenir finalement à un système diphasique. Cette phase lourde serait alors capable de participer à un processus de sur-extraction de H_3PO_4 comme illustré dans l'équation (III.1).

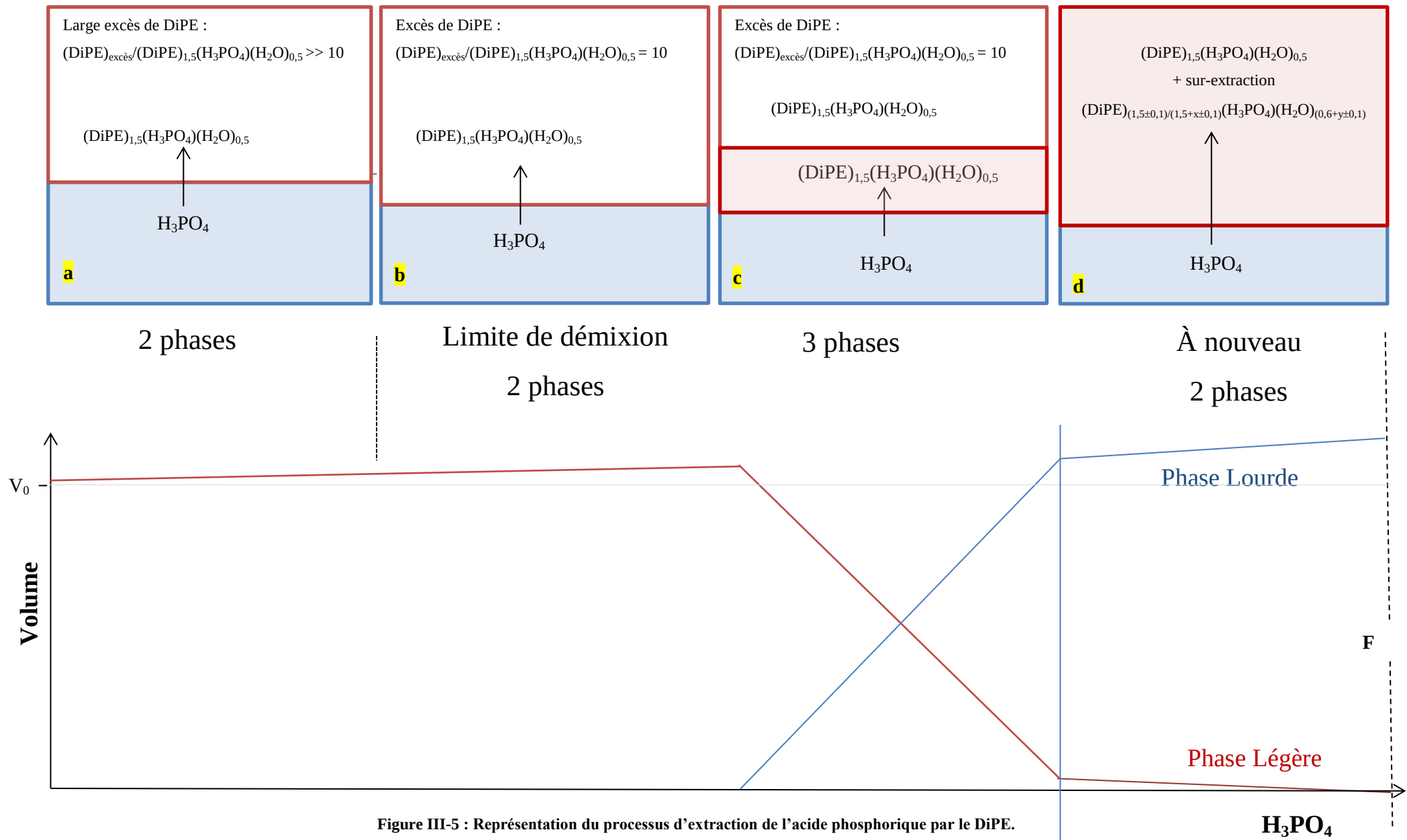
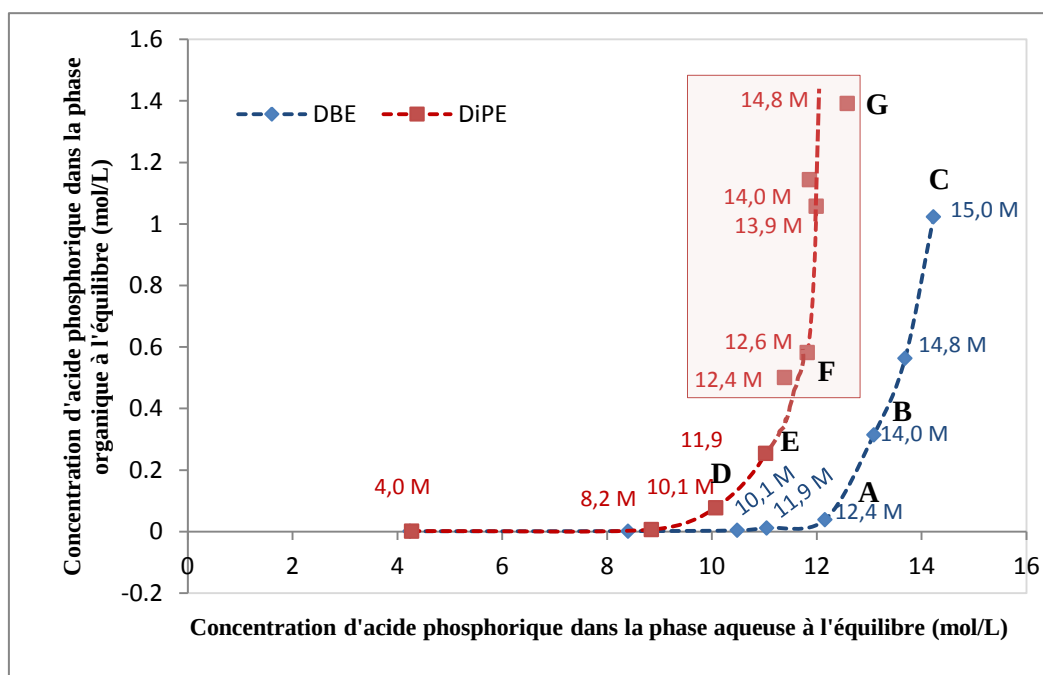


Figure III-5 : Représentation du processus d'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE.

1.2. Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le DBE

Le DiPE et le DPE se différencient uniquement par la longueur et la ramification de leurs chaînes alkyle. On peut s'attendre à des mécanismes d'extraction de H_3PO_4 quasiment identiques et se différenciant seulement par la solubilité du complexe formé dans le DiPE ou le DBE.

La Figure III-6 compare les isothermes d'extraction de l'acide phosphorique obtenues pour le DiPE et le DBE.



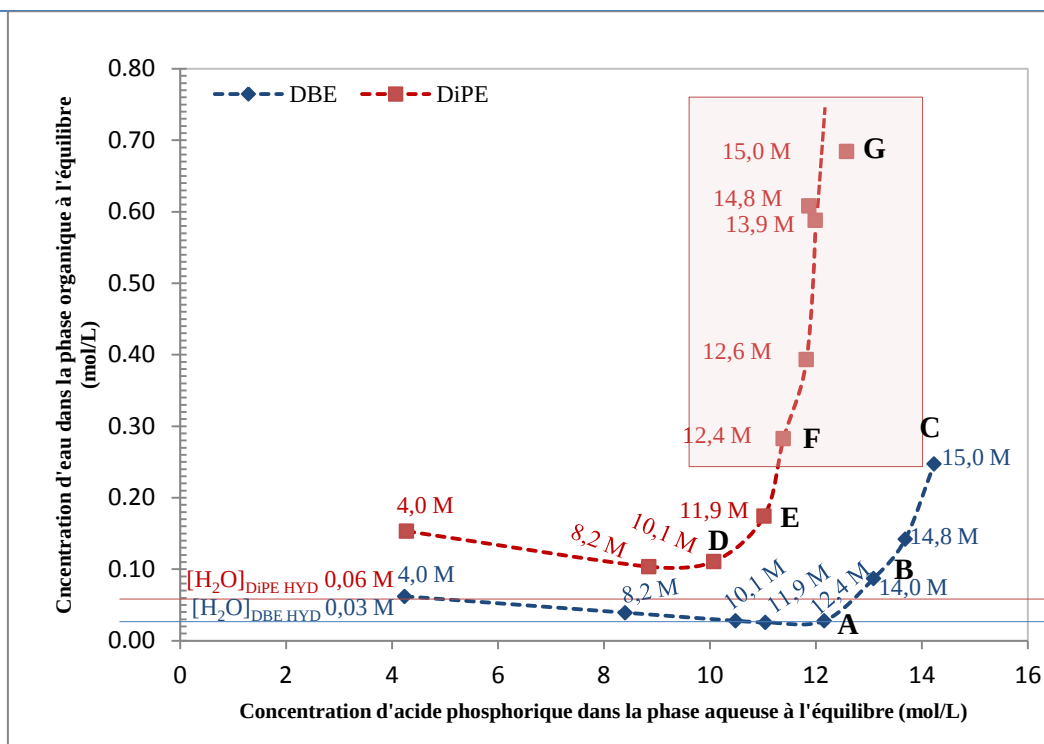


Figure III-6 Isothermes d'extraction de l'acide phosphorique (haut) et de l'eau (bas) par le DiPE (rouge) et le DBE (bleu) à 25 °C. Phase aqueuse : acide phosphorique analytique ayant une concentration initiale comprise entre 4 et 15 M. Phase organique : DiPE (rouge) et DBE (bleu). Le volume initial de la phase organique était de 300 mL et le rapport des volumes des phases O/A était de 6 (le rapport des volumes des phases à l'équilibre est très différent du rapport des volumes des phases initial à cause de la coextraction d'acide phosphorique et d'eau). La zone grisée, comprise entre les points F-G, correspond à un système triphasé (zone d'existence de 3 phases). Pour les points apparaissant dans la région grisée, la concentration en H_3PO_4 portée sur la figure correspond à une concentration virtuelle égale à la valeur moyenne calculée en considérant la phase organique dédoublée comme une phase unique. Les chiffres portés sur les courbes correspondent à la concentration initiale de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse. Les lignes horizontales en rouge et bleu indiquent la concentration en eau respectivement dans le DiPE et le DBE après hydratation.

L'examen de la Figure III-6 montre que l'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau par le DBE démarre au point A ($[H_3PO_4]_{aq\ init} = 12,4\ mol/L$) et augmente fortement à partir de ce point jusqu'au point C ($[H_3PO_4]_{aq\ init} = 15,0\ mol/L$). Ainsi le seuil d'extraction obtenu avec le DBE est plus élevé que celui observé avec le DiPE ($[H_3PO_4]_{aq\ init} = 10,1\ mol/L$, au point D). Cela est probablement le résultat d'une moindre basicité du DBE par rapport au DiPE. Néanmoins la concentration maximale d'acide phosphorique extractible dans la phase organique, sans démixtion de phase, est beaucoup plus élevée avec le DBE qu'avec le DiPE. La Figure III-7 compare l'isotherme d'extraction obtenue pour le système DBE- H_3PO_4 - H_2O par Dhouib-Sahnoun⁷ et celle obtenue pour le même système le cadre du présent travail. On observe que l'isotherme rapportée par Dhouib-Sahnoun⁷ atteint son maximum au point H ($[H_3PO_4]_{aq\ eq} = 16,8\ mol/L$ ou 93 % massique et $[H_3PO_4]_{org\ eq} = 9,3\ mol/L$ ou 64 % massique) sans formation de 3^e phase. Au point H de la Figure III-7, on peut calculer que le rapport $([DBE]/[H_3PO_4])_{org}$ est voisin de 0,42, ce qui est finalement du même ordre de grandeur que la valeur du rapport $([DiPE]/[H_3PO_4])_{org,unique}$ observée au point G de la Figure III-2 (voir également Tableau III-2). Par suite, on peut penser que le mécanisme d'extraction de H_3PO_4 par le DBE est voisin de celui

de l'extraction par le DiPE, c'est-à-dire formation d'un complexe du type $(DBE)_x(H_3PO_4)(H_2O)_y$ et sur-extraction de H_3PO_4 par ce complexe selon une réaction du même type que la réaction (III.1) à partir du moment où tout le DBE s'y trouve engagé. La différence majeure tiendrait au fait que le complexe $(DBE)_x(H_3PO_4)(H_2O)_y$ serait suffisamment soluble dans le DBE pour ne pas conduire à la formation d'une troisième phase.

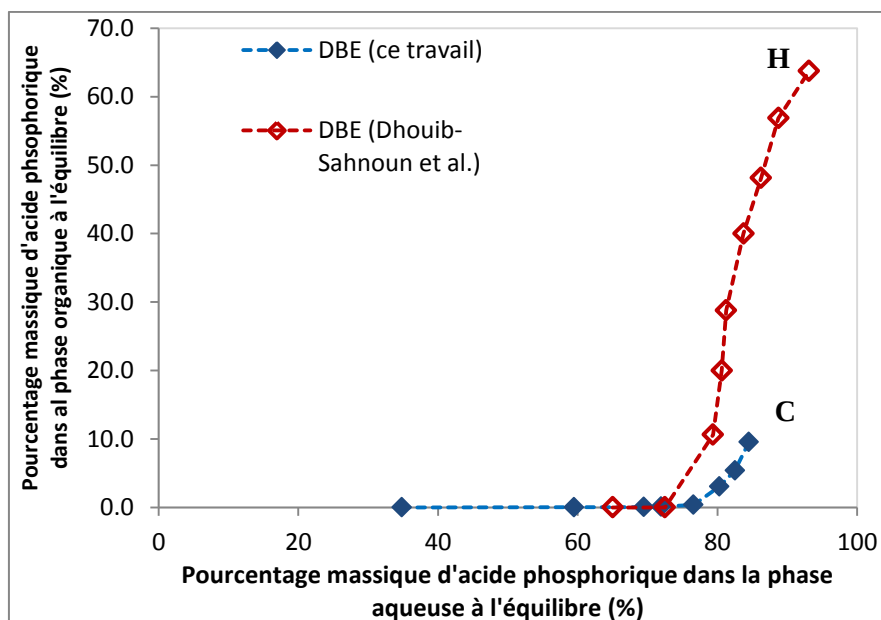


Figure III-7 : Isothermes d'extraction de l'acide phosphorique par le DBE. Les données présentées ont été obtenues par Dhouib-Sahnoun⁷ et lors de ce travail à 25°C.

Le Tableau III-4 donne les concentrations en acide phosphorique, eau et DBE dans les phases organiques et les concentrations d'acide dans les phases aqueuses à l'équilibre. Cette figure met à nouveau en évidence la corrélation entre l'extraction de H_3PO_4 et celle de l'eau. Le phénomène est analogue à ce qui se passe avec le DiPE, par contre la quantité d'eau extraite est moindre.

Évolution de la teneur en acide et eau pour le système DBE-H ₂ O-H ₃ PO ₄											
État Initial			Phase aqueuse à l'équilibre			Phase organique à l'équilibre					
Phase organique	Phase aqueuse					Monophase				Rapports	
Volume mesuré	[H ₃ PO ₄]	Volume mesuré	[H ₃ PO ₄]	a _w **	V (mL)	[DBE]	[H ₃ PO ₄]	[H ₂ O]	Volume	[H ₃ PO ₄] _{org} /[DBE] _{org}	[H ₂ O] _{org} /[DBE] _{org}
mL	Mol/L	mL	(mol/L)			(mol/L)	(mol/L) x 1000	(mol/L) x 1000	(L)		
369	4,0	61	4,2	0,8678	60	5,8	1,2	62,1	370	0,00	0,01
316	8,2	53	8,4	0,5735	50	5,8	1,7	39,3	310	0,00	0,01
305	10,1	51	10,5	0,3829	50	5,8	4,1	27,9	300	0,00	0,00
311	11,9	51	11,1	0,3290	50	5,8	12,4	25,8	310	0,00	0,00
296 (A)*	12,4	49	12,2		50	5,8	38,0	27,9	300	0,01	0,00
299 (B)*	14,0	50	13,1		40	5,7	314,8	87,5	300	0,06	0,02
317	14,8	53	13,7		40	5,7	563,3	142,2	320	0,10	0,02
334 (C)*	15,0	56	14,2		40	5,6	1023	247,2	340	0,18	0,04

Tableau III-4 : Concentrations en acide phosphorique et en eau dans les différentes phases du système DBE-H₂O-H₃PO₄. (*) les lettres A, B, C, etc., se rapportent aux points de la Figure III-1. (**) [Elmore *et al.*¹] (**)

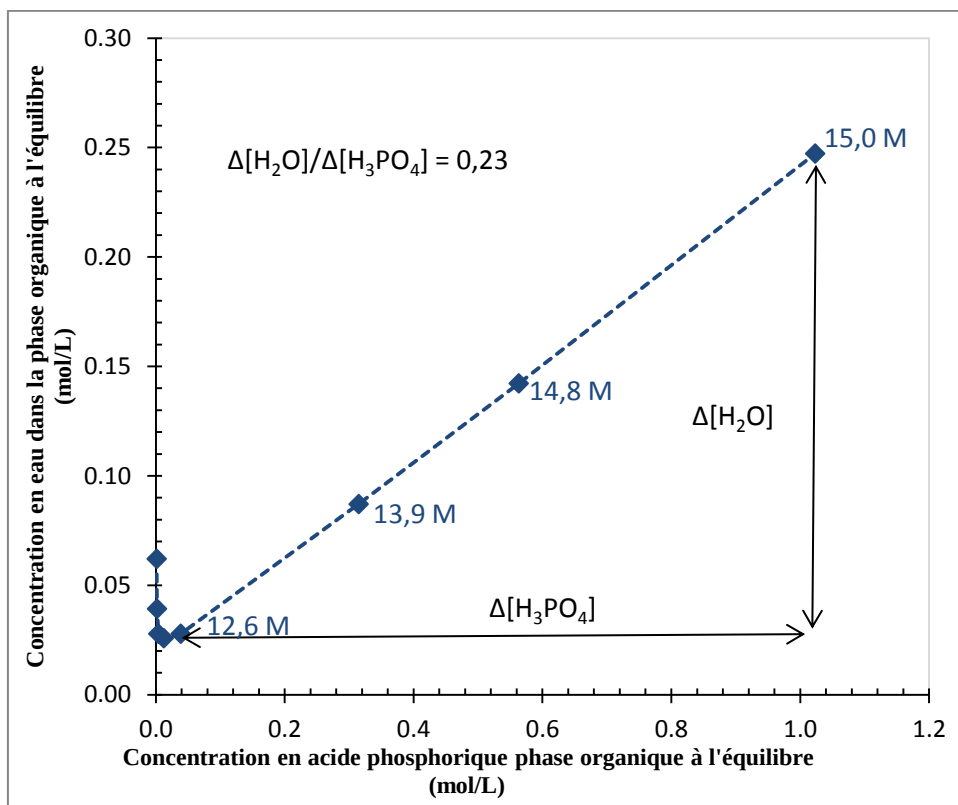


Figure III-8 : Co-extraction de H_2O et H_3PO_4 en phase organique par le DBE. Phase aqueuse : acide phosphorique analytique ayant une concentration initiale en acide comprise entre 3 et 15 mol/L. Phase organique : DBE. Le volume initial de la phase organique était de 300 mL et le rapport des volumes des phases O/A était de 6 (le rapport des volumes des phases à l'équilibre est très différent du rapport des volumes des phases initial à cause de la coextraction d'acide phosphorique et d'eau). Les chiffres portés sur le graphique correspondent à la concentration initiale de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse.

Ainsi, le rapport $\Delta\text{H}_2\text{O} / \Delta\text{H}_3\text{PO}_4$ obtenu pour le DBE (0,23 dans la Figure III-8) est environ deux fois plus faible que celui obtenu pour le DiPE, ce qui suggère une moindre hydratation du complexe $(\text{DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$ par rapport au complexe $(\text{DiPE})_{1,5 \pm 0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6 \pm 0,1}$. Un schéma plausible d'extraction de H_3PO_4 par le DBE est donné sur la Figure III-9, il y aurait un continuum entre la formation de $(\text{DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$ en présence d'un excès de DBE (Figure III-9a et Figure III-9b), et la saturation du DBE par son engagement total au sein des molécules de complexes $(\text{DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$ et enfin la sur-extraction de H_3PO_4 par le complexe $(\text{DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$ lui-même, le tout sans démixtion de phase.

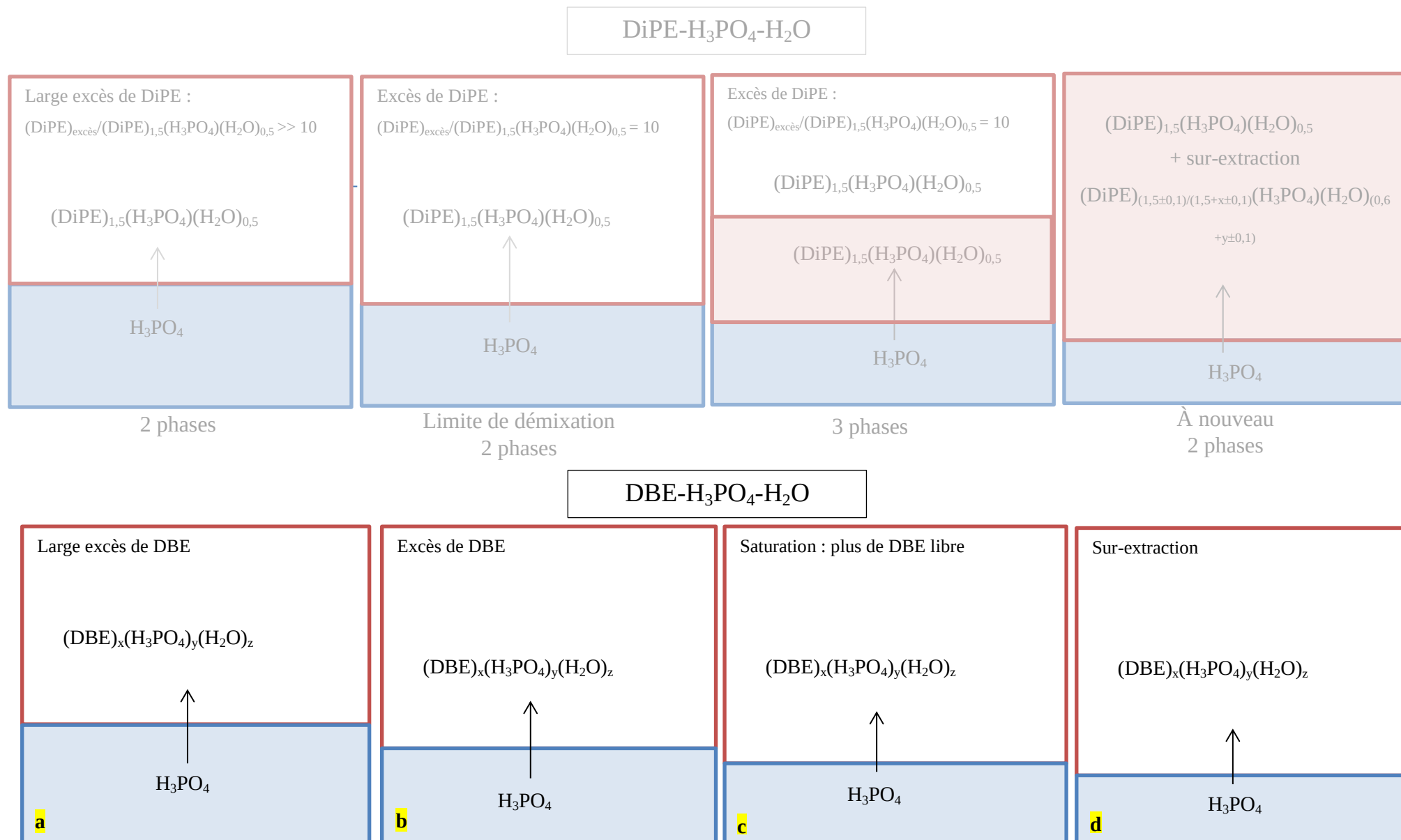


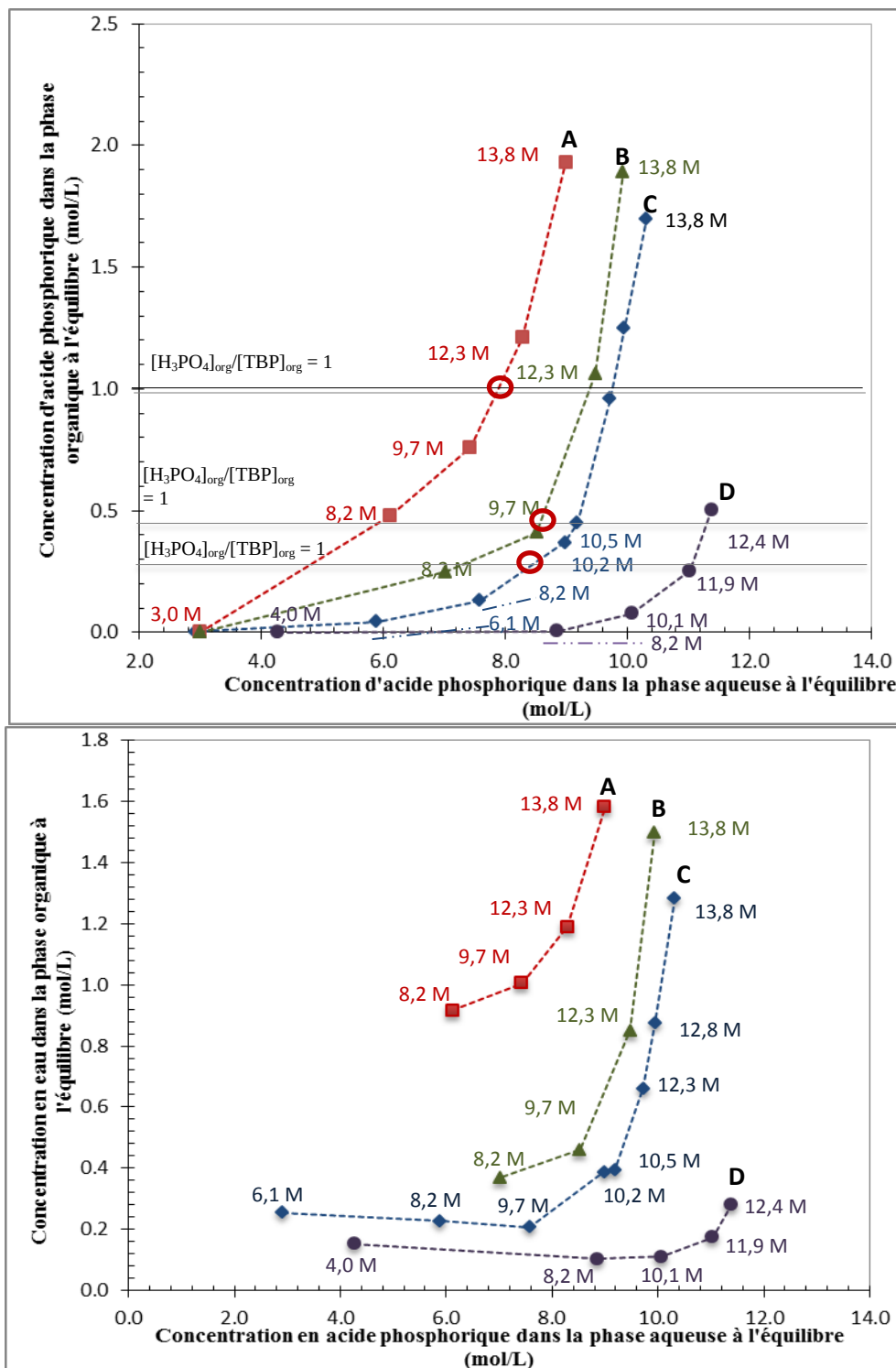
Figure III-9 : Représentation du processus d'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE et le DBE

1.3. Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le TBP et les mélanges TBP/DiPE

Comme souligné dans le chapitre 1, le TBP est un réactif largement utilisé en extraction liquide-liquide à l'échelle industrielle, notamment pour le retraitement des combustibles nucléaires usés selon le procédé PUREX⁸. Par suite, de nombreuses études ont été publiées sur les propriétés physico-chimiques de ce composé en solution dans divers diluants organiques, principalement des alcanes comme le *n*-dodécane ou le tétrapropylène hydrogéné (TPH). De manière schématique, tous les auteurs s'accordent aujourd'hui pour admettre que le TBP forme des structures organisées dans les alcanes allant de la simple dimérisation $(\text{TBP})_2$ dans le *n*-octane⁹) à la formation de micelles inverses formées par exemple par 2 à 5 molécules de TBP¹⁰, micelles qui peuvent subir à leur tour des forces attractives suffisamment intenses pour provoquer finalement la formation de troisièmes phases¹¹. Bien que la vision micellaire ait été décrite par divers auteurs et caractérisée expérimentalement par des techniques variées (diffusion des rayons X aux petits angles - SAXS, diffusion des neutrons aux petits angles - SANS, etc.), d'autres auteurs plaident pour la formation de filaments pouvant réunir de 4 à 42 molécules de TBP¹².

Comme on peut le voir sur la Figure III-10, l'extraction de H_3PO_4 est bien plus progressive par le TBP que par le DiPE. En effet, elle a déjà lieu pour les solutions aqueuses ayant une faible teneur en acide phosphorique en accord avec la littérature. Sur une gamme étendue d'acide phosphorique (typiquement 0 à 15 mol/L), plusieurs mécanismes d'extraction sont certainement à considérer. En effet, dans les milieux dilués (*i.e.* entre 0 et 6 mol/kg [environ 4,6 mol/L]), Ziat *et al.* ont conclu que les espèces $(\text{TBP})_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ sont formées lors de l'extraction de H_3PO_4 par le TBP pur¹³. Dhouib-Sahnoun *et al.* ont étudié l'extraction de H_3PO_4 par le TBP employé pur ou dilué dans le toluène, dans une large gamme d'acidité (*i.e.* comprise entre 0 et 15,5 mol/L)⁷. Ces auteurs ont également conclu que la composition du complexe extrait varie entre $(\text{TBP})_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (ici, les molécules d'eau ont été omises), le rapport molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ atteignant la valeur de 1 vers $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq}} = 13,5$ mol/L (Figure III-11). À plus forte concentration en H_3PO_4 , ces auteurs ont observé un rapport molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ nettement supérieur à 1, allant jusqu'à 4 au-delà de 15 mol/L H_3PO_4 en solution aqueuse (Figure III-11), comme observé par ailleurs en milieu sulfurique¹⁴. Dhouib-Sahnoun *et al.* expliquent un tel rapport supérieur à 1 en évoquant des phénomènes d'agrégation. Plus récemment, Kim *et al.* ont montré par des calculs de chimie théorique que le triméthyl phosphate [TMP] (modèle du TBP à chaînes plus courtes choisi pour réduire le temps de calcul) est capable de se lier à l'acide nitrique (donc potentiellement de l'extraire) par formation de complexes individuels $\text{TMP} \cdot (\text{HNO}_3)_n$, avec *n* compris entre 1 et 3¹⁵. À titre d'exemple, le complexe $\text{TMP} \cdot (\text{HNO}_3)_3$ est représenté sur la Figure III-12. Cette vision ne conforte pas l'idée d'une formation

progressive d'agrégats comme évoqué par Dhoui-Sahnoun *et al.*⁷ et Tesdesco *et al.*¹⁴, mais suggère l'évolution de la spéciation, par exemple de TMP.HNO_3 à $\text{TMP.}(\text{HNO}_3)_3$ en milieu acide nitrique¹⁵.



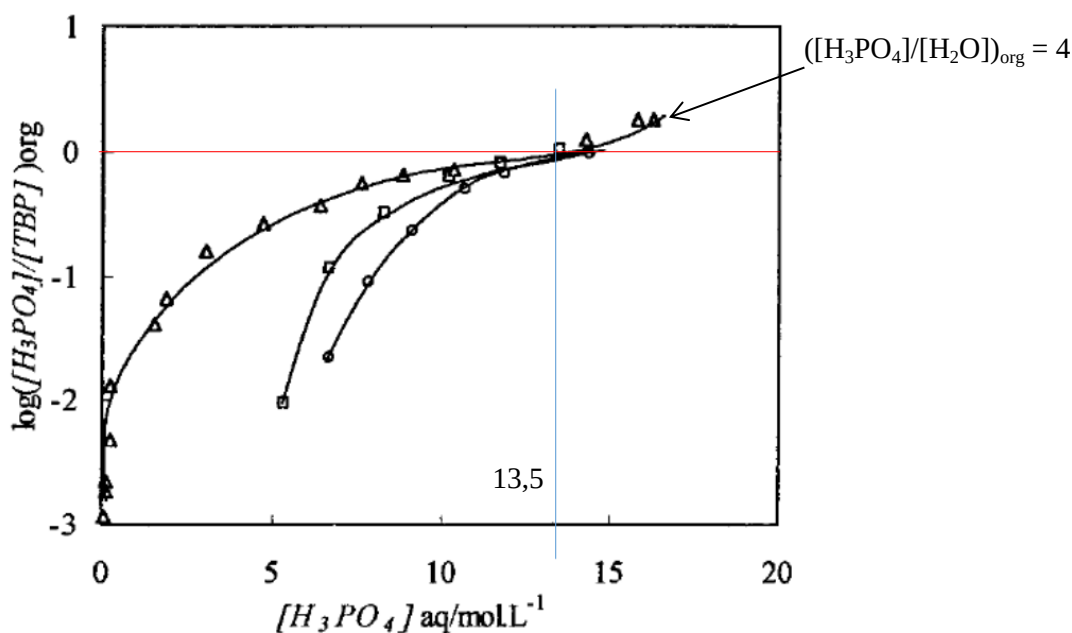


Figure III-11 : Distribution de H_3PO_4 entre les phases TBP et aqueuses. Figure adaptée avec permission de (Rym Dhouib-Sahnoun, Mongi Feki, Hassine F

erid Ayedi. Liquid-liquid Equilibria of the Ternary System Water +Phosphoric Acid +Tributyl Phosphate at 298.15 K and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2002 47 (4), 861-866) Copyright (2002) American Chemical Society.

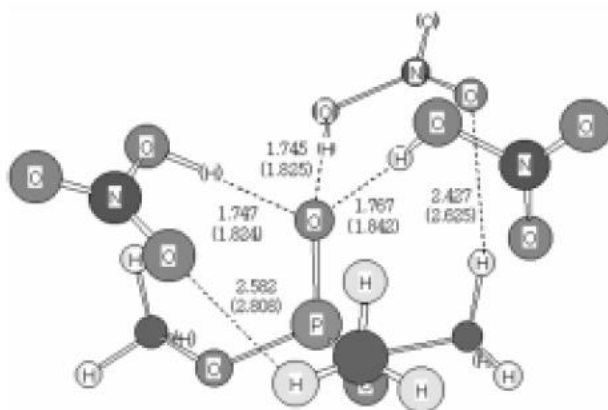


Figure III-12 : Structure du complexe $TMP.(HNO_3)_3$ modélisé. Figure adaptée avec permission de (Yongho Kim, Hakwon Kim, Kwangheon Park. Theoretical Studies for Strong Hydrogen Bonds in Trimethyl Phosphate- $(HNO_3)_n$ complexes, $n = 1-3$. *Bulleting of the Korean Chemical Society* 2002 23 (12), 1811-1815) Copyright (2002) Korean Chemical Society.

Dans le cas des courbes rapportées sur la Figure III-10, on peut observer que le rapport molaire $[H_3PO_4]_{org}/[TBP]_{org}$ atteint la valeur de 1 pour $[H_3PO_4]_{aq} = 7,6$ mol/L (pour $[TBP]_{org} = 1,0$ mol/L), 8,4 mol/L (pour $[TBP]_{org} = 0,45$ mol/L) et 8,5 mol/L (pour $[TBP]_{org} = 0,28$ mol/L).

En deçà de ces valeurs seuils qui se situent largement en dessous du seuil de début d'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE seul (environ 10 mol/L H_3PO_4 en phase aqueuse), le mécanisme

d'extraction est certainement fondé sur la seule formation des espèces $(\text{TBP})_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ comme rapporté par Ziat *et al.*¹⁶ et Dhouib-Sahnoun *et al.*⁷, dans le cas du TBP pur ou dilué dans le toluène. L'examen du Tableau III-5 et de la Figure III-13 montre que le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}/[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}$ est compris entre 0,6 et 1 environ. En dessous des seuils précédents, l'extraction se produit dans le DiPE qui peut solvater les espèces extraites $(\text{TBP})_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ par formation de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de l'éther et les atomes d'hydrogène de H_3PO_4 non liés au TBP, en compétition avec les molécules d'eau co-extraites. À titre d'illustration, la Figure III-14 donne une vue hypothétique du complexe $\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solvaté par le DiPE.

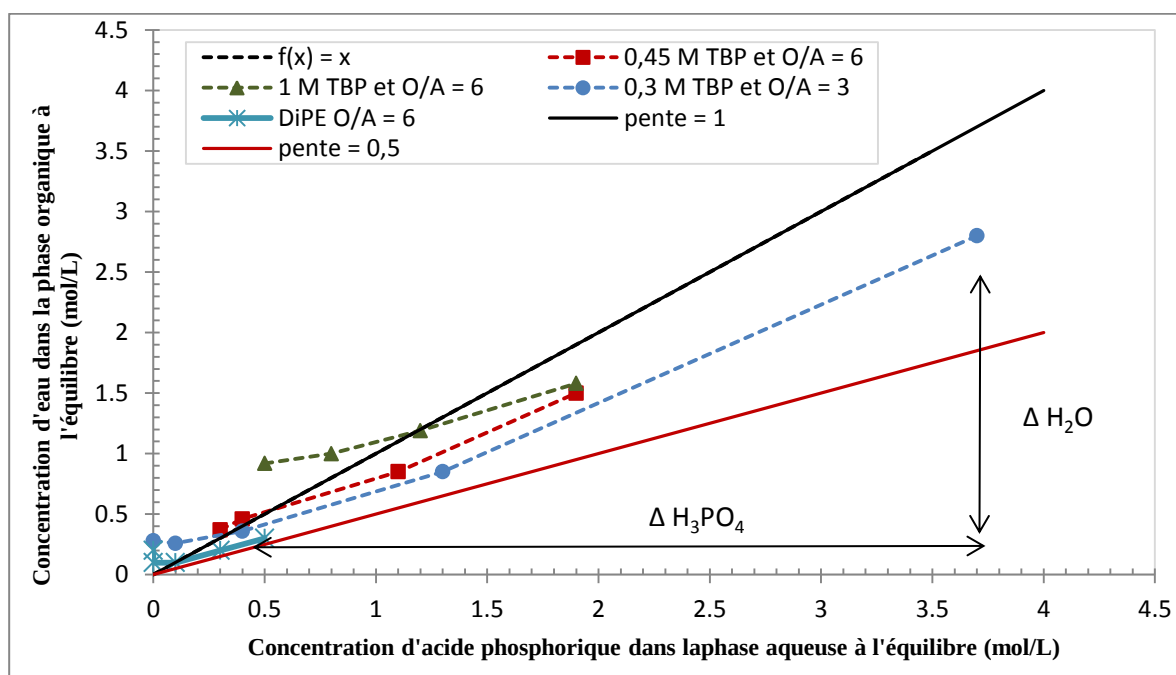


Figure III-13 : Co-extraction de H_2O et H_3PO_4 par le mélange TBP-DiPE. La teneur en eau dans la phase organique à l'équilibre est tracée en fonction de la concentration d'acide phosphorique dans la phase organique. Température 25 °C, O/A = 6 ou 3 (initial), volume de phase organique initial ≈ 200 mL.

Évolution de la teneur en acide pour le système TBP-DiPE-H ₂ O-H ₃ PO ₄											
Rapport de volume des phases	Phase aqueuse à l'équilibre			Phase organique à l'équilibre					Rapports molaires		
				Monophase							
	[H ₃ PO ₄]	a _w	V (mL)	[TBP]	[DiPE]	[H ₃ PO ₄]	[H ₂ O]	V (mL)	[H ₂ O] _{org} /[H ₃ PO ₄] _{org}	[H ₃ PO ₄] _{org} /[TBP] _{org}	[H ₂ O] _{org} /[TBP] _{org}
O/A =6	2,9	0,9230	46	0,4	6,4	0,003	0,27	264	/	0,0	0,7
	5,9	0,7661	37	0,4	6,4	0,04	0,23	218	5,8	0,1	0,6
	7,6	0,6387	34	0,3	6,6	0,1	0,21	212	2,1	0,3	0,7
	8,5	0,5635	28	0,4	6,4	0,4	0,37	161	0,9	1,0	0,9
	9	0,5190	28	0,3	6,6	0,4	0,39	198	1,0	1,3	1,3
	8,8	0,5370	24	0,3	6,6	0,4	0,39	164	1,0	1,3	1,3
	9,7	0,4549	20	0,3	6,6	1	0,66	196	0,7	3,3	2,2
	10	0,4274	18	0,3	7	1,3	0,87	182	0,7	4,3	2,9
	10,4	0,3913	6	0,4	6,4	1,9	1,28	181	0,7	4,8	3,2
	7	0,6849	33	0,45	6,4	0,3	0,37	214	1,2	0,7	0,8
	8,5	0,5635	28	0,45	6,4	0,4	0,46	203	1,2	0,9	1,0
	9,5	0,4728	19	0,45	6,4	1,1	0,85	195	0,8	2,4	1,9
	9,9	0,4366	6	0,45	6,4	1,9	1,5	224	0,8	4,2	3,3
	6,1	0,7520	15	1	5,2	0,5	0,92	210	1,8	0,5	0,9
	7,4	0,6545	6	1	5,2	0,8	1	230	1,3	0,8	1,0
	8,3	0,5808	28	1	5,2	1,2	1,19	220	1,0	1,2	1,2
	9	0,5190	23	1	5,2	1,9	1,58	220	0,8	1,9	1,6
O/A = 3	3	0,9193	108	0,3	6,6	0	0,28	322	/	0,0	0,9
	7,6	0,6387	106	0,3	6,6	0,1	0,26	318	2,6	0,3	0,9
	9,2	0,5303	169	0,3	6,6	0,4	0,36	553	0,9	1,3	1,2
	10,2	0,4095	104	0,3	6,6	1,3	0,85	420	0,7	4,3	2,8
	8	0,6067	0,24	0,3	6,6	3,7	2,8	52	0,6	12,3	9,3

 Tableau III-5 : Teneur en acide phosphorique et en eau dans les différentes phases du système DiPE-TBP-H₂O-H₃PO₄ à 25°C.

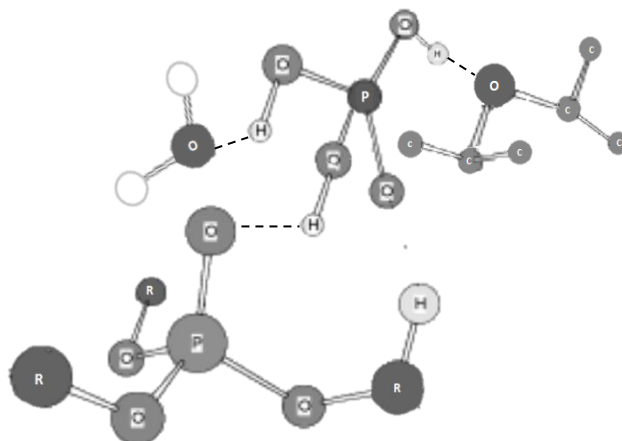


Figure III-14 : Vue hypothétique du complexe $\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solvato par le DiPE.

Au-dessus des seuils précédents (donc 7,6 mol/L, 8,4 mol/L et 9,2 mol/L H_3PO_4), l'extraction de H_3PO_4 se poursuit et conduit à des valeurs du rapport molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ supérieur à 1 : $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}} = 1,9$ au point A ; $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}} = 4,2$ au point B ; $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}} = 4,8$ au point C (Figure III-10 haut et Tableau III-5). Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à une telle situation :

- D'abord, comme dit plus haut, de telles valeurs ont déjà été rapportées par Dhoub-Sahnoun *et al*⁷ dans le cas du TBP et interprétées comme le résultat d'un phénomène d'agrégation. En fait, par analogie aux conclusions de Kim *et al.*¹⁵ relatives au milieu nitrique, il est envisageable que l'extraction de H_3PO_4 se poursuive au-delà des seuils précédents par formation des complexes $\text{TBP} \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ avec $n = 2, 3, 4$, etc., solvato par le DiPE (Figure III-15).

- Par ailleurs, nous avons vu dans le paragraphe 1.1 qu'en milieu acide suffisamment concentré le DiPE est lui-même capable d'extraire l'acide phosphorique par formation d'un complexe $(\text{DiPE})_{1,5 \pm 0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6 \pm 0,1}$, voire de sur-extraire cet acide par formation de $[(\text{DiPE})_{(1,5 \pm 0,1)(1,5+x \pm 0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{(0,6+y \pm 0,1)}]$, avec x pouvant atteindre 1,5 (Figure III-5).



Figure III-15 : Vue hypothétique du complexe $\text{TBP} \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ avec $n = 2, 3, 4$ solvato par le DiPE.

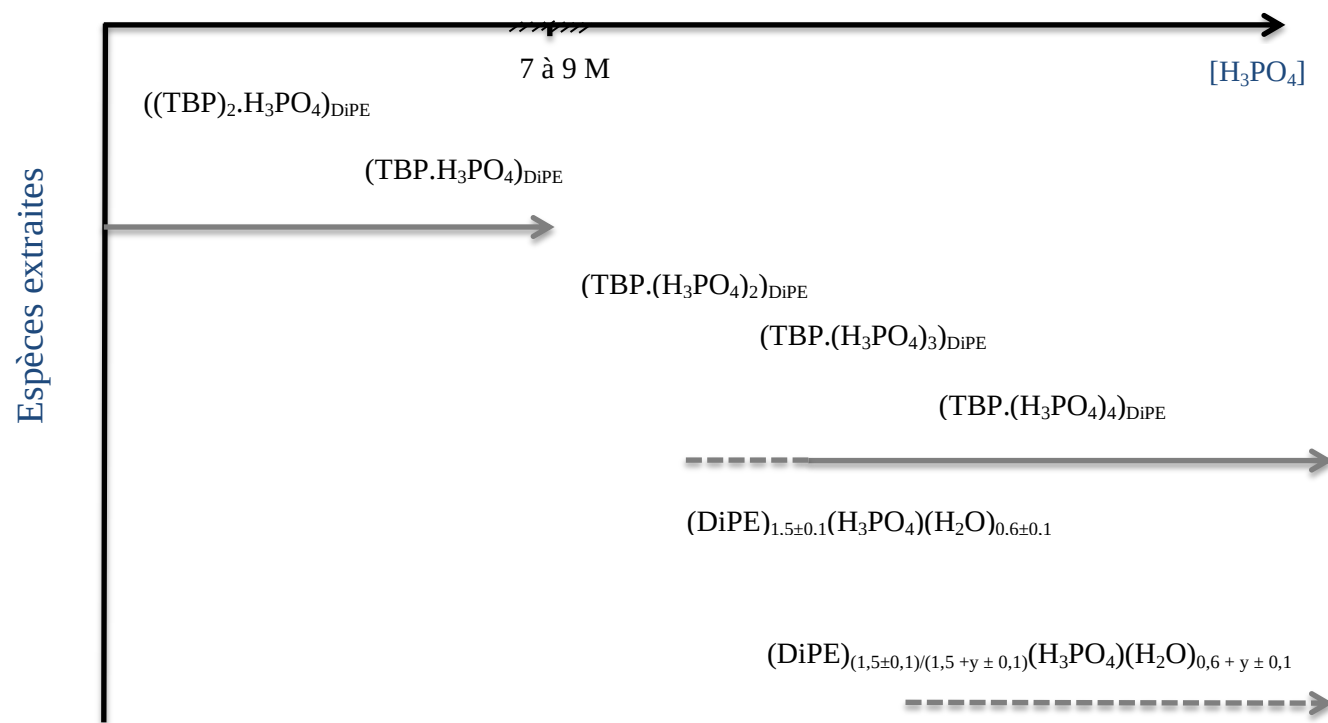
L'ensemble des processus d'extraction sont résumés sur la Figure III-16, sans qu'il ne soit possible ici de trancher entre la formation prédominante de $\text{TBP} \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ solvato par le DiPE et celle de $(\text{DiPE})_{1,5 \pm 0,1} (\text{H}_3\text{PO}_4) (\text{H}_2\text{O})_{0,6 \pm 0,1}$, voire de $[(\text{DiPE})_{(1,5 \pm 0,1)/(1,5+x \pm 0,1)} (\text{H}_3\text{PO}_4) (\text{H}_2\text{O})_{(0,6+y \pm 0,1)}]$ ($0 < x < 1,5$) au fortes concentrations de H_3PO_4 en phase aqueuse. On notera simplement que l'on n'observe pas ici de formation de troisième phase qui se produit dans le cas où le DiPE est utilisé seul et qui est attribuée à la solubilité réduite du complexe $(\text{DiPE})_{1,5 \pm 0,1} (\text{H}_3\text{PO}_4) (\text{H}_2\text{O})_{0,6 \pm 0,1}$ précisément dans le DiPE.

Au-delà de la question de la spéciation abordée ci-dessus, la Figure III-17 montre la forte augmentation du rapport des volumes des phases, due à la contraction de la phase aqueuse, lors de l'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau par les mélanges TBP-DiPE à différentes teneurs en TBP.

Il est important de souligner ici que nous n'avons jamais observé de formation de troisième phase dans le cas du système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-TBP-DiPE}$. Par contre, pour des rapports initiaux des volumes de phase O/A inférieurs à 3, nous avons constaté dans certains cas la disparition du système biphasique liquide-liquide aqueux / organique au profit d'une phase liquide unique.

Enfin, pour terminer, on remarquera en examinant les courbes de la Figure III-18 que les isothermes d'extraction de H_3PO_4 par le mélange TBP-DiPE sont peu altérées par les impuretés présentes dans l'acide phosphorique industriel à purifier.

Figure III-16: Spéciation possible de l'acide phosphorique en phase organique lors de son extraction par le mélange TBP-DiPE.



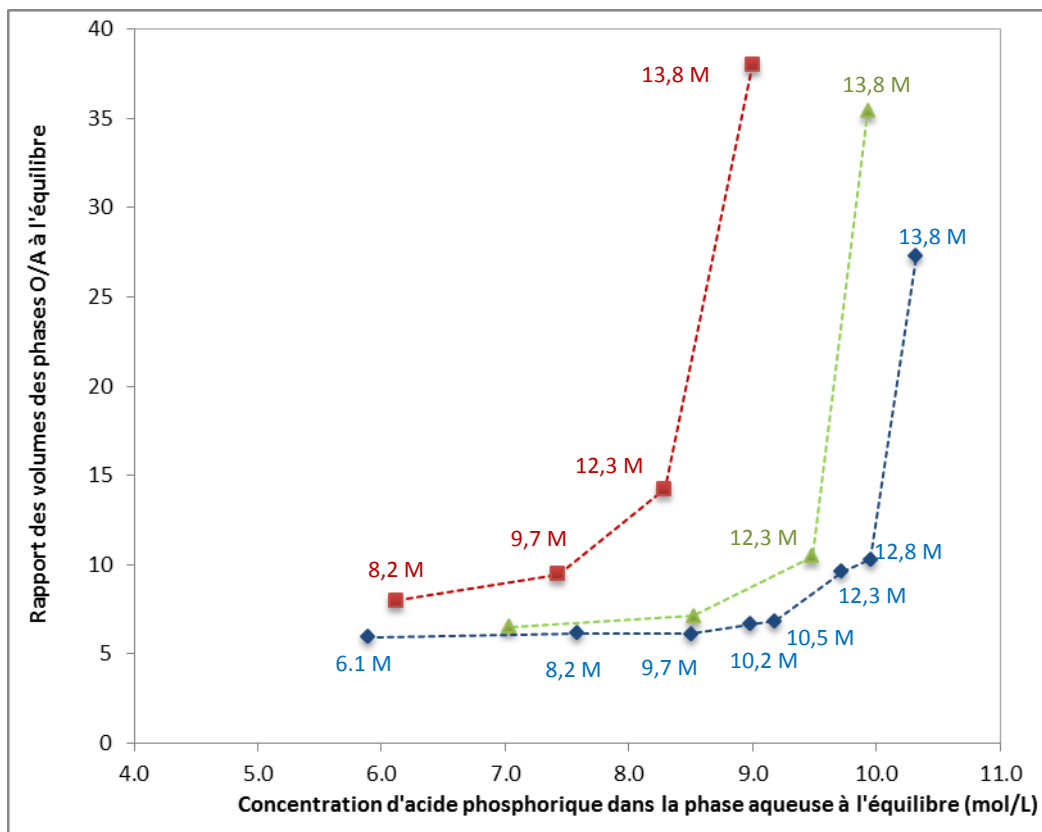


Figure III-17 : Rapport des volumes des phases à l'équilibre en fonction de la concentration de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse à l'équilibre. Phase aqueuse : acide phosphorique de qualité analytique ayant une concentration initiale comprise entre 3 et 13,8 mol/L. Phase organique : mélanges de TBP (0,28 mol/L indiqué par les losanges bleus, 0,45 mol/L indiqué par les triangles verts et 1 mol/L indiqué par les carrés rouges) dans le DiPE. Voir Figure III-10 pour les conditions expérimentales. Les numéros portés sur les isothermes correspondent à la concentration initiale d'acide phosphorique dans la phase aqueuse.

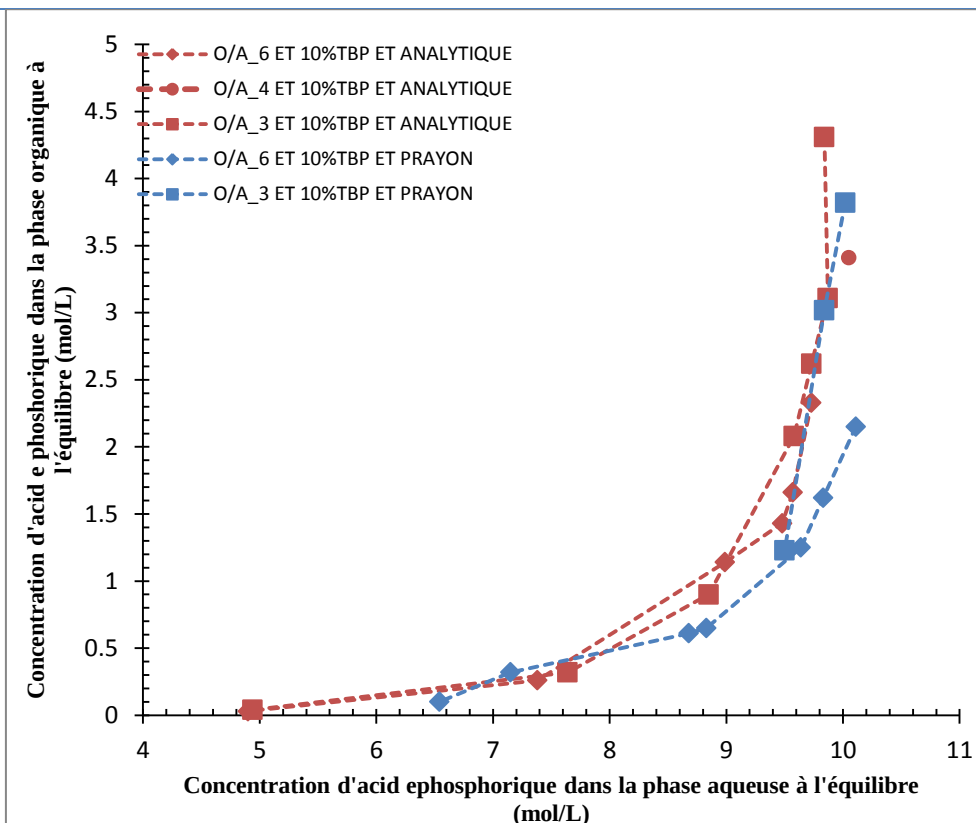


Figure III-18 : isothermes d'extraction de l'acide phosphorique analytique et industriel. Les carrés représentent les résultats obtenus pour un rapport des volumes des phases O/A = 3 pour l'acide phosphorique de qualité analytique (rouge) et WPA (bleu) ; les losanges pour un rapport O/A = 6 pour l'acide phosphorique de qualité analytique (rouge) et WPA (bleu) ; le cercle pour O/A = 4 pour l'acide phosphorique de qualité analytique (rouge). Phase organique : 10 % massique de TBP dans le DiPE. Le volume initial de phase organique employé était de 400 mL.

1.4. Extraction de H₃PO₄ et H₂O par le mélange TBP/DBE

La Figure III-19 montre les isothermes d'extraction de l'acide phosphorique (haut) et de l'eau (bas) par le mélange TBP - DBE et par le DBE employé pur, acquises à 25 °C. L'extraction de l'acide phosphorique par le mélange TBP - DBE démarre au voisinage du point A ($[H_3PO_4]_{aq\ init} = 8,2\ mol/L$, $a_w = 0,5894$) et augmente fortement à partir de ce point et jusqu'au point C ($[H_3PO_4]_{aq\ init} = 15,0\ mol/L$). Entre le point A, où le rapport molaire $[H_2O]_{org}/[H_3PO_4]_{org}$ à l'équilibre vaut 1,7, et le point B ($[H_3PO_4]_{aq\ init} = 14,0\ mol/L$), où le rapport molaire $[H_2O]_{org}/[H_3PO_4]_{org}$ à l'équilibre vaut environ 0,25. L'extraction de l'acide phosphorique par le système TBP - DBE est due principalement à la présence de TBP dans la phase organique. Par contre, au-delà du point B, lorsque l'extraction de l'acide phosphorique s'amplifie, il y a probablement le même type de réactions que celles décrites sur la L'ensemble des processus d'extraction sont résumés sur la Figure III-16, sans qu'il ne soit possible ici de trancher entre la formation prédominante de $TBP.(H_3PO_4)_n$ solvato par le DiPE et celle de $(DiPE)_{1,5\pm 0,1}(H_3PO_4)(H_2O)_{0,6\pm 0,1}$, voire de $[(DiPE)_{(1,5\pm 0,1)/(1,5+x\pm 0,1)}(H_3PO_4)(H_2O)_{(0,6+y\pm 0,1)}]$ ($0 < x < 1,5$) aux fortes concentrations de H₃PO₄ en phase aqueuse. On notera simplement que l'on n'observe pas ici de

formation de troisième phase qui se produit dans le cas où le DiPE est utilisé seul et qui est attribuée à la solubilité réduite du complexe $(\text{DiPE})_{1,5\pm0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$ précisément dans le DiPE.

Au-delà de la question de la spéciation abordée ci-dessus, la Figure III-17 montre la forte augmentation du rapport des volumes des phases, due à la contraction de la phase aqueuse, lors de l'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau par les mélanges TBP-DiPE à différentes teneurs en TBP.

Il est important de souligner ici que nous n'avons jamais observé de formation de troisième phase dans le cas du système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-TBP-DiPE}$. Par contre, pour des rapports initiaux des volumes de phase O/A inférieurs à 3, nous avons constaté dans certains cas la disparition du système biphasique liquide-liquide aqueux / organique au profit d'une phase liquide unique.

Enfin, pour terminer, on remarquera en examinant les courbes de la Figure III-18 que les isothermes d'extraction de H_3PO_4 par le mélange TBP-DiPE sont peu altérées par les impuretés présentes dans l'acide phosphorique industriel à purifier.

Figure III-16 dans le cas des mélanges TBP - DiPE.

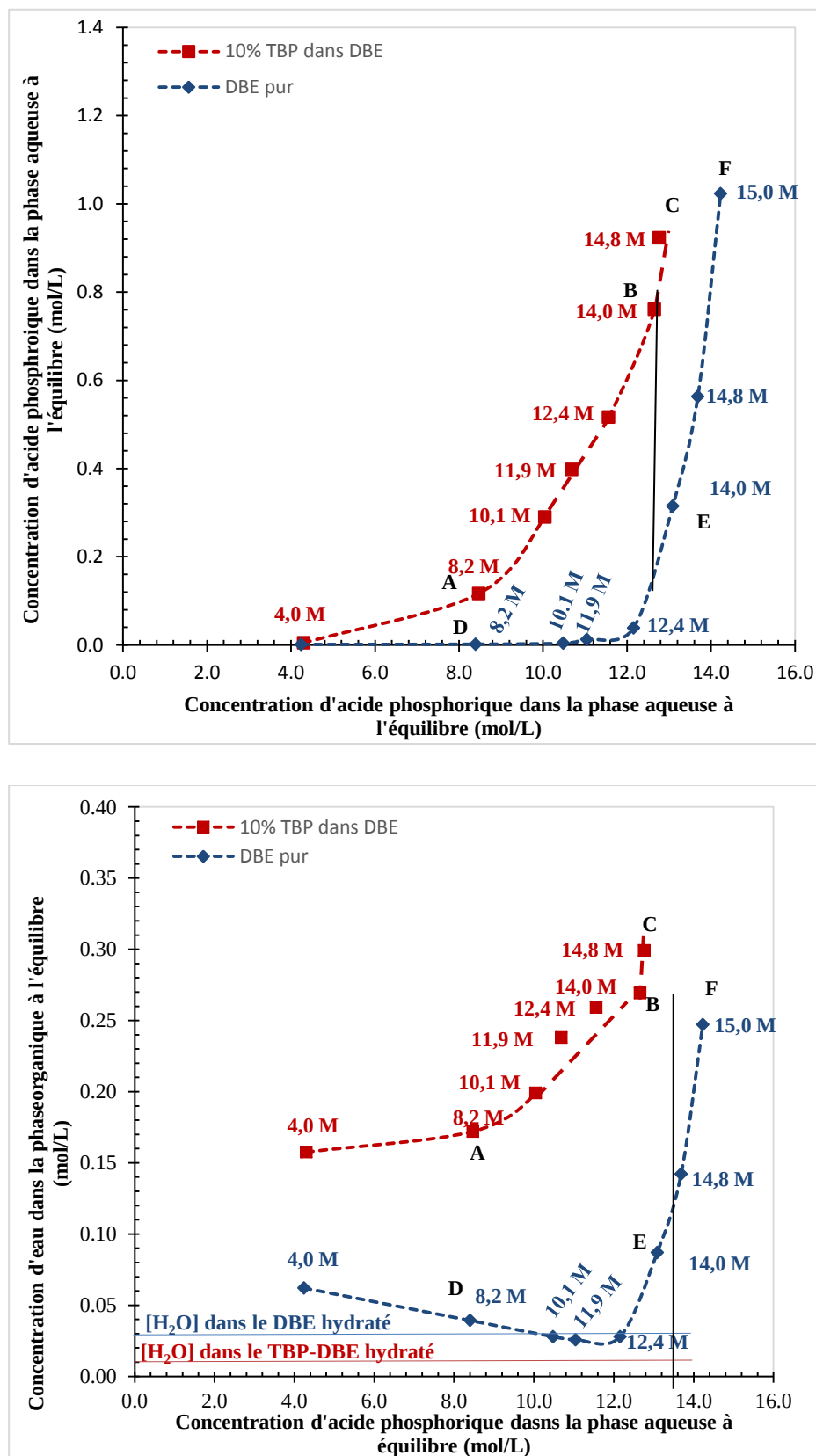


Figure III-19 : Isothermes d'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau obtenus pour le système TBP-DBE (rouge)

et pour le système DBE (bleu) ; Température 25 °C ; temps d'agitation 10 minutes, O/A = 6 ; Volume de la phase organique initial $\approx$ 300 mL. Les chiffres figurant sur le graphique correspondent à la concentration initiale de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse.

1.5. Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange ATS/DiPE

L'ATS est un mélange d'amines tertiaires (R_3N , $\text{R}_2\text{R}'\text{N}$, $\text{RR}'_2\text{N}$, $\text{R}'_3\text{N}$ où $\text{R} = (\text{CH}_2)_7(\text{CH}_3)$ et $\text{R}' = (\text{CH}_2)_9(\text{CH}_3)$). Le spectre GC-MS du produit utilisé est donné dans l'annexe 3.

Le système d'extraction $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-ATS-DiPE}$ est caractérisé comme le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-DiPE}$ par l'existence de deux transitions de phase. La première transition correspond au passage d'un système biphasique vers un système triphasique ($2\phi \rightarrow 3\phi$, formation d'une troisième phase souvent rapportée dans la littérature traitant de l'extraction liquide-liquide). La deuxième transition correspond au passage d'un système triphasique vers un système biphasique ($3\phi \rightarrow 2\phi$) (Figure III-20). Comme dans le cas du TBP (Figure III-10 haut), l'extraction de H_3PO_4 est progressive et se produit même pour des solutions aqueuses ayant une faible teneur en acide phosphorique. L'ATS étant plus basique que le TBP, l'extraction est déjà notable au point A ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 4,0 \text{ mol/L}$, soit $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq eq}} = 2,0 \text{ mol/L}$) (Figure III-20), alors qu'elle ne l'est pas dans le cas du TBP (Figure III-10 haut). L'extraction se poursuit et s'amplifie au-delà du point du point D ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 13,9 \text{ mol/L}$) jusqu'au point E ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 15,0 \text{ mol/L}$).

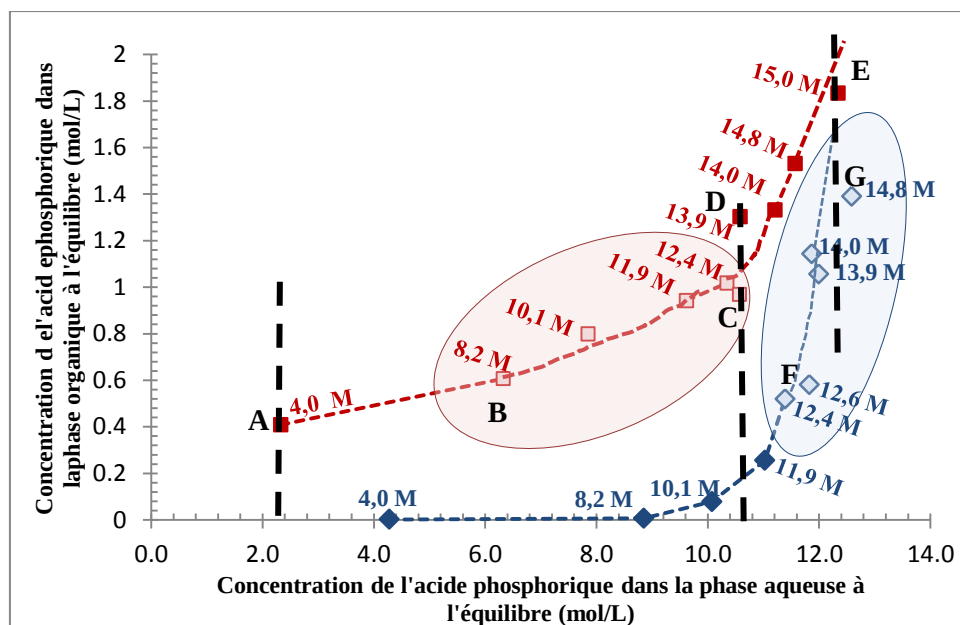


Figure III-20 : Isothermes d'extraction de l'acide phosphorique obtenues pour le DiPE pur (bleu) et par un système composé de 0,3 mol/L de ATS diluée dans le DiPE (rouge); Température 25 °C; temps d'agitation 10 minutes ; O/A = 6 ; Volume de la phase organique initial $\approx$ 300 mL. Les zones grisées, B-C et F-G correspondent à des systèmes triphasiques (zone d'existence de 3 phases). Pour les points apparaissant dans la région grisée, la concentration en H_3PO_4 portée sur la figure correspond à une concentration virtuelle égale à la valeur moyenne calculée en considérant la phase organique dédoublée comme une phase unique. Les chiffres portés sur le graphique correspondent à la concentration initiale de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse.

Les compositions des phases sont données dans le Tableau III-6 et sur la Figure III-21 et la Figure III-22. Par ailleurs, la variation des volumes des fractions légère et lourde de la phase organique dédoublée (zone B - C de la Figure III-20) est représentée sur la Figure III-23.

Évolution de la teneur en acide pour le système ATS-DiPE-H ₂ O-H ₃ PO ₄														
Nombre des phases	Phase aqueuse à l'équilibre			Phase organique initiale		Phase organique à l'équilibre								
						Monophasé			Lourde			Légère		
	[H ₃ PO ₄]	a _w	V (mL)	[DiPE] mol/L	[ATS] mol/L	[H ₃ PO ₄] mol/L	[H ₂ O] mol/L	V mL	[H ₃ PO ₄] mol/L	[H ₂ O] mol/L	V mL	[H ₃ PO ₄] mol/L	[H ₂ O] mol/L	V mL
2 ø,	2,33	0,9427	40	6,2	0,3	0,4	0,9	330						
3 ø (B)	6,32	0,7362	40	6,2	0,3	0,7 (virtuelle)	0,8(virtuelle)	320						
3 ø	7,85	0,6189	30	6,2	0,3	0,8 (virtuelle)	0,8 (virtuelle)	310						
3 ø	9,62	0,4623	30	6,2	0,3	0,9 (virtuelle)	0,7 (virtuelle)	320						
3 ø	10,35	0,3959	30	6,2	0,3	1,1 (virtuelle)	0,7 (virtuelle)	340						
3 ø (C)	10,57	0,3766	30	6,2	0,3	1,0 (virtuelle)	0,6 (virtuelle)	330	1,4	0,86	190	0,5	0,34	140
2 ø,(D)	10,58	0,3757	20	6,2	0,3	1,3	0,8	320						
2 ø,	11,21	0,3193	20	6,2	0,3	1,3	0,8	330						
2 ø,	11,57	0,2893	20	6,2	0,3	1,5	0,8	320						
2 ø (E)	12,34		20	6,2	0,3	1,8	0,8	330						

Tableau III-6 : Concentrations d'acide phosphorique et d'eau dans les différentes phases du système ATS-DiPE-H₂O-H₃PO₄. Phase organique composée de 0,3 mol/L de ATS dans le DiPE ce qui représente 373 mL de ATS dans 2612 mL de DiPE. Les lettres B, C et D ont la même signification que sur la Figure III-20.

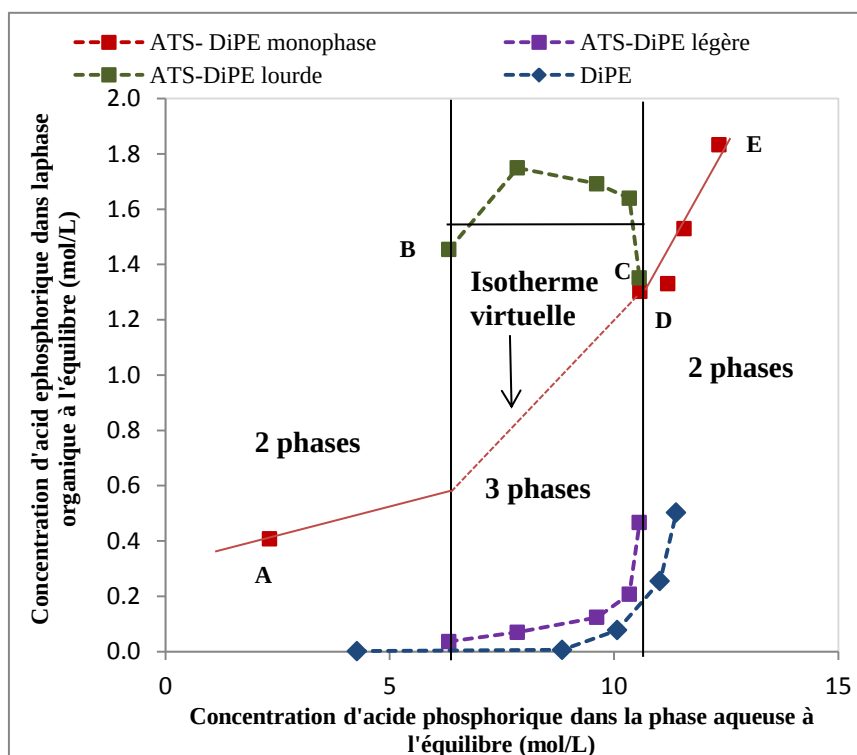


Figure III-21 : Isotherme d'extraction de l'acide phosphorique par le système 10 % massique d'ATS dans le DiPE (ou 0,3 mol/L d'ATS). La teneur en acide dans les phases lourdes et légères est distinguée dans la zone d'existence de la 3^{ème} phase.

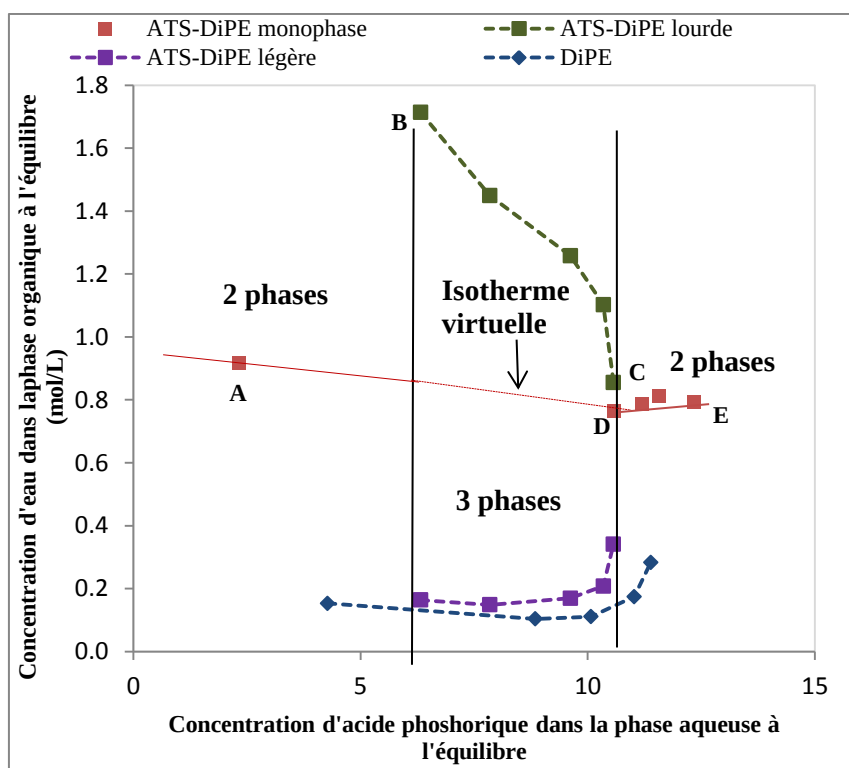


Figure III-22 : Isotherme d'extraction de l'eau par le système 10 % massique d'ATS dans le DiPE (ou 0,3 mol/L d'ATS). La teneur en eau dans les phases lourdes et légères est distinguée.

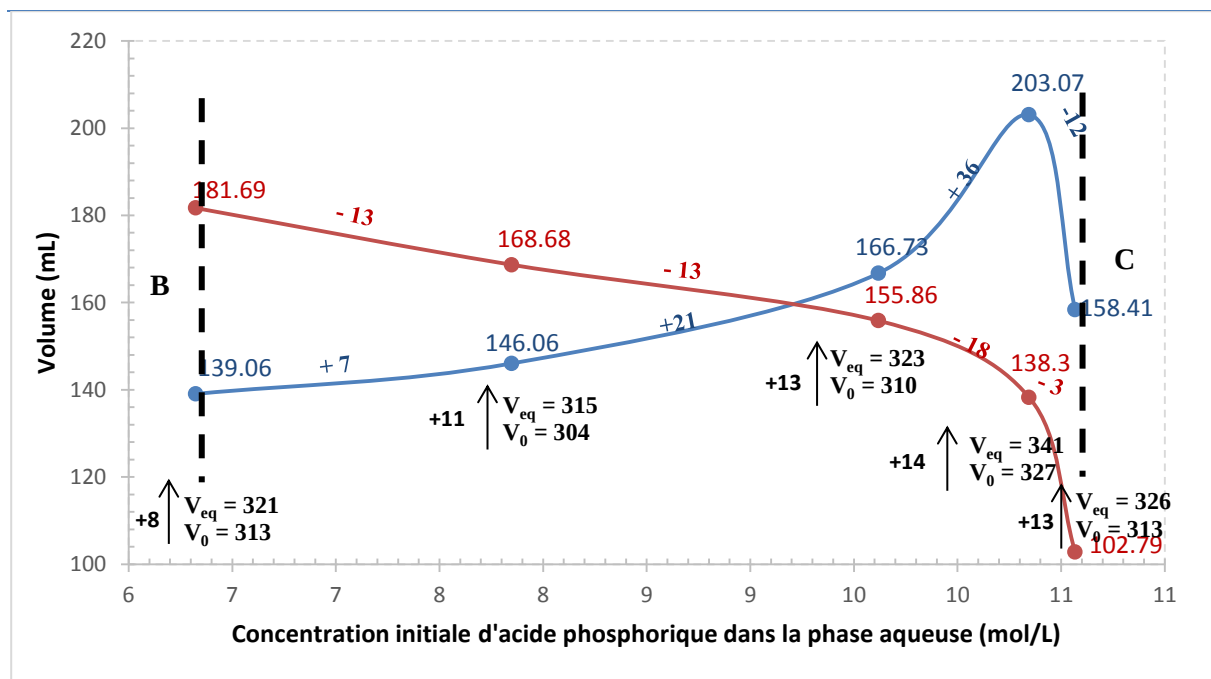


Figure III-23 : Volumes des phases organiques lourde (bleu) et légère (rouge) pour les systèmes dédoublés dans le cas du système ATS-DiPE, à 25 °C. Nous observons que le volume de la phase lourde augmente de 43 % entre le point B (Figure III-20) où la transition 2 σ →3 σ est observée et le point C où la transition 3 σ →2 σ (point C Figure III-20) a lieu.

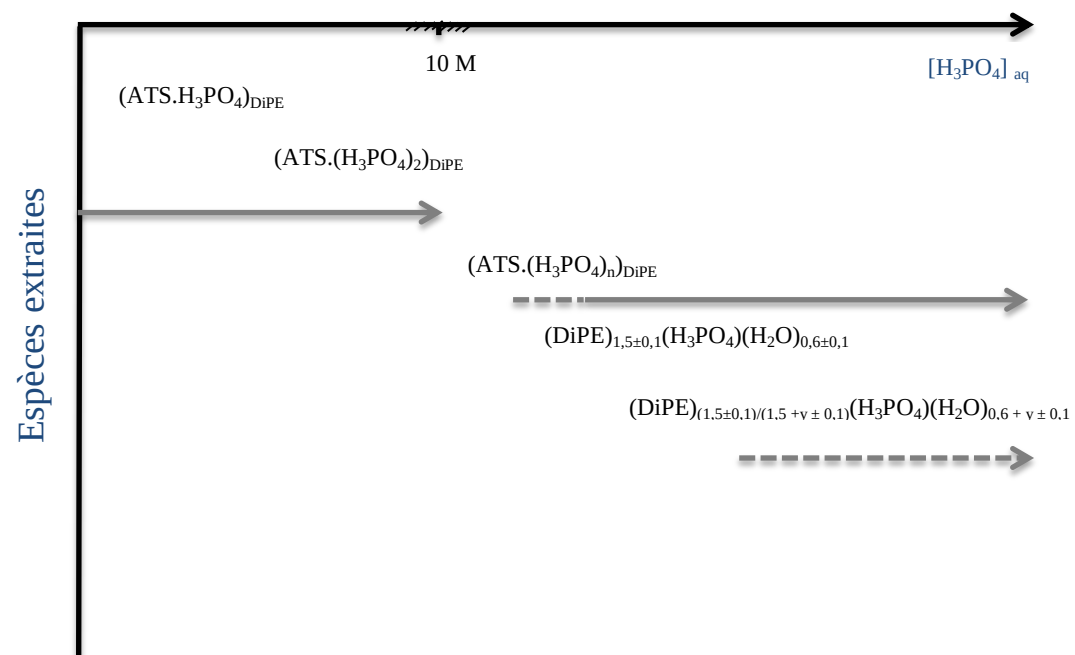
Du point A au point C (Figure III-20), le moteur de l'extraction est la protonation de l'ATS. Néanmoins, l'examen du Tableau III-6 (données relatives à la monophasse réelle ou virtuelle) montre que le rapport $[H_3PO_4]_{org}/[ATS]_{org}$ est voisin de 1 avant le point B, mais passe à 2 au point B qui se situe à proximité de la transition 2 σ →3 σ et continue à augmenter ensuite. Au point C qui est proche de la transition 3 σ →2 σ , le rapport $[H_3PO_4]_{org}/[ATS]_{org}$ est égal à 3,3 pour atteindre $[H_3PO_4]_{org}/[ATS]_{org} = 6$ au point E. La sur-extraction d'acide par les amines est un phénomène bien connu¹⁷, de sorte que du point A au point C, l'extraction de H_3PO_4 par l'ATS doit être le résultat de réactions du type :



De même il est bien connu que les amines conduisent facilement à la formation de troisièmes phases, comme dans le cas présent. En hydrométallurgie, la formation de 3^e phases est évitée par l'ajout d'un modificateur de phase comme le tridécanol. Ici, et comme dans le cas de l'extraction de H_3PO_4 par le système TBP-DiPE (Figure III-14 et Figure III-15), les complexes $ATS.H_3PO_{4\,org}$ et $ATS.(H_3PO_4)_2_{org}$ doivent être solvatés par le DiPE, mais contrairement au cas du TBP, cela n'est pas suffisant pour éviter la formation de la troisième phase. On notera également avec intérêt que contrairement à ce que l'on peut attendre lorsqu'il y a habituellement formation d'une troisième phase, le volume de la phase organique lourde est important par rapport à celui de la phase organique légère (Figure III-23). En

effet, habituellement, la phase organique légère est constituée principalement du diluant tandis que la phase organique lourde contient la majeure partie de l'extractant. Ainsi, le volume de la phase organique lourde est généralement beaucoup plus faible que celui de la phase organique légère, ce qui n'est pas le cas ici. Cela peut signifier que les complexes $\text{ATS.H}_3\text{PO}_4_{\text{org}}$ et $\text{ATS.}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2_{\text{org}}$ sont largement solvatés par le DiPE dont une fraction relativement importante se trouverait ainsi extraite dans la phase organique lourde. La phase organique légère contient très peu de H_3PO_4 et d'eau, ce qui est conforme aux propriétés habituelles des phases organiques légères le plus souvent constituées principalement de diluant, donc ici de DiPE. Au voisinage et delà du point C, donc essentiellement des points D à E (Figure III-20), l'extraction se poursuit peut-être par la formation de complexes plus chargés en H_3PO_4 , comme $\text{ATS.}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$ mais plus vraisemblablement par celle de $(\text{DiPE})_{1,5\pm 0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm 0,1}$, voire de $[(\text{DiPE})_{(1,5\pm 0,1)/(1,5+x\pm 0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{(0,6+y\pm 0,1)}]$ ($0 < x < 1,5$). À ce propos, on remarquera sur la Figure III-21 qu'au-delà de 10 mol/L environ de H_3PO_4 en phase aqueuse à l'équilibre, la phase légère a priori essentiellement constituée de DiPE se met à extraire de l'acide phosphorique, ce qui tend à confirmer que l'extraction de H_3PO_4 s'amplifie alors par la formation de complexes du type $(\text{DiPE})_{1,5\pm 0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm 0,1}$, voire $[(\text{DiPE})_{(1,5\pm 0,1)/(1,5+x\pm 0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{(0,6+y\pm 0,1)}]$ ($0 < x < 1,5$) qui n'impliquent pas l'ATS. Un processus plausible d'extraction de H_3PO_4 par le mélange ATS-DiPE est donné sur la Figure III-24.

Figure III-24 : Spéciation possible de l'acide phosphorique en phase organique lors de son extraction par le mélange ATS-DiPE.



1.6. Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange ATS/DBE

La Figure III-25 représente l'isotherme d'extraction (réelle ou virtuelle) de H_3PO_4 par le mélange contenant 10 % massique d'ATS dans le DBE à 25 °C. La composition des phases est rapportée dans le Tableau III-7. L'examen de cette figure montre que contrairement à l'extraction de l'acide phosphorique par le DBE pur, le mélange ATS-DBE conduit à la formation d'une troisième phase pour tous les points de l'isotherme d'extraction, sauf pour le point C ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 15,0 \text{ mol/L}$). Il est même surprenant de noter que la zone d'existence du domaine triphasique est plus étendue que celle observée pour le système d'extraction $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-ATS-DiPE}$ (Figure III-20). Une telle propriété doit nous amener à exclure le DBE pour la mise en œuvre de l'ATS.

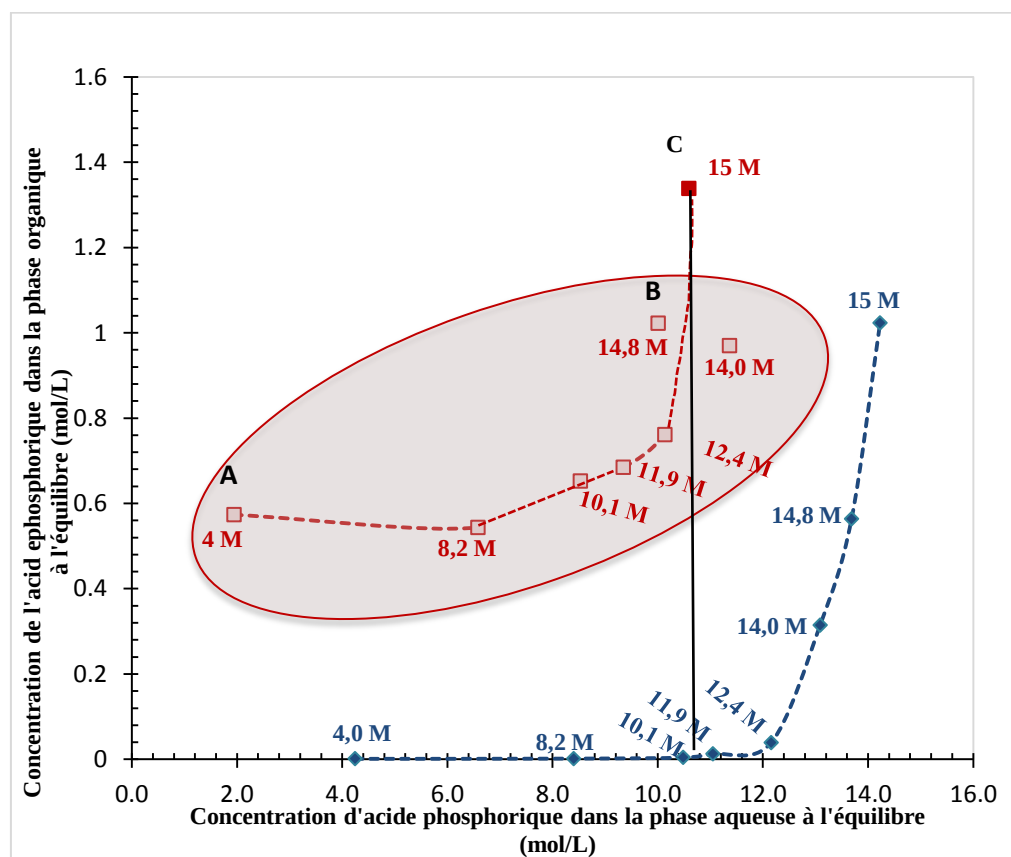


Figure III-25 : Isothermes d'extraction de l'acide phosphorique obtenues pour le mélange de 10% massique de ATS dans le DBE (rouge) et pour le DBE pur (bleu) ; Température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A = 6, Volume de la phase organique initial $\approx 300 \text{ m}$. La zone grisée, A-B correspond à des systèmes triphasiques (zone d'existence de 3 phases). Pour les points apparaissant dans la région grisée, la concentration en H_3PO_4 correspond à une concentration virtuelle égale à la valeur moyenne pondérée calculée en considérant la phase organique dédoublée comme une phase unique. Les chiffres portés sur le graphique correspondent à la concentration initiale de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse.

				Évolution de la teneur en acide pour le système ATS-DBE-H ₂ O-H ₃ PO ₄										
Nombre des phases	Phase aqueuse à l'équilibre			Phase organique de départ		Phase organique à l'équilibre								
						Monophasé			Lourde			Légère		
	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	a _w	V (mL)	[DBE] (mol/L)	[ATS] (mol/L)	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	[H ₂ O] (mol/L)	V (mL)	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	[H ₂ O] (mol/L)	V (mL)	[H ₃ PO ₄]	[H ₂ O]	V (mL)
3 ø ,	1,9	0.9554	30	6,5	0,3	0,6 (virtuelle)	0,6 (virtuelle)	350	0,8	1,4	140	0,4	0,1	210
3 ø	6,6	0.7151	40	6,5	0,3	0,5 (virtuelle)	0,6 (virtuelle)	330	1,8	1,8	100	0,0	0,1	230
3 ø	8,5	0.5635	40	6,5	0,3	0,7(virtuelle)	0,5 (virtuelle)	310	2,1	1,5	100	0,0	0,0	210
3 ø	9,3	0.4912	40	6,5	0,3	0,7(virtuelle)	0,5 (virtuelle)	320	2,1	1,3	100	0,0	0,0	220
3 ø	10,1	0.4185	30	6,5	0,3	0,8(virtuelle)	0,4 (virtuelle)	320	2,1	1,2	110	0,0	0,0	210
3 ø	11,4	0.3037	30	6,5	0,3	1,0(virtuelle)	0,4 (virtuelle)	340	2,0	0,9	160	0,1	0,1	180
3 ø	10,0	0.4276	30	6,5	0,3	1,0(virtuelle)	0,4 (virtuelle)	350	1,7	0,6	200	0,2	0,1	150
2 ø	10,5	0.3829	30	6,5	0,3	1,3	0,4	330						

Tableau III-7 : Concentration en acide phosphorique et en eau dans les différentes phases du système ATS-DBE-H₂O-H₃PO₄

1.7. Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange DiBC/DiPE

Dans la littérature les alcools sont souvent employés comme des modificateurs des phases. Selon Kertes¹⁸, leur ajout dans les phases organiques apolaires augmente la solubilité des complexes extraits, en générant un deuxième réseau de solvatation. Abécassis *et al.*¹⁹ ont également mis en évidence l'impact de l'ajout de l'octanol en tant que modificateur de phase, en changeant les structures supramoléculaires formées dans la phase organique. Pour ces auteurs, l'octanol cause une transition de l'organisation micellaire vers un réseau de liaisons d'hydrogène dans la phase organique. Dans le cas spécifique de la purification par extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique, les alcools ont souvent été rapportés comme des molécules capables d'extraire H_3PO_4 dans une large gamme d'acidités, allant des solutions relativement diluées (*i.e.* 4 mol/L), jusqu'à des solutions concentrées en acide (*i.e.* 15 mol/L)²⁰.

La Figure III-26 montre que le di-iso-butyl carbinol (DiBC) extrait mieux H_3PO_4 que le DiPE, mais moins efficacement que l'alcool isoamylique. L'intérêt de ce produit est que, contrairement à d'autres alcools (butanol, octanol, alcool isoamylique...), le DiBC n'a pas fait objet d'études pour évaluer sa performance en tant que solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique. De plus il est commercialisé dans des volumes importants ce qui est important pour une application industrielle. De plus le DiBC a un comportement similaire à celui du TBP au regard de sa sélectivité pour H_3PO_4 vis-à-vis des impuretés présentes dans l'acide phosphorique industriel.

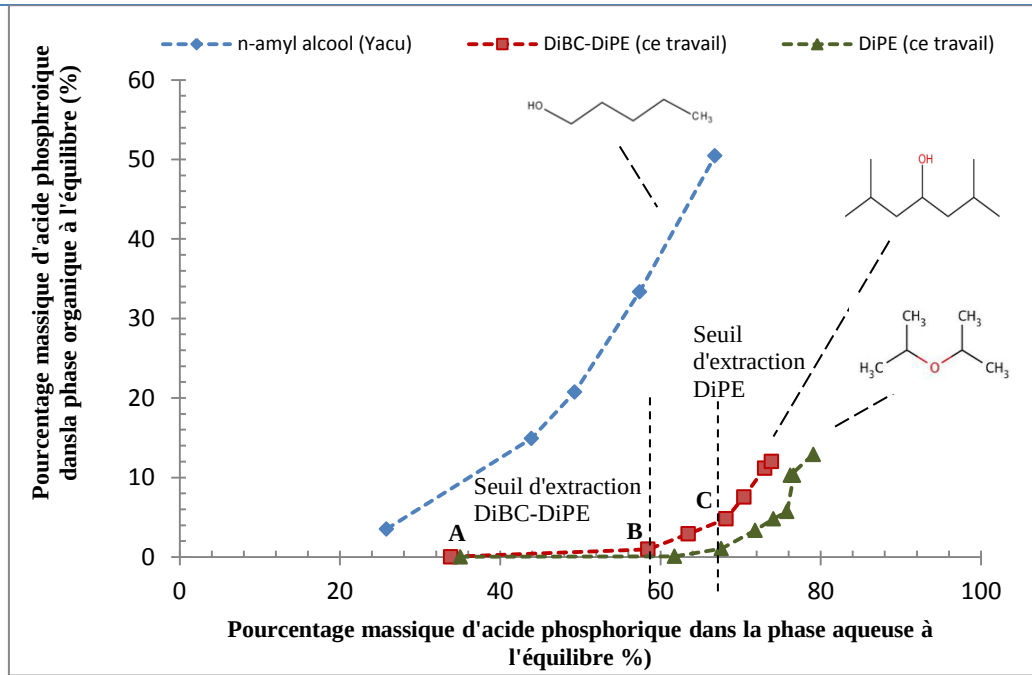


Figure III-26 : Extraction de H_3PO_4 par divers solvants à 25°C, résultats obtenus par Yacu⁵ et dans ce travail.

La Figure III-27 reprend les isothermes d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique, acquises à 25 °C, pour les systèmes d'extraction H_3PO_4 -H₂O-DiBC-DiPE et H_3PO_4 -H₂O-DiPE. L'extraction de H_3PO_4 par le mélange DiBC-DiPE commence environ au point B ($[H_3PO_4]_{aq\text{ init}} = 8,2 \text{ mol/L}$, $a_w = 0,5894$).

Comme pour le système TBP-DiPE, aucune troisième phase n'est observée en présence de DiBC, même lorsque le seuil d'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE est dépassé et que les espèces identifiées dans le paragraphe 1.1. sont formées, $(DiPE)_{1,5\pm0,1}(H_3PO_4)(H_2O)_{0,6\pm0,1}$ et $(DiPE)_{(1,5\pm0,1)/(1,5+x\pm0,1)}(H_3PO_4)(H_2O)_{(0,6+y\pm0,1)}$.

Le rapport molaire $([H_3PO_4]/[DiBC])_{org}$ vaut 0,5 au point B, 2,5 au point C, et 6,5 au point D (Figure III-27). On observe donc une augmentation importante entre les points B et C. Cela semble indiquer que de façon similaire à ce qui a été observé pour l'ATS, l'extraction de l'acide phosphorique par le DiBC doit être le résultat des réactions du type :



Les complexes $\text{DiBC} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4_{\text{org}}$, $\text{DiBC} \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_2_{\text{org}}$, $\text{DiBC} \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_3_{\text{org}}$ se trouveraient solvatés par le DiPE, et de la même façon que pour le TBP (paragraphe 1.3.) aucune troisième phase n'est observée. À partir du point C nous avons une participation plus importante du DiPE (présent en large excès) à l'extraction de H_3PO_4 sous la forme du complexe $(\text{DiPE})_{1,5 \pm 0,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6 \pm 0,1}$ voire des complexes sur-extraits $(\text{DiPE})_{(1,5 \pm 0,1)/(1,5+x \pm 0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{(0,6+y \pm 0,1)}$. La présence du DiBC contribue probablement à la solvation de ces complexes dans la phase organique, ce qui empêche toute formation de troisième phase, comme c'est le cas avec le système H_3PO_4 -DiPE- H_2O traité au paragraphe 1.1.

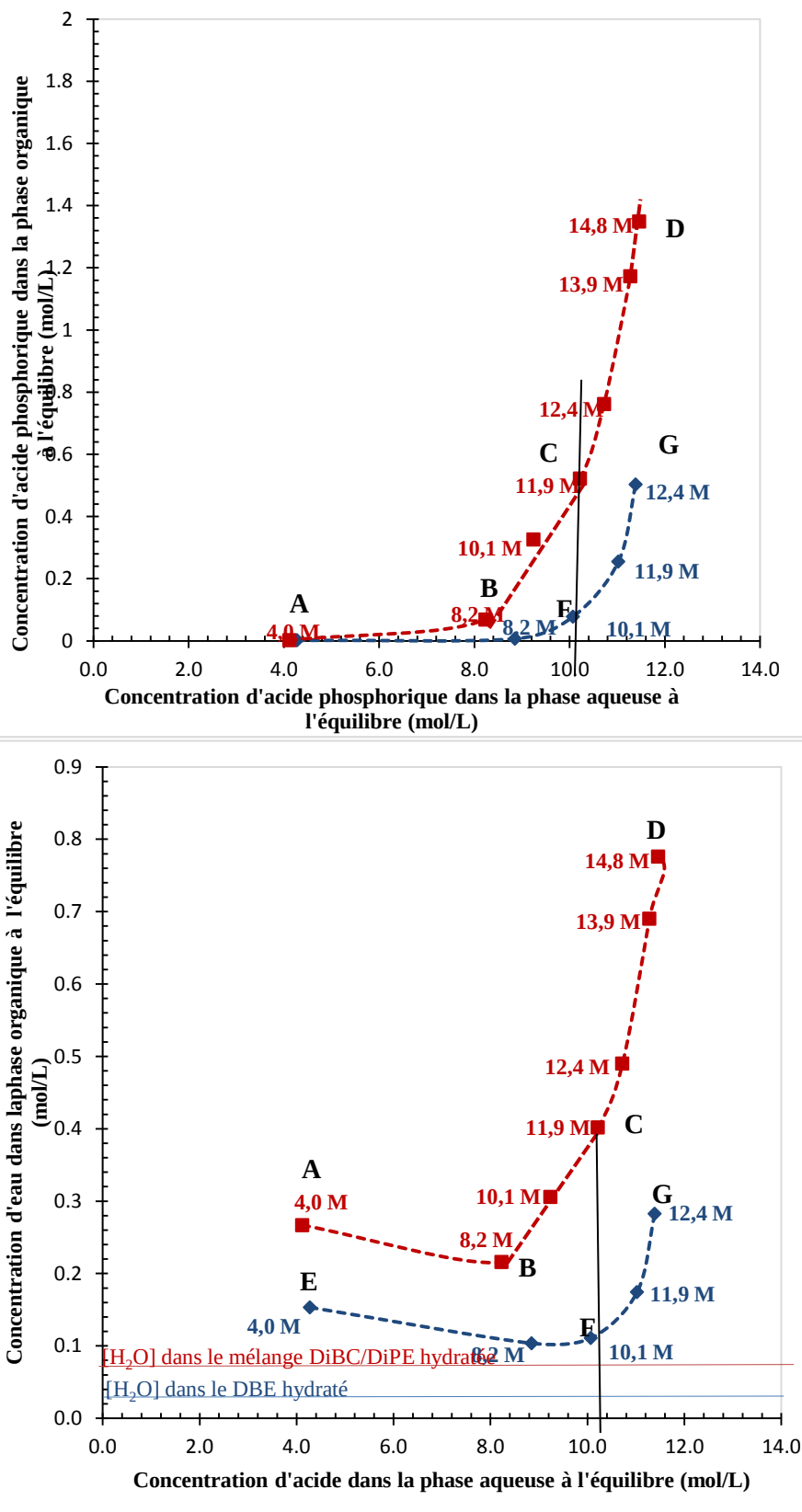


Figure III-27 : Isothermes d'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau obtenues pour le système 10% massique de DiBC dans le DiPE (rouge) et pour le système DiPE (bleu) ; Température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A = 6, Volume de phase organique initial $\approx$ 300 mL. Les chiffres portés sur le graphique correspondent à la concentration initiale en l'acide phosphorique dans la phase aqueuse.

L'eau participe probablement aux complexes formés entre le DiBC et l'acide phosphorique. La Figure III-28 montre la co-extraction de H_2O et H_3PO_4 pour le mélange contenant 10 % massique de DiBC dans le DiPE et pour le DiPE employé pur. Dans les deux cas on observe un rapport $(\Delta[H_2O]/\Delta[H_3PO_4])_{org}$ égal à 0,5 environ. À partir du point C nous avons une participation plus importante du DiPE (présent en large excès) dans l'extraction sous la forme du complexe $(DiPE)_{1,5\pm 0,1}(H_3PO_4)(H_2O)_{0,6\pm 0,1}$. La présence du DiBC contribue probablement à la solvation de ces complexes dans la phase organique. Au-delà du point D, c'est-à-dire pour des concentrations initiales en H_3PO_4 supérieures à 14,8 mol/L, nous observons une augmentation importante de l'extraction de l'acide phosphorique par le système 10 % massique de DiBC dans le DiPE. Cela est probablement dû à la sur-extraction de H_3PO_4 par les molécules de DiPE, comme mis en évidence dans le paragraphe 1.1. Dans le Tableau III-8, nous pouvons constater que l'effet de sur-extraction est bien plus prononcé pour l'acide que pour l'eau. Un décalage similaire a été préalablement décrit par Dhoub-Sahnoun.⁷ Un processus possible d'extraction de l'acide phosphorique par le mélange DiBC-DiPE est donné sur la Figure III-29.

Phase aqueuse à l'équilibre			Phase organique à l'équilibre				
$[H_3PO_4]$	a_w	V (mL)	[DiBC]	[DiPE]	$[H_3PO_4]$	$[H_2O]$	V (mL)
11,5 (D)	0,2953	36	0,2	6,1	1,3	0,8	318
9,1 (E)	0,5095	32	0,2	6,1	1,7	0,8	328

Tableau III-8 : Concentration d'acide phosphorique et d'eau dans les différentes phases du système DiBC-DiPE- H_3PO_4 - H_2O . Les lettres A, B, C, D et E se rapportent aux points de la Figure III-27.

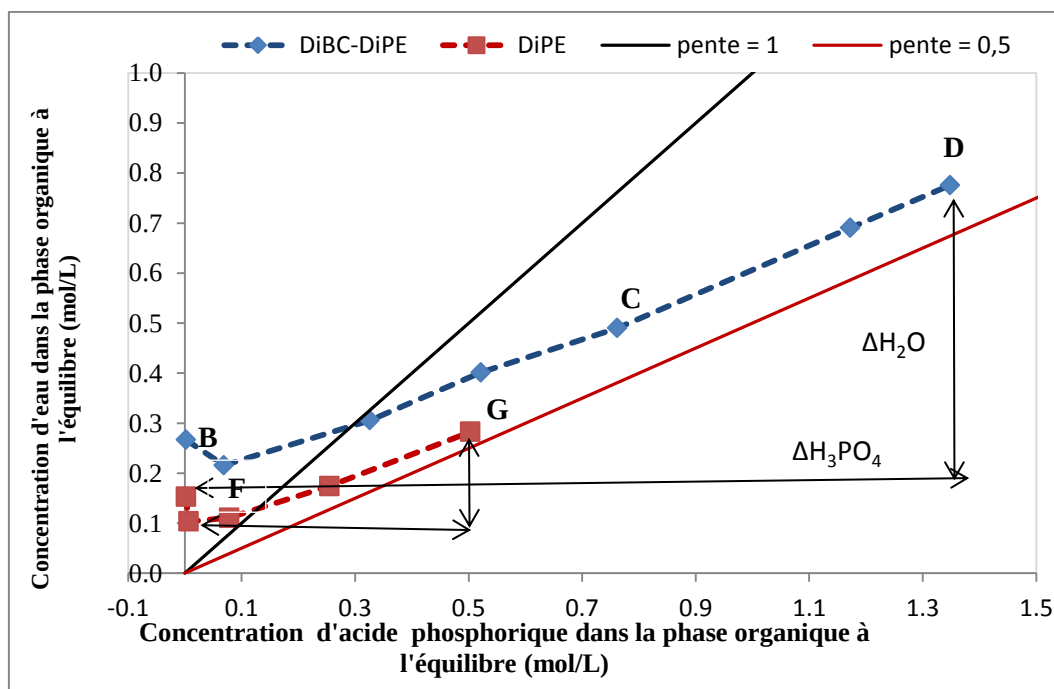
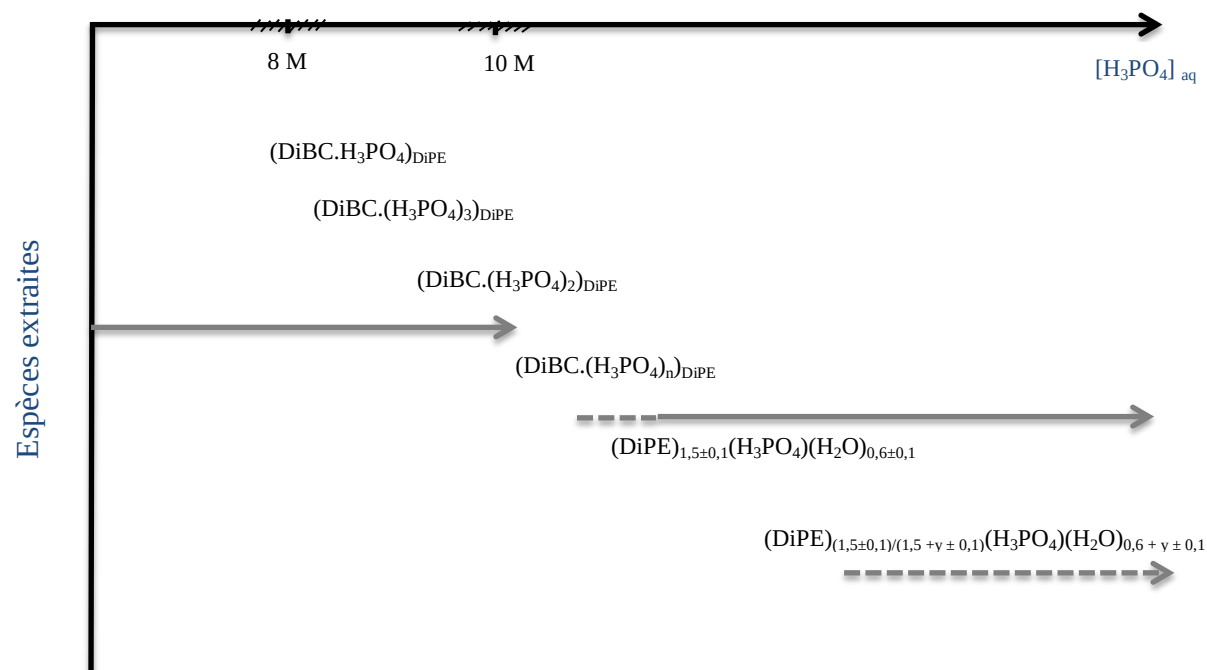


Figure III-28 : Co-extraction de H_2O et H_3PO_4 par le mélange 10 % DiBC dans le DiPE et le DiPE pur. Phase aqueuse : acide phosphorique analytique ayant une concentration initiale en acide phosphorique comprise entre 3 et 14,8 mol/L.

Figure III-29 : Spéciation possible de l'acide phosphorique en phase organique lors de son extraction par le mélange DiBC-DiPE.



1.8. Extraction de H_3PO_4 et H_2O par le mélange DiBC/DBE

La Figure III-30 représente les isothermes d'extraction de l'acide phosphorique (haut) et de l'eau (bas) obtenues avec le mélange DiBC-DBE et le DBE employé pur, les deux acquises à 25 °C. L'extraction de l'acide phosphorique par le mélange DiBC-DBE démarre au point C ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 10,1 \text{ mol/L}$, $a_w = 0,4185$) et augmente fortement à partir de ce point. Entre le point D ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 12,4 \text{ mol/L}$) où le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$ pour la phase aqueuse initiale est égal à 3 et le point E ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aq init}} = 14,8 \text{ mol/L}$) où ce rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$ vaut 1, l'extraction de l'acide phosphorique par le système DiBC-DBE est due principalement à la présence de DiBC dans la phase organique. Par contre, au-delà du point E, lorsque le seuil d'extraction du DiPE est atteint, l'extraction de l'acide phosphorique s'amplifie en raison probablement du même type de réactions que celles décrites sur la Figure III-29 dans le cas des mélanges DiBC-DiPE.

Comme pour le point E décrit dans le Tableau III-8 ($[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{init}} = 14,8 \text{ mol/L}$) pour le système DiBC-DiPE- H_3PO_4 - H_2O , nous observons un décalage du point F par rapport à l'isotherme d'extraction qui correspond à une augmentation importante de l'extraction de l'acide phosphorique. Cela pourrait s'expliquer par la sur-extraction de H_3PO_4 par les molécules de DiPE dans des milieux fortement acide.

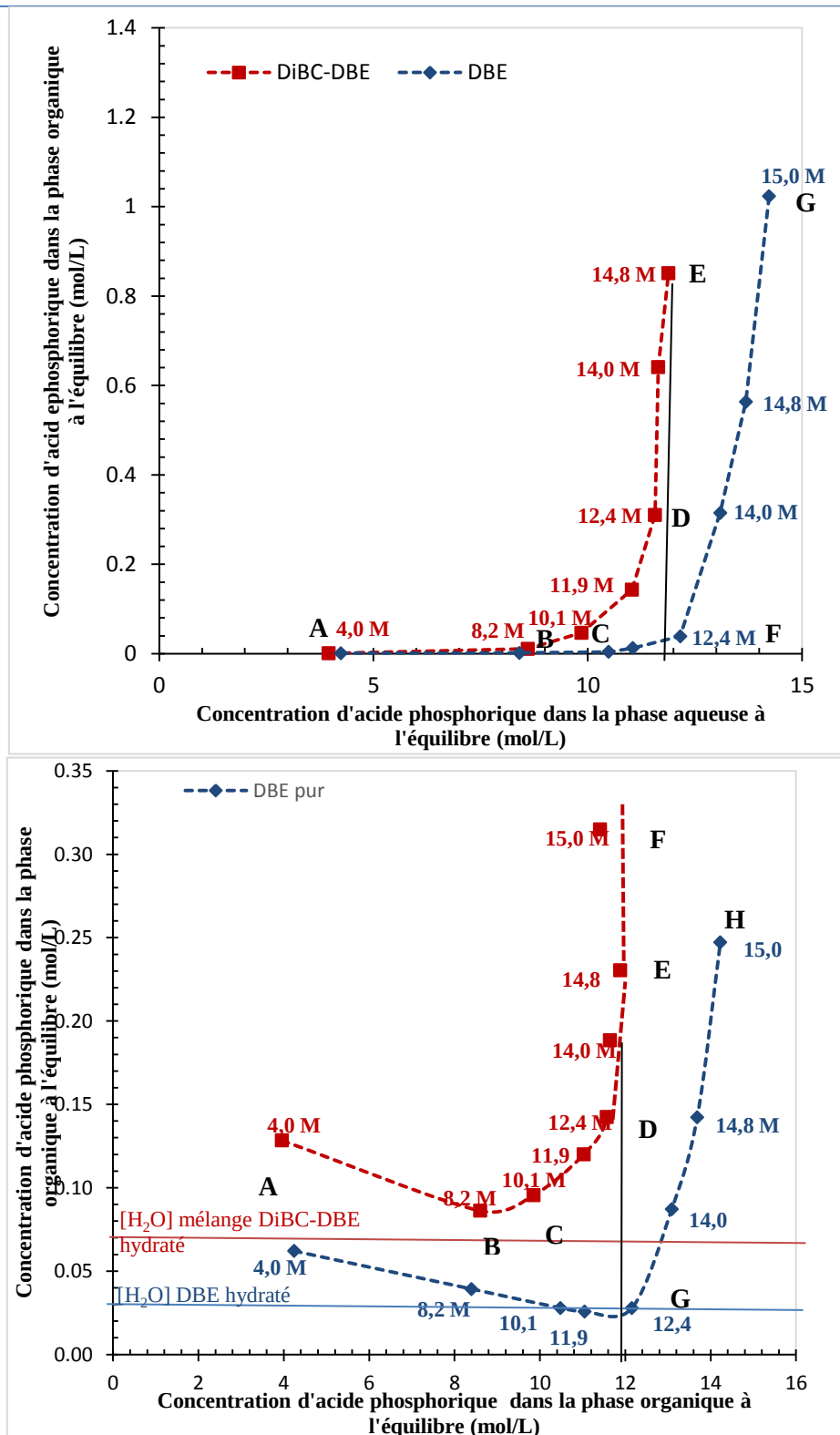


Figure III-30 : Isothermes d'extraction d'eau et de l'acide phosphorique obtenue pour le mélange de 10 % massique de DiBC dans le DBE (rouge) et pour le système DBE (bleu) ; Température 25 °C, vitesse d'agitation 120 rpm, temps d'agitation 10 minutes, O/A = 6, Volume de phase organique initial $\approx$ 300 mL. Les chiffres dans le graphique correspondent à la concentration initiale de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse.

2. Développement d'un modèle empirique pour la modélisation de l'extraction de l'acide phosphorique

La partie précédente a mise en évidence de fortes variations des volumes des phases. À notre connaissance, aucun modèle développé dans la littérature ne prend en compte la variation des volumes des phases. La plupart des modèles relatifs à l'extraction de H_3PO_4 sont des modèles thermodynamiques complexes capables de décrire la variation des coefficients d'activité dans la phase aqueuse en fonction de la concentration en acide phosphorique mais qui impliquent la connaissance de nombreux paramètres qui rend, généralement, difficile leur utilisation. Dans cette partie nous proposons un modèle empirique simple fondé sur les bilans de masse capable de décrire l'extraction de l'acide phosphorique et la variation des volumes des phases aqueuse et organique au cours de l'extraction. Ce modèle a été appliqué au système d'extraction employé par Prayon constitué 10 % massique de TBP dans le DiPE.

2.1. Description du modèle

Ce modèle fondé sur des bilans de masse utilise comme données d'entrée les isothermes d'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau par le solvant d'extraction qui est ici un mélange de 0,28 mol/L de TBP dans le DiPE (Figure III-10).

Dans le modèle, nous considérons que le système est idéal, c'est-à-dire qu'il y a conservation des volumes :

$$V_T = V_{0,aq} + V_{0,org} = V_{eq,aq} + V_{eq,org} \quad (III.7)$$

où V_T se réfère au volume total initial qui est considéré comme constant lors de l'extraction, $V_{0,aq}$ et $V_{0,org}$ représentent respectivement les volumes initiaux des phases aqueuse et organique initiales tandis que $V_{eq,aq}$ et $V_{eq,org}$ représentent respectivement les volumes des phases aqueuse et organique à l'équilibre.

Le bilan de masse sur l'acide phosphorique peut être complété par un bilan sur les volumes pour chaque phase en prenant en compte la co-extraction de l'eau:

$$V_{0,aq}x_0 = V_{eq,aq}x + V_{eq,org}y \quad (III.8)$$

$$V_{eq,org} = V_{0,org} + V_{eq,org}y \cdot v_{mp}^* + V_{eq,org}z \cdot v_{me}^* \quad (III.9)$$

$$V_{eq,aq} = V_{0,aq} - V_{eq,org}Y \cdot v_{mp}^* - V_{eq,org}Z \cdot v_{me}^* \quad (III.10)$$

Dans ces équations, x_0 et x se réfèrent respectivement aux concentrations initiales et à l'équilibre de H_3PO_4 dans la phase aqueuse. Les termes y et z correspondent respectivement aux concentrations de H_3PO_4 et de l'eau dans la phase organique à l'équilibre. Le volume molaire de l'acide phosphorique est noté v_{mp}^* ($v_{mp}^* = 53 \text{ mL.mol}^{-1}$ à 25°C) et le volume molaire de l'eau v_{me}^* est pris égal à 18 mL.mol^{-1} (valeur à 25°C).

Nous considérerons que les solubilités du DiPE et du TBP dans la phase aqueuse sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées puisque les solubilités du di-isopropyl éther et du TBP dans l'eau valent respectivement 2 g.L^{-1} et $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C ^{4,21}.

À partir des équations (III.7) à (III.10) et des isothermes d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique ($z = f_{H_2O}(x)$ et $y = f_{H_3PO_4}(x)$, respectivement), il est possible d'écrire la relation suivante :

$$\begin{aligned} x \times \left[V_{0,aq} - \left(\frac{V_{0,org}}{1 - f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* - f_{H_2O}(x) \times v_{me}^*} f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{V_{0,org}}{1 - f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* - f_{H_2O}(x) \times v_{me}^*} f_{H_2O}(x) \times v_{me}^* \right) \right] + f_{H_3PO_4}(x) \\ \times \left[\frac{\bar{V}_0}{1 - f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* - f_{H_2O}(x) \times v_{me}^*} \right] - V_{0,aq}x_0 = 0 \end{aligned} \quad (III.11)$$

Cette équation peut être résolue numériquement afin de calculer la valeur de la concentration d'acide phosphorique dans la phase aqueuse à l'équilibre (x). Il est alors possible d'en déduire les volumes des phases organique et aqueuse à l'équilibre :

$$V_{eq,org} = \frac{V_{0,org}}{1 - f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* - f_{H_2O}(x) \times v_{me}^*} \quad (III.12)$$

$$V_{eq,aq} = \quad (III.13)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{V_{0,org}}{1 - f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* - f_{H_2O}(x) \times v_{me}^*} f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* - \right. \\ & \left. \frac{V_{0,org}}{1 - f_{H_3PO_4}(x) \times v_{mp}^* - f_{H_2O}(x) \times v_{me}^*} f_{H_2O}(x) \times v_{me}^* \right) \end{aligned}$$

À partir de la concentration en acide phosphorique à l'équilibre dans la phase aqueuse et des volumes des phases aqueuse et organique à l'équilibre, il est alors possible de calculer à l'aide des équations (III.12) à (III.13) la concentration en acide phosphorique extrait dans la phase organique et la

concentration en eau coextraite dans la phase organique quelles que soient les conditions expérimentales de départ (O/A et $[H_3PO_4]$)

2.2. Données d'entrée du modèle

Les isothermes d'extraction $y = f_{H_3PO_4}(x)$ et $z = f_{H_2O}(x)$ peuvent être représentées par les relations empiriques suivantes (Figure III-31) :

$$y = f_{H_3PO_4}(x) = 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot e^{0,855x} \quad (x \text{ et } y \text{ sont exprimées en mol/L}) \quad (III.14)$$

$$z = f_{H_2O}(x) = 1,5 \cdot 10^{-9} \cdot e^{1,98x} + 0,25 \quad (x \text{ et } z \text{ sont exprimées en mol/L}) \quad (III.15)$$

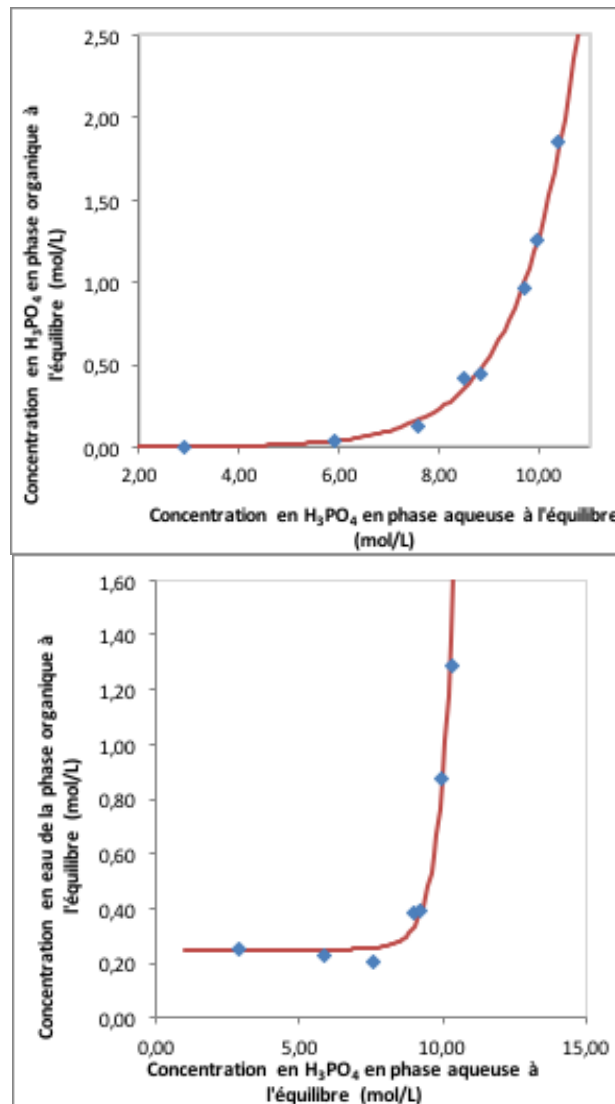


Figure III-32 : Régression exponentielle des isothermes d'extraction de l'acide phosphorique (haut) et de l'eau (bas) par le mélange contenant 10 % massique de TBP dans le DiPE à 25°C. Les courbes en trait plein ont été calculées à partir des équations empiriques (III.14) et (III.15). Phase aqueuse 3 - 14 mol/L.

2.3. Application du modèle

La

Figure III-33 montre que le modèle décrit correctement la variation de la concentration en acide phosphorique à l'équilibre dans le raffinat en fonction de la concentration en acide phosphorique initiale dans la phase aqueuse. De la même manière, la variation du rapport des volumes des phases à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en acide phosphorique est bien décrite.

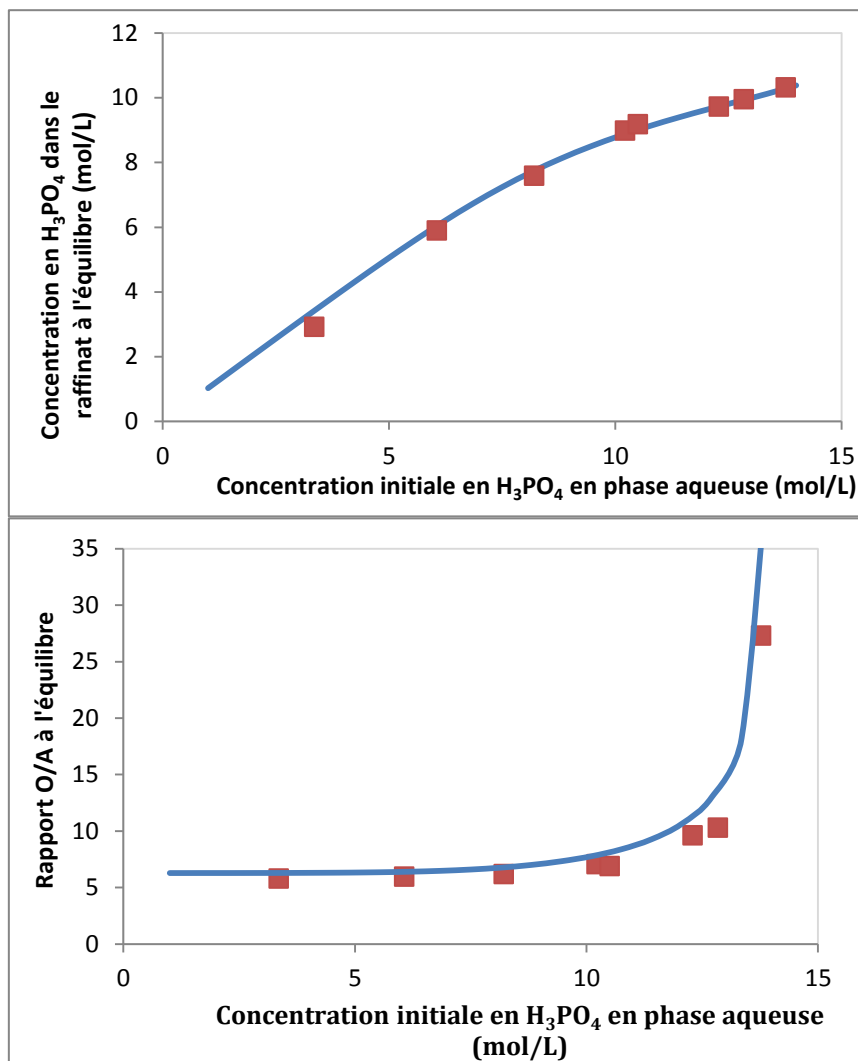


Figure III-33 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et des valeurs calculées des concentrations en acide phosphorique dans la phase aqueuse à l'équilibre ainsi que des valeurs expérimentales des rapports des volumes des phases à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en acide phosphorique dans la phase aqueuse. Les carrés rouges représentent les valeurs expérimentales et les courbes bleues ont été calculées en utilisant le modèle décrit dans cette partie du manuscrit. Paramètres d'entrée du modèle: $V_{0,aq} = 0,1$ L, $V_{0,org} = 0,6$ L ; phase organique 0,28 mol/L TBP dans le DiPE.

Il est aussi possible d'utiliser ce modèle empirique pour calculer, par exemple, la variation du rendement d'extraction de l'acide phosphorique en fonction du rapport des volumes des phases à l'équilibre pour différents rapports des volumes des phases initiaux (Figure III-34).

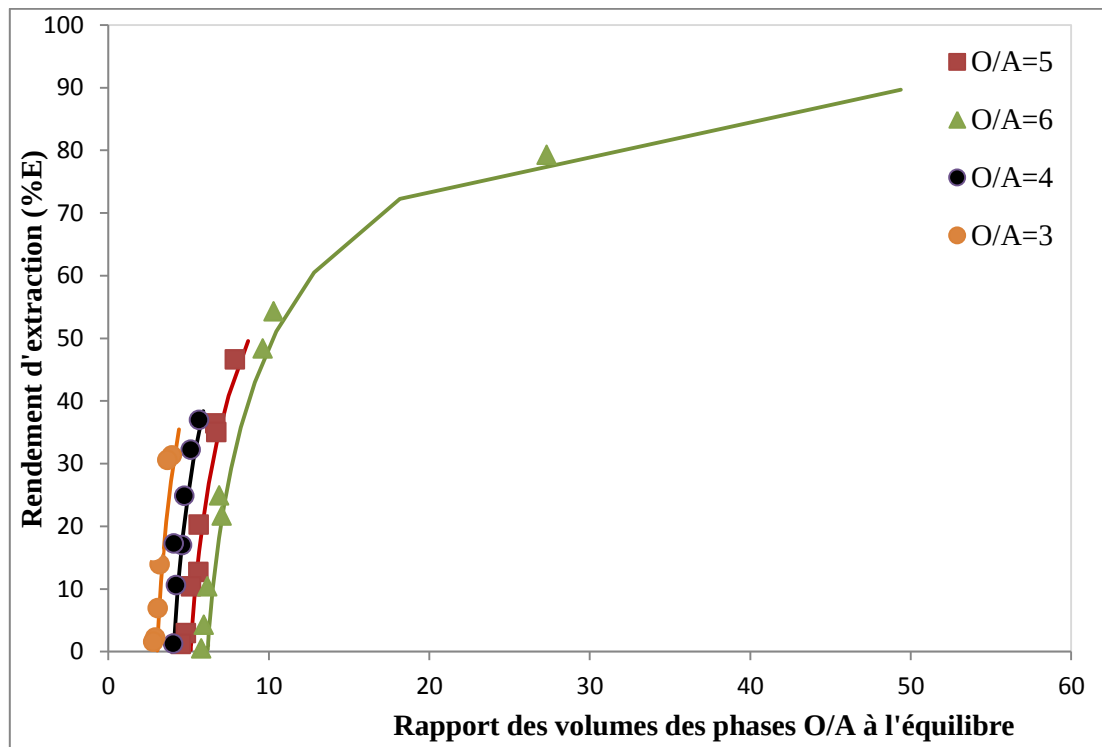


Figure III-34 : Comparaison des rendements d'extraction de l'acide phosphorique expérimentaux et calculés (courbes en trait plein) en fonction du rapport des volumes des phases à l'équilibre pour différents rapports des volumes des phases initiaux. Paramètres d'entrée du modèle : $V_{0,aq} = 0,1$ L, $V_{0,org} = 0,6$ L ; phase organique 0,28 mol/L TBP dans le DiPE.

Afin d'évaluer la qualité du modèle, les valeurs calculées de concentration d'acide phosphorique dans la phase organique, de rendement d'extraction ou de rapport des volumes des phases (Z_{calc}) ont été comparées avec les valeurs expérimentales correspondantes (Z_{exp}) à l'aide de la relation suivante :

$$Z_{calc} = u \cdot Z_{exp} \quad (III.16)$$

La pente u et l'écart-type R^2 calculés à partir de l'équation (III.16) sont de bons indicateurs de la qualité du modèle. Les valeurs de u et R^2 s'approchent de l'unité si le modèle est en bon accord avec les données expérimentales.

Le Tableau III-9 rapporte les valeurs de u et R^2 de l'équation (III.16) déduits des différents essais d'extraction. Ce tableau montre que le modèle décrit très bien les données expérimentales.

O/A=7				
	[H ₃ PO ₄] _{aq} à l'équilibre	[H ₃ PO ₄] _{org} à l'équilibre	O/A à l'équilibre	[H ₂ O] _{org} à l'équilibre
R ²	0,9345	0,8259	1,0868	1,0132
u	1,0589	0,9358	0,9424	0,9753
O/A=6				
	[H ₃ PO ₄] _{aq} à l'équilibre	[H ₃ PO ₄] _{org} à l'équilibre	O/A à l'équilibre	[H ₂ O] _{org} à l'équilibre
R ²	1,0042	0,974	/	/
u	0,9936	0,9056	/	/
O/A=5				
	[H ₃ PO ₄] _{aq} à l'équilibre	[H ₃ PO ₄] _{org} à l'équilibre	O/A à l'équilibre	[H ₂ O] _{org} à l'équilibre
R ²	0,9888	0,9718	0,926	0,966
u	0,9674	0,9255	0,8847	1,1012
O/A=4				
	[H ₃ PO ₄] _{aq} à l'équilibre	[H ₃ PO ₄] _{org} à l'équilibre	O/A à l'équilibre	[H ₂ O] _{org} à l'équilibre
R ²	0,9915	0,9688	0,9280	0,9677
u	1,0407	0,9204	0,9439	1,1344
O/A=3				
	[H ₃ PO ₄] _{aq} à l'équilibre	[H ₃ PO ₄] _{org} à l'équilibre	O/A à l'équilibre	[H ₂ O] _{org} à l'équilibre
R ²	0,9941	0,995	0,7644	0,983
u	1,0489	0,7455	0,9171	1,0398

Tableau III-9: Indicateurs de qualité du modèle.

3. Conclusion

La première partie de ce chapitre apporte des nouveaux éléments de compréhension des mécanismes d'extraction de l'acide phosphorique et de l'eau par les systèmes étudiés, c'est-à-dire DiPE, DBE, TBP, ATS et DiBC employés purs ou en mélanges.

Le système H₃PO₄-H₂O-DiPE présente deux particularités. D'abord l'existence d'un seuil d'extraction ([H₃PO₄]_{aq init} = 10,1 mol/L) et la transition d'un système biphasique vers un système triphasique ([H₃PO₄]_{aq init} = 12,4 mol/L). La première observation s'explique par le fait qu'à forte concentration, les molécules de H₃PO₄ sont incorporées dans le réseau des molécules d'eau liées entre elles par des liaisons d'hydrogène tandis qu'au-delà de 10 mol/L on atteint une transition vers un réseau majoritairement constitué de molécules de H₃PO₄. La transition vers le système triphasique que l'on observe est due au fait que le complexe formé (DiPE)_(1,5±0,1)(H₃PO₄)(H₂O)_{0,6±0,1} préfère former sa propre phase (une troisième phase) car il est peu soluble à la fois dans l'eau et dans le DiPE. Lorsque tout le DiPE a été consommé pour former l'espèce (DiPE)_(1,5±0,1)(H₃PO₄)(H₂O)_{0,6±0,1}, il n'y a alors plus à nouveau qu'une seule phase (transition 3Ø→2Ø). Cette phase peut conduire à la sur-extraction de l'acide phosphorique par

formation de l'espèce $\text{DiPE}_{(1,5\pm 0,1)/(1,5+x\pm 0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{(0,6+y\pm 0,1)}$. Dans le cas du DBE de telles transitions de phase ($2\emptyset \rightarrow 3\emptyset$ et $3\emptyset \rightarrow 2\emptyset$) ne sont pas observées probablement parce que l'espèce $(\text{DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$ est suffisamment soluble dans le DBE. L'ajout de TBP ou de DiBC dans le DiPE a deux effets : (i) aux faibles et moyennes concentrations des espèces du type $(\text{Extractant})(\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ solvatés par le DiPE se forment et le TBP, en particulier, extrait l'acide phosphorique même à partir de solutions peu concentrées en acide (*i.e.* à partir de 4 mol/L) ; (ii) aux fortes concentrations ces deux composés améliorent la solubilité des complexes formés avec le DiPE dans la phase organique et évitent la formation d'une troisième phase. Les mélanges avec l'ATS, se comportent différemment. Cette molécule peut extraire l'acide phosphorique même aux relativement faibles concentrations en acide phosphorique (< 2 mol/L), mais une troisième phase apparaît systématiquement. Cela suggère que les espèces qui se forment constituées d'ATS et d'acide phosphorique sont peu solubles dans le DiPE. Pour ce système, la troisième phase est très probablement constituée de $(\text{ATS})(\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ solvaté par le DiPE. Les résultats obtenus avec le DBE employé comme co-extractant sont similaires à ceux obtenus avec le DiPE. Aucune troisième phase n'est observée car les espèces formées (probablement $(\text{DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$) sont solubles dans le DBE, sauf pour le mélange ATS/DBE.

La deuxième partie de ce chapitre concerne le développement d'un modèle empirique permettant de décrire l'extraction de l'acide phosphorique par le mélange industriel de 10 % massique de TBP dans le DiPE et de prévoir les variations des volumes des phases au cours de l'extraction. A partir de ce modèle, il est possible de prédire l'extraction de l'acide phosphorique par le mélange DiPE/TBP en fonction des paramètres d'extraction.

4. Bibliographie chapitre III

1. Elmore, K. L., Mason, C. M. & Christensen, J. H. Activity of orthophosphoric acid in aqueous solution at 25°C from vapor pressure measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2528–2532 (1946).
2. Jiang, C. Thermodynamics of aqueous phosphoric acid solution at 25°C. *Chem. Eng. Sci.* **51**, 689–693 (1996).
3. Yang, H., Zhao, Z., Zeng, D. & Yin, R. Isopiestic measurements of water activity for the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ System at 298.15 K. *J. Solut. Chem.* **45**, 1580–1587 (2016).
4. Sakuth, M., Mensing, T., Schuler, J., Heitmann, W., Strehlke, G. & Mayer, D. Ethers, aliphatic in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2000). http://onlinelibrary.wiley.com/accsdistant.upmc.fr/doi/10.1002/14356007.a10_023.pub2/abstract (Consulté le 21/03/2017).
5. Waleed Anwar Yacu. Purification of phosphoric acid by solvent extraction. [Thèse] The University of Aston, Birmingham (1977).
6. Fite, J. C. C. & Schallert, P. O. Process for purifying phosphoric acid.5, US. Patent No. 3,318,661 (1967).
7. Dhoub-Sahoun, R., Feki, M. & Ayedi, H. F. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water plus phosphoric acid plus tributyl phosphate at 298.15 K and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **47**, 861–866 (2002).
8. Lecomte, M., & Bonin, B.. *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé: la séparation des actinides, application à la gestion des déchets*. [Monographie] Éd. Le Moniteur : CEA : Imprimerie nationale. (2008). <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01153306/document> (Consulté le 21/03/2017).
9. Motokawa, R., Suzuki, S., Ogawa, H., Antonio, M. R. & Yaita, T. Microscopic structures of tri-n-butyl phosphate/n-octane mixtures by X-ray and neutron scattering in a wide q range. *J. Phys. Chem. B* **116**, 1319–1327 (2012).
10. Nave, S. Mandin, C., Martinet, L., Berthon, L., F. Testard, Madic, C., Zemb, Th. Supramolecular organization of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 799–808 (2004).
11. Chiarizia, R., M.P. Jensen, Borkowski, M. & K.L. Nash. in *Separations for the Nuclear Fuel Cycle in the 21st Century* 16 (American Chemical Society, 2006).
12. Leay, L. Tucker, K., Del Regno, A., Schroder, S.L.M., Sharrad, C.A., Masters, A.J. The behaviour of tributyl phosphate in an organic diluent. *Mol. Phys.* **112**, 2203–2214 (2014).
13. Ziat, K., Mesnaoui, B., Bounahmidi, T., Boussen, R., de la Guardia, M., Garrigues, S. Modelling of the ternary system $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}$. *Fluid Phase Equilibria* **201**, 259–267 (2002).
14. Tedesco, P. H. & De Rumi, V. B. Ti(IV) extraction by tri-n-butylphosphate from sulphuric acid solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1033–1036 (1980).
15. Yongho Kim, Kim, H. & Kwangheon Park. Theoretical studies for strong hydrogen bonds in trimethyl phosphate-(HNO_3)_n complexes, n = 1-3. *Bull.-Korean Chem. Soc.* **23**, 1811–1815 (2002).
13. Ziat, K., Mesnaoui, B., Bounahmidi, T., Boussen, R., de la Guardia, M., Garrigues, S. Modelling of the ternary system $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}$. *Fluid Phase Equilibria* **201**, 259–267 (2002).
17. Saoud, M. Modélisation de l'extraction du cuivre et du cobalt en milieu chlorure par le chlorure de tri-iso-octylammonium. [Thèse] Université des Sciences et Techniques de Lille, Lille.(1989) <https://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/25cdf161-5823-4573-a613-911bef5a4c9e> (Consulté le 21/03/2017).
18. Kertes, A. S. Chemistry of the Formation and Elimination of a Third Phase in Organophosphorus and Amine Extraction Systems. Pp 377-400. *Solvent Extr. Chem. Met. McKay H C Healy T V Jenkins Naylor Eds Lond. Macmillan.* (1968) <https://www.osti.gov/scitech/biblio/4557066> (Consulté le 21/03/2017).
19. Abécassis, B., Testard, F., Zemb, T., Berthon, L. & Madic, C. Effect of n-octanol on the structure at the supramolecular scale of concentrated dimethyldioctylhexylethoxymalonamide extractant solutions. *Langmuir* **19**, 6638–6644 (2003).

20. Khorfan, S., Shino, O. & Wahoud, A. Extraction of H_3PO_4 from wet phosphoric acid by nC4-nC7 alcohols. *Chem. Eng.* **45**, 139–148 (2003).
21. TBP - Tri-n-butylphosphine, 97% | Sigma-Aldrich. (2016) : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t49484?lang=fr®ion=FR>. (Consulté le 21/03/2017).

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'identifier de nouveaux systèmes d'extraction pouvant être utilisés sans modifier le procédé Prayon mis en œuvre pour la purification de l'acide phosphorique produit par voie humide. Le remplacement du solvant d'extraction actuel (un mélange de TBP et de DiPE) est, en effet, particulièrement pertinent pour des raisons de sécurité puisque le DiPE a un point-éclair très bas et que le TBP devrait très prochainement être classé dans la catégorie des produits cancérigènes.

Le travail de recherche bibliographique présenté dans le premier chapitre nous a permis de comprendre les contraintes associées aux différents procédés industriels de purification de l'acide phosphorique. Une attention particulière a été portée à la voie humide et plus spécifiquement au schéma du procédé Prayon. Ce travail a été complété par une étude bibliographique sur les familles des molécules présentant des propriétés d'extraction vis-à-vis de l'acide phosphorique. Les familles suivantes ont été identifiées comme étant des candidats potentiels pour remplacer le TBP et/ou le DiPE en respectant le cahier des charges défini par Prayon : éthers, cétones, alcools, sulfoxydes, amides, acétates, amines, dérivés phosphatés. Les propriétés d'extraction de 20 molécules appartenant à ces familles de composés vis-à-vis de l'acide phosphorique et leur sélectivité vis-à-vis de quelques métaux sélectionnés (Al, Fe, Mg et Ti) ont donc été étudiées. L'influence des principales conditions opératoires sur l'extraction de l'acide phosphorique et sur la sélectivité a également été systématiquement évaluée dans cette étude (rapport initial des volumes des phases O/A, concentration initiale en H_3PO_4 dans la phase aqueuse et température d'extraction). Il s'avère que tous ces composés extraient l'acide phosphorique par formation de liaisons hydrogène.

Dans le deuxième chapitre, nous avons complété l'étude des propriétés d'extraction de l'acide phosphorique par les molécules identifiées au chapitre 1 en évaluant le rendement de dés extraction de l'acide phosphorique. L'étape de dés extraction ne doit en effet pas être négligée dans le choix d'un solvant d'extraction pour deux raisons : (i) le solvant d'extraction doit pouvoir dés extraire aussi efficacement l'acide phosphorique (le système doit donc être réversible) ; (ii) lorsque la sélectivité visée à l'extraction n'est pas atteinte, il est possible d'améliorer la sélectivité du système lors de l'étape de dés extraction en favorisant la dés extraction de l'acide phosphorique au dépens de la dés extraction des impuretés métalliques. Ainsi, dans ce chapitre 2, nous avons réalisé à partir des molécules identifiées dans le chapitre 1 une campagne de tests impliquant une étape d'extraction suivie par une étape de dés extraction. Afin d'améliorer la sélectivité du système, une étape de lavage du solvant d'extraction avant l'étape de dés extraction a également été ajoutée. Finalement, trois systèmes ont été retenus à l'issue de cette campagne : (i) le DBE, (ii) le mélange 10 % massique d'ATS dans le DiPE et (iii) le mélange 10% massique de DiBC dans DiPE.

Nous nous sommes attachés à évaluer l'influence des rapports des volumes des phases O/A initiaux pour les étapes d'extraction, de lavage et de dés extraction sur les performances d'extraction de l'acide

phosphorique et sur la sélectivité de ces trois systèmes. À l'issue de cette étude, il apparaît que :

- Le mélange contenant 10 % massique d'ATS dilués dans le DiPE permet d'atteindre un rendement d'extraction supérieur à celui du système de référence constitué de 10% massique de TBP dilué dans le DiPE. Cependant, ce mélange est moins sélectif vis-à-vis des métaux présents dans le jus de procédé à l'exception du Ti dont la sélectivité est remarquable. Après optimisation des conditions opératoires, ce solvant d'extraction permet de produire de l'acide phosphorique purifié à 8,1 mol/L.
- Dans le cas du DBE, en dépit d'un rendement d'extraction relativement faible, l'acide phosphorique purifié obtenu en sortie du procédé atteint une concentration en acide phosphorique de 12 mol/L. En outre, la sélectivité est similaire à celle du système de référence pour les quatre métaux étudiés, soit l'Al, Fe, Mg, Ti. Enfin, ce système offre l'avantage de ne pas conduire à la formation de troisièmes phases.
- Le mélange contenant 10 % massique de DiBC dans le DiPE a été testé à l'échelle pilote chez Prayon (site de Puurs). Ce mélange s'est montré très peu sélectif vis-à-vis de l'Al. De plus, le DiBC a montré une tendance à cristalliser lorsque sa concentration dans le solvant d'extraction enrichi en acide phosphorique devenait supérieure à 50 % massique.

Le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit s'est focalisé sur la physico-chimie des systèmes d'extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique et en particulier sur les transitions de phases pouvant avoir lieu au cours de l'extraction de l'acide phosphorique (passage d'un système biphasique à un système triphasique et d'un système triphasique à un système biphasique voire monophasique dans certains cas). Huit systèmes ont ainsi été étudiés en détail, (i) le DiPE employé pur, (ii) le DBE employé pur, (iii) des mélanges de TBP dans le DiPE, (iv) le mélange 10 % massique TBP dilué dans le DBE, (v) le mélange 10 % massique d'ATS diluée dans le DiPE, (vi) le mélange 10 % massique d'ATS diluée dans le DBE, (vii) le mélange 10 % massique de DiBC dilué dans le DiPE et (viii) le mélange 10 % massique DiBC dilué dans le DBE. Pour le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-DiPE}$ l'extraction de l'acide phosphorique est d'abord due à la formation du complexe $(\text{DiPE})_{(1,5\pm0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{(0,6\pm0,1)}$. Cette espèce a tendance à former sa propre phase, car elle est à la fois peu soluble dans l'eau et dans le DiPE (transition $2\emptyset \rightarrow 3\emptyset$). Lorsque tout le DiPE est consommé par la formation de $(\text{DiPE})_{(1,5\pm0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,6\pm0,1}$, une transition $(3\emptyset \rightarrow 2\emptyset)$ est observée. Le système biphasique obtenu est alors capable de surextraire l'acide phosphorique en formant très probablement les espèces $(\text{DiPE})_{(1,5\pm0,1)(1,5+x\pm0,1)}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{(0,6+y\pm0,1)}$. Dans le cas du DBE, aucune transition de phase $2\emptyset \rightarrow 3\emptyset$ puis $3\emptyset \rightarrow 2\emptyset$ n'est observée probablement parce que l'espèce $(\text{DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$ est suffisamment soluble dans le DBE. L'ajout de TBP ou de DiBC dans le DiPE a deux effets. Aux faibles et moyennes

concentrations, ces deux composés forment des espèces du type (Extractant)(H₃PO₄)_n solvatées par le DiPE. Pour sa part, le TBP extrait l'acide phosphorique même à partir de solutions assez peu concentrées (*i.e.* à partir de 4 mol/L en H₃PO₄). Aux fortes concentrations en H₃PO₄, c'est-à-dire dans le domaine où le DiPE contribue à l'extraction, ces deux composés améliorent la solubilité des complexes DiPE-H₃PO₄ dans la phase organique et évitent la formation d'une troisième phase. Les mélanges formulés avec l'ATS se comportent différemment. Cette molécule peut extraire l'acide phosphorique à partir des solutions faiblement acides (< 2 mol/L), mais une troisième phase se forme systématiquement. Cela suggère que les complexes formés entre l'ATS et l'acide phosphorique sont peu solubles dans le DiPE. La troisième phase semble constituée de l'espèce (ATS)(H₃PO₄)_n solvatés par le DiPE. Les résultats obtenus avec le DBE, employé comme co-extractant, ont été très similaires à ceux obtenus avec le DiPE, mais aucune troisième n'apparaît, car les espèces (DBE)_x(H₃PO₄)(H₂O)_y sont probablement solubles dans le DBE, sauf pour le mélange ATS/DBE.

Enfin la dernière partie du chapitre 3 introduit un modèle empirique qui permet d'optimiser l'extraction de l'acide phosphorique en faisant varier des paramètres d'extraction en tenant compte de la variation des rapports des volumes des phases.

Les pistes que le présent travail a mises à jour pourraient être approfondies selon quatre axes :

- 1) Confirmer ou préciser la spéciation de l'acide phosphorique à la fois dans les phases aqueuses concentrées et dans les phases organiques d'extraction par la mise en œuvre de techniques variées comme la conductimétrie, la viscosimétrie, l'électrophorèse capillaire et les spectroscopies UV-vis, RAMAN, la RMN-³¹P.
- 2) Préciser la sélectivité de l'extraction de H₃PO₄ vis-à-vis des impuretés métalliques et identifier leur spéciation, le cas échéant en vue de les valoriser (uranium, terres-rares...).
- 3) Approfondir la physicochimie de ces systèmes afin de décrire la thermodynamique des équilibres (diagramme des phases, équilibre de partage [Pitzer, Hildebrand, UNIQUAC, SXLSQI], etc.)
- 4) Faire une première évaluation de la faisabilité économique des systèmes les plus prometteurs.

En résumé, les points marquants du présent travail de thèse sont :

- La création d'une base de données avec différentes molécules commerciales susceptibles d'être employées comme remplaçants du TBP dans le solvant mis en œuvre dans le procédé Prayon.
- L'identification plus précisément de trois systèmes qui pourraient permettre de purifier l'acide phosphorique dans un contexte industriel et dont l'étude est à approfondir :
 - o Le mélange 10 % massique de DiBC dilué dans le DiPE ;
 - o Le mélange 10% massique d'ATS diluée dans le DiPE ;
 - o Le DBE employé pur.
- Un essai de présentation unifiée des phénomènes physico-chimiques à l'origine du comportement des systèmes d'extraction liquide-liquide étudiés. En particulier, un mécanisme général d'extraction plausible peut être résumé par le schéma suivant, où les espèces $[(\text{Extractant})(\text{H}_3\text{PO}_4)_n]_{\text{DiPE/BDE}}$ sont potentiellement insolubles en phase aqueuse et peu solubles dans le DiPE ou le BDE, de sorte que leur formation entraîne l'apparition de 3^e phases :

Extraction par l'extractant (TBP, DiBC, ATS) : $[(\text{Extractant})(\text{H}_3\text{PO}_4)_n]_{\text{DiPE/BDE}}$

(espèces solvatées par le DiPE ou DBE)

- Peu solubles dans le DiPE : 3Ø
- Solubles dans le BDE (sauf ATS) : 2Ø

Extraction par le DiPE ou le BDE : $[(\text{DiPE/DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y]$

- Espèces solubles dans le DBE : 2Ø
- Espèces peu solubles dans le DiPE : 3Ø en présence d'un excès de DiPE ; 2Ø à saturation

Sur-extraction par $[(\text{DiPE/DBE})_x(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y]$:

$[(\text{DiPE/DBE})_z(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_t]$ ----->

avec $z < x$

10 mol/L

12 mol/L

Concentration croissante de H_3PO_4

Annexes

ANNEXE 1–TABLEAU D’ÉQUIVALENCE ENTRE $[H_3PO_4]$, $\%H_3PO_4$ ET $\%P_2O_5$	169
ANNEXE 2 – CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES D’ANALYSE	171
a. <i>Méthode d’analyse du jus de procédé</i>	171
b. <i>Dosage du fer et du titane par spectroscopie UV-Visible</i>	171
c. <i>Présentation du protocole expérimental pour l’évaluation des performances des solvants d’extraction</i>	172
ANNEXE 3 –COMPOSITION ATS- SPECTRE GC-MS	175
ANNEXE 4 : CONGRÈS ET ARTICLES PUBLIÉS DANS DES REVUES INTERNATIONALES À COMITÉ DE LECTURE	176

Annexe 1–Tableau d'équivalence entre $[H_3PO_4]$, % H_3PO_4 et % P_2O_5

% H_3PO_4	% P_2O_5	$[H_3PO_4]$	Densité	% H_3PO_4	% P_2O_5	$[H_3PO_4]$	Densité	% H_3PO_4	% P_2O_5	$[H_3PO_4]$	Densité
% massique	% massique	Mol/L		% massique	% massique	Mol/L		% massique	% massique	Mol/L	
1	0,72	0,1		36	26,07	4,39	1,2214	71	51,42	10,7	
2	1,45	0,21	1,0079	37	26,8	4,54		72	52,15	10,92	1,5463
3	2,17	0,31		38	27,52	4,69	1,2372	73	52,87	11,15	
4	2,9	0,42	1,0186	39	28,25	4,84		74	53,6	11,38	1,5658
5	3,62	0,52		40	28,97	4,99	1,2530	75	54,32	11,61	
6	4,35	0,63	1,0294	41	29,7	5,14		76	55,04	11,85	
7	5,07	0,74		42	30,42	5,3	1,2688	77	55,77	12,09	
8	5,79	0,85	1,0407	43	31,14	5,45		78	56,49	12,33	
9	6,52	0,96		44	31,87	5,61	1,2846	79	57,22	12,58	
10	7,24	1,07	1,0520	45	32,59	5,77		80	57,94	12,83	1,6271 ¹
11	7,97	1,18		46	33,32	5,94	1,3004	81	58,67	13,09	
12	8,69	1,3	1,0633	47	34,04	6,1		82	59,39	13,34	
13	9,42	1,41		48	34,76	6,27	1,3162	83	60,11	13,6	
14	10,14	1,53	1,0746	49	35,49	6,43		84	60,84	13,87	
15	10,86	1,64		50	36,21	6,6	1,3320	85	61,56	14,14	1,6695 ¹
16	11,59	1,76	1,0869	51	36,94	6,78		86	62,29	14,41	
17	12,31	1,88		52	37,66	6,95	1,3515	87	63,01	14,69	
18	13,04	2	1,0991	53	38,39	7,13		88	63,74	14,97	
19	13,76	2,12		54	39,11	7,3	1,3710	89	64,46	15,26	
20	14,49	2,24	1,1114	55	39,83	7,48		90	65,18	15,55	1,7452 ¹
21	15,21	2,37		56	40,56	7,67	1,3904	91	65,91	15,84	
22	15,93	2,49	1,1245	57	41,28	7,85		92	66,63	16,14	
23	16,66	2,62		58	42,01	8,04	1,4099	93	67,36	16,44	
24	17,38	2,75	1,1376	59	42,73	8,23		94	68,08	16,75	
25	18,11	2,88		60	43,46	8,42	1,4294	95	68,81	17,07	1,8082 ¹
26	18,83	3,01	1,1507	61	44,18	8,61		96	69,53	17,39	

Annexe 1 – Chapitre I : Tableau d'équivalence entre $[H_3PO_4]$, % H_3PO_4 et % P_2O_5

27	19,56	3,14		62	44,9	8,81	1,4489	97	70,25	17,71
28	20,28	3,27	1,1646	63	45,63	9,01		98	70,98	18,04
29	21	3,41		64	46,35	9,21	1,4684	99	71,7	18,37
30	21,73	3,54	1,1786	65	47,08	9,42		100	72,43	18,71 1,8823 ¹
31	22,45	3,68		66	47,8	9,62	1,4878			
32	23,18	3,82	1,1926	67	48,53	9,83				
33	23,9	3,96		68	49,25	10,04	1,5073			
34	24,63	4,1	1,2065	69	49,97	10,26				
35	25,35	4,25		70	50,7	10,48	1,5268			

Tableau V-1 : Correspondance entre % massique de H_3PO_4 , % massique de P_2O_5 et $[H_3PO_4]$ exprimée en mol/L à 25°C.²

Références :

- 1 E. P. Egan and B. B. Luff, *Ind. Eng. Chem.*, 1995, **47**, 1280–1281.
- 2 K. L. Elmore, C. M. Mason and J. H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2528–2532.

Annexe 2 – Conditions expérimentales et méthodes d'analyse

a. Méthode d'analyse du jus de procédé

La principale difficulté associée au dosage des impuretés métalliques est la présence d'une matrice acide phosphorique concentré à plus de 14 mol/L et où la concentration des impuretés à doser varie du ppm au $g.L^{-1}$. La méthode analytique la plus adaptée à la quantification de ces impuretés est l'ICP-OES.

Afin d'effectuer une analyse ICP-OES il est impératif d'étalonner l'appareil par rapport aux éléments que l'on souhaite doser. Or, comme l'analyse dépend aussi bien des propriétés physiques (viscosité, densité, homogénéité de la solution) comme chimiques (énergie de complexation des différents éléments présents, indice de réfraction, tendance à former des oxydes) des échantillons à doser, une série d'opérations est nécessaire en amont de l'analyse. Les propriétés physiques de l'échantillon sont responsables des effets de matrice observés et la composition chimique de la matrice est à l'origine des interférences spectrales. Dans le cas de l'analyse de l'acide phosphorique Prayon, a mis en place un protocole qui consiste à :

- Diluer quatre fois l'échantillon à doser afin de réduire l'impact de la matrice acide.
- Ajouter de l'acide phosphorique de qualité Suprapur aux étalons afin de compenser l'effet de matrice (liée à la viscosité de l'échantillon) au cours des analyses.
- Compenser les effets de matrices résiduels en ajoutant un étalon interne (Indium) aux solutions étalons et aux échantillons.

Dans la méthode mise au point dans le cadre de cette thèse, nous considérons que les effets de matrice peuvent être suffisamment compensés en pratiquant une dilution de l'échantillon dix fois plus importante que celle faite à Prayon. Comme la concentration des éléments que l'on souhaite doser (fer, aluminium, magnésium et titane) varie entre 1 et 10 g/L, même en pratiquant des dilutions plus importantes nous restons dans des gammes de concentrations quantifiables par l'ICP-OES.

b. Dosage du fer et du titane par spectroscopie UV-Visible

Nous avons également dosé le fer et le titane dans le jus de procédé par spectroscopie UV-vis à l'aide des méthodes décrits par Gaston Charlot¹⁴⁸. Après une première analyse par spectroscopie UV-Vis, l'échantillon a été dopé avec 2 ppm du métal à doser. Une nouvelle analyse en spectroscopie UV-Vis a

ensuite été réalisée pour vérifier que la différence entre les deux analyses correspondait bien aux 2 ppm de métal ajouté. Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau V-2.

Element	Longueur d'onde	Jus de procédé (FD ~5 000)	Jus de procédé + 2ppm	Valeur mesurée	Erreur
	<i>nm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	%
Fe	510,35	1,85	4,02	2,17	8,5
Ti	396,64	72,49	74,49	2,00	0,01

Tableau V-2 : Vérification de la fiabilité de l'analyse du fer et du titane par spectroscopie UV-Vis.

Dans le cadre du présent travail, le dosage des impuretés métalliques a été réalisé par ICP-OES. Dans le cas du fer et du titane, les analyses ICP-OES ont été ponctuellement complétées par des analyses par spectrométrie UV-visible afin de s'assurer de la fiabilité des résultats.

c. Présentation du protocole expérimental pour l'évaluation des performances des solvants d'extraction

Le temps d'équilibre et le protocole expérimental ont été adaptés du protocole mis en place par Prayon pour effectuer des tests de screening en paillasse et qui, à leurs tours, ont été validés par des campagnes de tests dans le pilote d'extraction liquide-liquide. De ce fait le protocole expérimental adopté au cours de ce travail correspond à la réalité industrielle du procédé Prayon. Pour finir, on vérifie que les paramètres mis en jeu dans le protocole expérimental sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature^{149,72}.

Le Tableau V-3 rassemble les conditions expérimentales adoptées pour réaliser les tests de screening. En ce qui concerne l'étape d'extraction, le rapport des volumes des phases initialement employé est le même que celui du procédé Prayon sauf si ces conditions conduisent à la formation d'une troisième phase.

EXTRACTION
• T = 25 °C • O/A = 6 (sauf si indication contraire) • Phase organique : X % <i>massique</i> extractant et (100-X) % <i>massique</i> diluant • Phase aqueuse : Acide Prayon et Acide analytique
LAVAGE
• T = 25 °C • O/A = 10 (sauf si indication contraire) • Phase organique : chargée obtenue lors de l'extraction • Phase aqueuse : Acide Analytique ($[H_3PO_4] = [H_3PO_4]_{\text{raffinat}}$)
DESEXTRACTION
• T = 50 °C • O/A = 0,5 (sauf si indication contraire) • Phase organique : chargée obtenue lors du lavage • Phase aqueuse : Eau milliQ
ANALYSE
• Extraction de l'acide quantifiée par titration à la soude • Sélectivité de l'extraction de H_3PO_4 vis-à-vis des métaux et de l'eau évaluée par ICP-OES et/ou UV-vis • Extraction d'eau quantifiée par titrage par la méthode Karl-Fischer

Tableau V-3 : Conditions expérimentales retenues dans le cadre des tests de screening.

L'extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique a été effectuée en mettant en contact le jus de procédé fourni par Prayon sans prétraitement (voir composition dans le Tableau II-1; concentration en acide phosphorique = 14 mol/L correspondant à 59 % *massique* P_2O_5) ou l'acide analytique phosphorique de qualité analytique avec le solvant d'extraction étudié constitué d'un extractant et d'un diluant. Lors de l'obtention des isothermes, une gamme de solutions ayant différentes concentrations en acide phosphorique a été préparée par dilution dans l'eau milliQ.

Avant l'extraction, la phase organique a été contactée avec de l'eau milliQ afin de saturer la phase organique en eau. Les phases aqueuses et organiques ont été mises en contact sous agitation pendant 10 minutes à $(25 \pm 0,2)$ °C à une fréquence d'agitation de 120 allers-retours par minute pour l'extraction et un rapport des volumes des phases O/A de 6, sauf pour la partie qui concerne l'optimisation des paramètres expérimentaux où le rapport des volumes des phases O/A est différent de 6.

La phase aqueuse employée pour le lavage a été préparée par dilution de l'acide phosphorique de pureté analytique jusqu'à l'obtention d'une solution dont la concentration en acide phosphorique est égale à celle du raffinat. Les phases aqueuses et organiques ont été mises en contact sous agitation pendant 10 minutes à $(25 \pm 0,2)$ °C à une fréquence d'agitation de 120 allers-retours par minute pour

l'extraction et à un O/A de 10, sauf pour la partie qui concerne l'optimisation des paramètres expérimentaux.

Pour l'étape de dés extraction, des contacts de 50 minutes à $(50 \pm 0,2)$ °C ont été réalisés avec une fréquence d'agitation de 120 allers retours par minute et un O/A de 0,5, sauf pour la partie optimisation des paramètres expérimentaux.

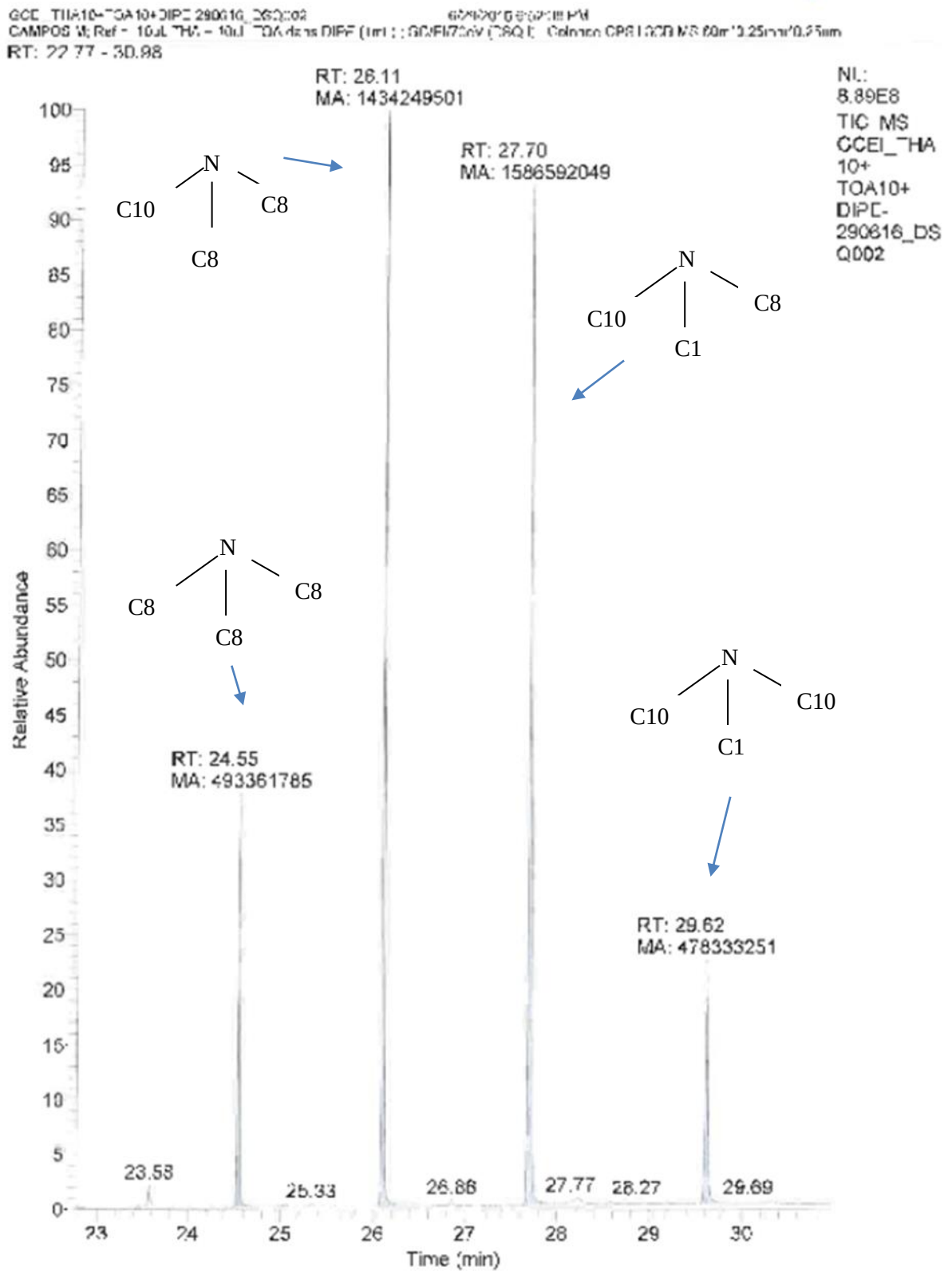
Les différents systèmes biphasiques pendant les étapes d'extraction, de dés extraction et de lavage ont été systématiquement décantés pendant 30 minutes. Après décantation, les phases ont été séparées.

Des changements de volumes des phases organique et aqueuse ont été observés pendant l'extraction. La réduction du volume de la phase aqueuse est généralement plus importante que le gonflement de la phase organique. Les volumes des phases aqueuses et organiques ont été déterminés après extraction par pesée et par mesure de leur masse volumique avec un pycnomètre.

Les concentrations de l'acide phosphorique dans les phases aqueuses ainsi que dans les phases organiques ont été déterminées par un titrage acido-basique à l'aide d'un titrateur automatique Metler Toledo, modèle DI55, en utilisant une solution de KOH à 1 mol/L (dont la concentration a été vérifiée avec du hydrogénophthalate de potassium qui est un standard primaire ACS).

La teneur en eau dans les phases organiques a été déterminée par la méthode de titrage volumétrique Karl Fisher à l'aide d'Hydranal-Methanol Rapid (Fluka Analytical) et d'Hydranal-Composite 5 (Fluka Analytical). Le dosage d'eau par cette méthode conduit à une erreur sur les mesures estimée à 4 %⁵⁰.

Annexe 3 –Composition ATS- spectre GC-MS



Annexe 4 : Congrès et articles publiés dans des revues internationales à comité de lecture

Congrès Internationaux

1. Mariana Campos Assuncao, Alexandre Chagnes, Hubert Halleux, Gérard Cote. Purification of phosphoric acid by liquid-liquid extraction (communication orale). IVth International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, Separation Science – Theory and Practice 2016 (SSTP 2016), 4 – 8 Septembre 2016, Brunow (Lwówek Śląski), Pologne.
2. Mariana Campos Assuncao, Alexandre Chagnes, Hubert Halleux, Gérard Cote. Purification of phosphoric acid by liquid-liquid extraction: Physico-chemical aspects. (communication orale). 2nd International Conference and Expo on Separation Techniques, 26 – 28 Septembre 2016, Valencia, Espagne.

Article publié

3. Mariana Campos Assuncao, Gérard Cote, Margot Andre, Hubert Halleux, Alexandre Chagnes. Phosphoric acid recovery from concentrated aqueous feeds by a mixture of diisopropyl ether (DiPE) and tri-n-butylphosphate (TBP): extraction data and modelling. RSC Adv., 2017,7, 6922.

Article en rédaction

4. Mariana Campos Assuncao, Gérard Cote, Hubert Halleux, Alexandre Chagnes. Physicochemical properties of various extraction systems for purification of phosphoric acid.