

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

EXTRACTION DU CADMIUM PAR VAPOMETALLURGIE DES PHOSPHATES APATITIQUES

A. Nounah^a; M. Ferhat^a; J. L. Lacout^b

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Physique Générale, Rabat, Maroc ^b Laboratoire des Matériaux, Physico-Chimie des, Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Unité Associée au C.N.R.S. n° 445, Toulouse, France

To cite this Article Nounah, A. , Ferhat, M. and Lacout, J. L.(1993) 'EXTRACTION DU CADMIUM PAR VAPOMETALLURGIE DES PHOSPHATES APATITIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 83: 1, 163 — 173

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034359

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034359>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

EXTRACTION DU CADMIUM PAR VAPOMETALLURGIE DES PHOSPHATES APATITIQUES

A. NOUNAH, M. FERHAT

*Laboratoire de Chimie Physique Générale, Département de Chimie,
Faculté des Sciences, Avenue Ibn Battouta, Rabat Maroc*

and

J. L. LACOUT

*Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de
Chimie, Unité Associée au C.N.R.S. n° 445, Laboratoire des Matériaux,
Physico-Chimie des Solides—38, rue des 36 ponts,
31400 Toulouse, France*

(Received June 7, 1993, in final form July 6, 1993)

Il est possible d'extraire le cadmium des phosphates apatitiques synthétiques, hydroxyapatites ou fluorapatites, par vapométaux sous forme de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en utilisant NH_4Cl , NaCl ou CaCl_2 comme agent chlorurant. Dans tous les cas l'élimination est importante dès 800°C ; le chlorure de calcium se révèle l'agent le plus efficace dans le cas des fluorapatites. Des mécanismes d'extraction sont proposés. On peut suggérer une voie pour l'élimination directe du cadmium des minéraux phosphatés apatitiques.

It is possible to remove, by a vapometallurgical process, cadmium from synthetic phosphates, hydroxyapatites or fluorapatites, as $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ using NH_4Cl , NaCl or CaCl_2 as chlorinated reactant. In all cases, the extraction yield is high over 800°C ; calcium chloride is the most efficient reactant for fluorapatite treatment. Mechanisms of extraction are proposed. So, a way for removing cadmium directly from apatitic phosphate ores can be suggested.

Key words: Apatite; chlorination; cadmium extraction; calcium chloride; phosphate ore; vapometallurgy.

I. INTRODUCTION

Les phosphates naturels, en particulier sédimentaires, constituent la matière première essentielle à la fabrication d'engrais phosphatés et à la production de divers composés phosphorés. Ce sont en général des apatites calciques qui renferment de nombreux éléments métalliques à l'état de traces.^{1–3} Parmi ceux-là, le cadmium, est un élément particulièrement toxique, parce qu'il suit la chaîne alimentaire et s'accumule dans les tissus calcifiés des vertébrés.^{4–6} À fortes doses, il provoque des troubles du métabolisme de la formation de l'os.^{7,8} Récemment, les pays grands utilisateurs d'engrais ont très fortement abaissé la teneur limite admise pour cet élément (moins de 18 ppm du cadmium pour l'acide phosphorique marchand soit moins de 0,75 mg par 1% du P).^{9–11}

Les procédés actuellement développés s'intéressent à l'élimination du cadmium de la phase liquide, l'acide phosphorique, obtenue après dissolution des minéraux: échange sur résine, précipitation sélective, flottation ionique. . .^{12–14} Cependant,

un autre procédé qui consiste à éliminer le cadmium directement de la roche phosphatée par des traitements pyrométallurgiques ne doit pas être négligé en particulier dans le cas de minéraux qui contiennent des matières organiques et des carbonates et qui nécessitent une calcination préalable.

L'utilisation des phosphates synthétiques, proches par leur structure et leur composition de minéraux naturels, est d'une grande utilité pour l'étude et la mise en œuvre de nouveaux procédés de traitements, en particulier pour la définition des mécanismes réactionnels. Dans des articles précédents, nous avons étudié la substitution des ions calcium par des ions cadmium et les propriétés physico-chimiques qui en découlent¹⁵ ainsi que leur distribution entre les deux sites cristallographiques I et II de la structure apatitique.¹⁶ Nous présenterons dans ce mémoire les résultats de traitements pyrométallurgiques sur l'extraction du cadmium des apatites calcocadmiques synthétiques de structure cristallographique identique à celle des minéraux phosphatés et de compositions voisines.

La stabilité thermique d'une apatite est fortement liée à la nature des anions introduits dans les tunnels du réseau; ils présentent une grande mobilité et offrent de nombreuses possibilités de substitutions.¹⁷ Les travaux de Trombe *et al.*^{18,19} ont montré que l'action du chlore ou d'un agent chlorurant sur une apatite naturelle permet l'extraction d'un certain nombre d'éléments (U, V, Ti . . .) dont les chlorures sont volatils à la température de traitement. Ainsi avons-nous étudié et comparé l'influence du traitement thermique à l'air, le rôle de la substitution $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ ou F^- dans les tunnels, et le rôle des substitutions couplées (Cd, OH) ou (Cd, F) \leftrightarrow (Na, Cl) ou (Ca, Cl). Pour cela nous avons réalisé des traitements mettant en œuvre NH_4Cl , NaCl et CaCl_2 .

II. MATERIELS ET METHODES

Les hydroxyapatites et les fluorapatites calcocadmiques ont été préparées selon une méthode de double décomposition en milieu aqueux.¹⁵ Elles ont été séchées et calcinées à 500°C. Ces échantillons sont constitués d'une phase unique, apatitique, bien cristallisée qui présente un rapport atomique ($\text{Ca} + \text{Cd}$)/P voisin de 1,67. Les matériaux étudiés correspondent aux formules suivantes: $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$ ($\text{Y} = \text{OH}$; hydroxyapatite ou $\text{Y} = \text{F}$; fluorapatite) avec $x = 0,005; 0,5$ et 1 . Ils doivent permettre, pour les composés à forte teneur, de déterminer physico-chimiquement les mécanismes d'extraction et, pour les composés à faibles teneurs, de modéliser au plus près les minéraux.

Le montage expérimental utilisé est constitué d'un four tubulaire à double plage de températures pouvant atteindre 1200°C et réglé à $\pm 10^\circ\text{C}$. Le tube laboratoire dans lequel circule le gaz vecteur ou réactif est en silice. Dans le cas de réactions solide-solide, l'échantillon est broyé, intimement mélangé avec l'agent chlorurant dans les proportions qui correspondent à la substitution stoechiométrique des ions hydroxyde ou fluorure par les ions chlorure, mis dans une nacelle réfractaire et placé dans la zone isotherme du four. Lorsqu'il s'agit d'une réaction gaz-solide, le réactif chloré (NH_4Cl) est placé dans la première plage de température et entraîné sous forme vapeur par le gaz vecteur (air ou azote) vers la deuxième plage où se trouve l'apatite.

La caractérisation des composés traités et non traités a été effectuée par diffraction des rayons X (compteur courbe CPS 120 INEL), analyse chimique (spectrophotomètre d'absorption atomique PE 5000 Zeeman), spectrométrie d'absorption infrarouge (FTIR PE 7700) et analyse thermogravimétrique (SETARAM type MTB 10-8).

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. Traitement Thermique à l'Air

Les apatites calcocadmiques ont subi un traitement de calcination à des températures comprises entre 700°C et 1100°C (Figures 1 et 2).

Le pourcentage de cadmium extrait augmente sensiblement avec la température à partir de 900°C, quelle que soit la nature de l'apatite hydroxylée ou fluorée. On remarque qu'il est indépendant de la teneur initiale en cadmium. Cependant dans

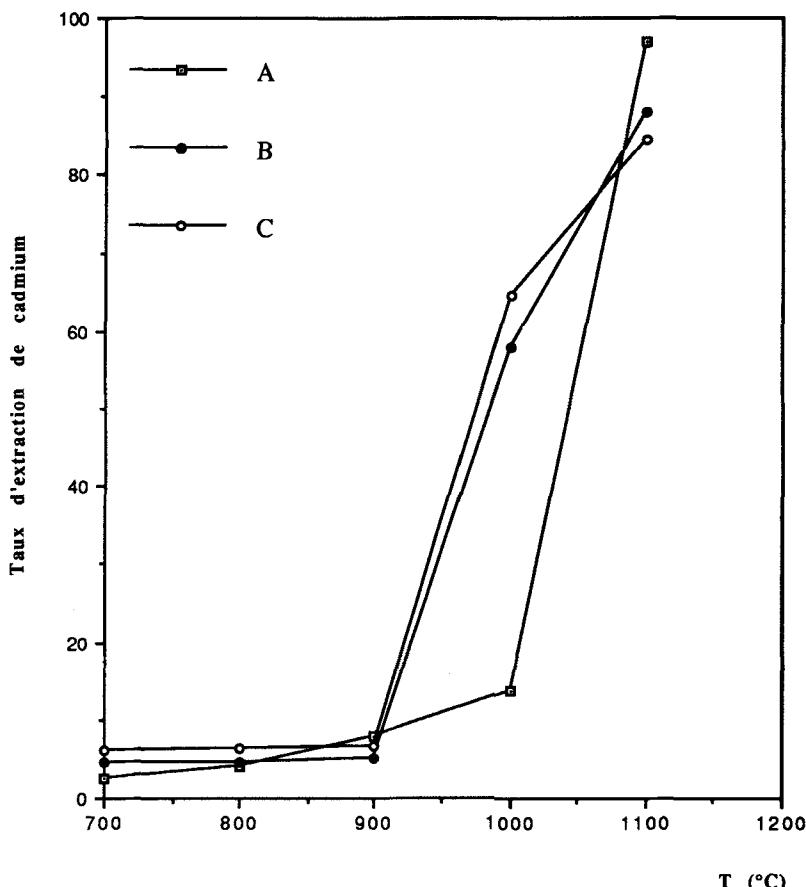


FIGURE 1 Influence de la température de traitement à l'air entre 700°C et 1100°C. Hydroxyapatites de rapport Cd/(Cd + Ca): A = 0,0005; B = 0,05; C = 0,1.

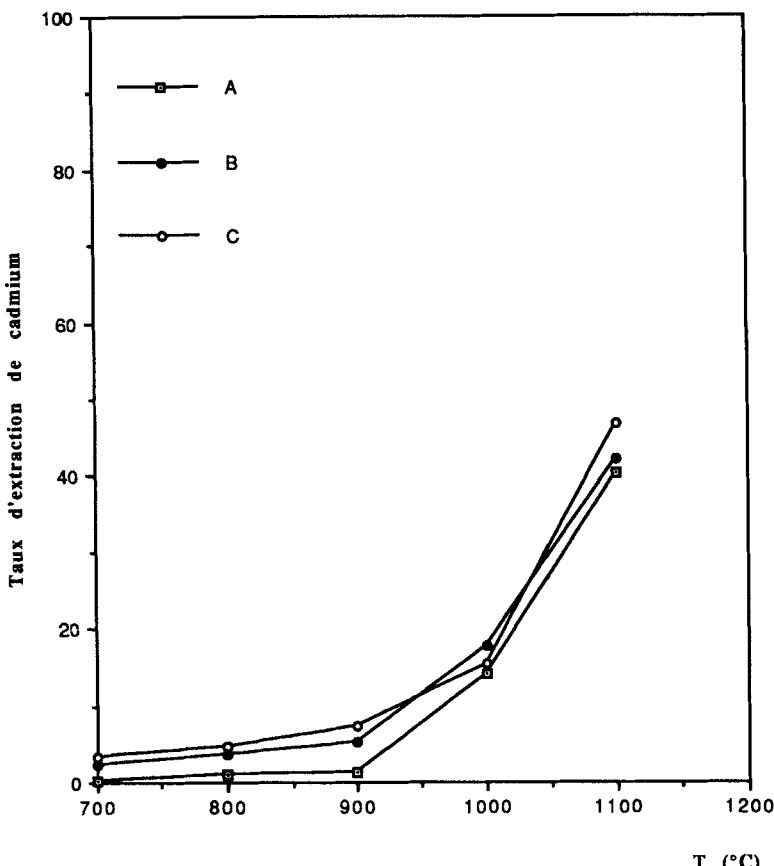


FIGURE 2 Influence de la température de traitement à l'air entre 700°C et 1100°C. Fluorapatites de rapport Cd/(Cd + Ca): A = 0,0005; B = 0,05; C = 0,1.

le cas des hydroxyapatites, à 1100°C, il atteint 100% alors qu'il ne dépasse pas 50% pour les fluorapatites. Dans le cas des hydroxyapatites l'extraction est facilitée par le fait que cette dernière se transforme par perte de H₂O en oxyapatite, elle-même instable.²⁰

Les diagrammes de diffraction des rayons X dans le cas de x = 1 et Y = OH montrent que le traitement conduit à une destruction partielle de l'apatite initiale et à la formation de trois phases solides:

L'orthophosphate tricalcique β et l'oxyde du cadmium dont les quantités augmentent avec la température et la teneur de l'apatite en cadmium.

Une phase apatitique dont la quantité diminue au bénéfice des deux phases précédentes.

B. Traitement par le Chlorure d'Ammonium

Les résultats du traitement des hydroxyapatites et des fluorapatites calcocadmiées de rapport atomique Cd/(Ca + Cd) ≤ 0,1 par le chlorure d'ammonium sont reportés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Taux d'extraction (%) du cadmium des hydroxyapatites et des fluorapatites traitées par NH_4Cl en une heure

$\text{Cd}/(\text{Ca} + \text{Cd})$ (solution)	Hydroxyapatites			Fluorapatites		
	600°C	700°C	800°C	600°C	700°C	800°C
0,0005	1,2	20,4	96,3	--	15,2	90,0
0,05	3,6	30,7	96,0	4,7	26,7	91,3
0,1	8,5	38,1	96,5	5,7	40,0	90,5

TABLEAU II

Paramètres cristallographiques des hydroxyapatites et des fluorapatites calcocadmierées traitées par le NH_4Cl à 800°C en une heure

$\text{Cd}/(\text{Ca} + \text{Cd})$ (solution)	Hydroxyapatites		Fluorapatites	
	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)
0,0005	9,613	6,775	9,607	6,795
0,05	9,606	6,775	9,609	6,841
0,1	9,616	6,785	9,612	6,812

L'extraction du cadmium débute dès 600°C, est nette à 700°C et totale à 800°C en une heure. Elle est sensiblement identique dans le cas des fluorapatites et des hydroxyapatites. Simultanément aux phénomènes d'extraction intervient la substitution des ions OH^- ou F^- par les ions Cl^- dans les tunnels de la structure. Ceci est montré par la variation des paramètres cristallins (Tableau II) qui évoluent vers ceux de la chlorapatite ($a = 9,6418(8)$ Å, $c = 6,7643(5)$ Å).²¹ Cette substitution est confirmée par la disparition des bandes attribuables aux ions OH^- sur les spectres infrarouge. Il apparaît également sur ces spectres des bandes à 1216, 1160, et 1150 cm^{-1} dues à la présence du pyrophosphate de calcium variété β (Figure 3, B et C). Un phénomène analogue a été observé par Lacout²² lors de l'extraction par le chlore du manganèse des fluorapatites.

C. Traitement par le Chlorure de Sodium

Les traitements ont été réalisés en atmosphère d'air ou d'azote sec. L'ensemble des résultats est reporté dans le Tableau III. Les valeurs des paramètres cristallographiques dans le cas des apatites qui contiennent 1 atome de cadmium par maille sont regroupées dans le Tableau IV.

Le taux d'extraction du cadmium est favorisé par l'augmentation de température. Il est sensiblement identique pour les fluor- ou hydroxyapatites. En revanche il dépend très nettement de l'atmosphère: il est plus important en absence d'humidité (azote sec), et atteint même 100% à 1000°C.

Les valeurs des paramètres cristallographiques traduisent une substitution par-

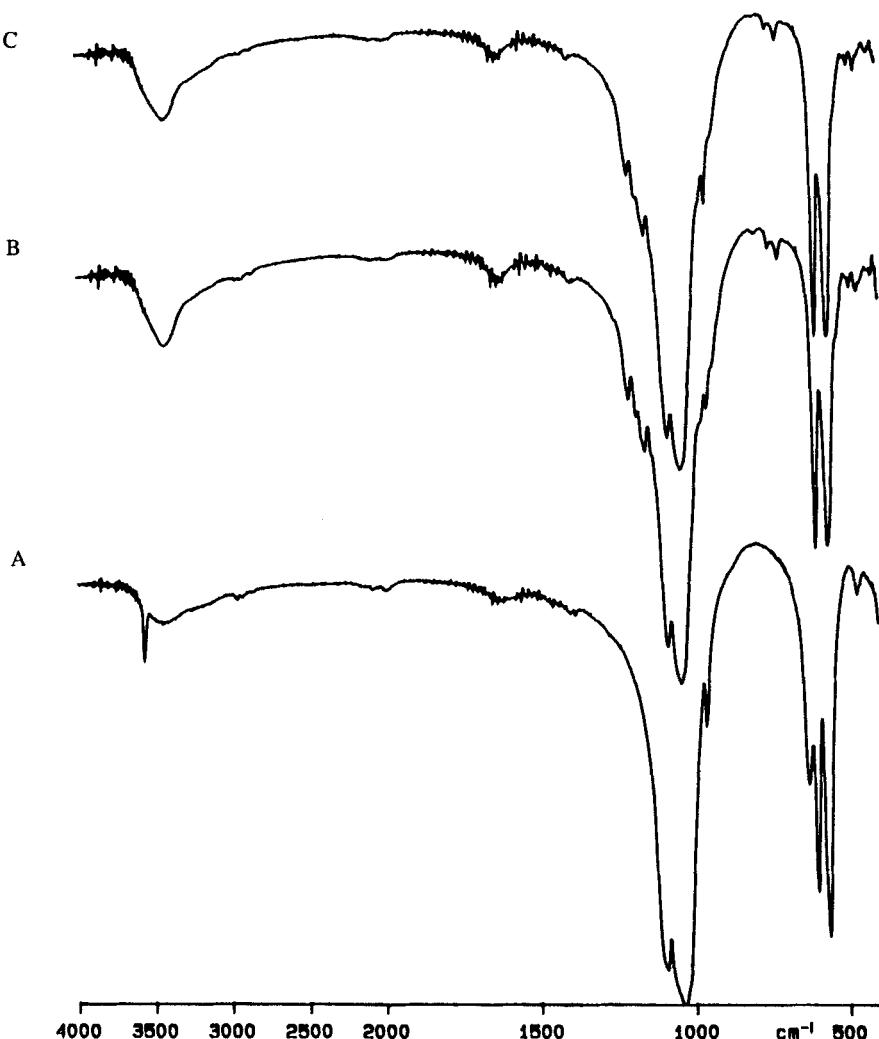


FIGURE 3 Spectres d'absorption infrarouge. A: $\text{Ca}_9\text{Cd}_1(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. B: $\text{Ca}_9\text{Cd}_1(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ à 800°C. C: $\text{Ca}_9\text{Cd}_1(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ à 800°C.

tielle des ions hydroxyde ou fluorure par les ions chlorure. Dans le cas des hydroxyapatites, la diffraction des rayons X montre l'apparition de l'oxyde de cadmium dont la quantité augmente lorsque le traitement est effectué sous atmosphère inerte. Les diffractogrammes des fluorapatites traitées ne montrent ni destruction de la structure apatitique, ni apparition de nouvelles phases.

D. Traitement par le Chlorure de Calcium

Les traitements ont été réalisés sous air ou sous azote sec. Les résultats sont reportés dans le Tableau V. On remarque que le taux d'extraction augmente avec la température et qu'il est plus élevé en atmosphère d'azote que sous air pour une température donnée. Le phénomène le plus intéressant est le fait que l'extraction soit

TABLEAU III

Taux d'extraction (%) du cadmium des hydroxyapatites et des fluorapatites traitées par NaCl en une heure

	Cd/(Ca + Cd) (solution)	800°C		900°C		1000°C	
				air	azote	air	azote
Hydroxyapatites	0,0005	12,6	22,1	34,8	49,3	56,4	97,1
	0,05	10,4	25,3	30,7	42,1	60,7	81,4
	0,1	8,3	20,4	18,1	37,3	66,2	78,2
Fluorapatites	0,0005	30,1	36,5	37,4	48,4	67,8	99,2
	0,05	21,3	38,4	40,6	54,3	65,4	84,3
	0,1	22,1	36,4	40,5	47,2	67,3	77,0

TABLEAU IV

Evolution des paramètres cristallographiques de l'hydroxyapatite et de la fluorapatite contenant 1 atome de cadmium par maille traitées par NaCl en une heure

		800°C		900°C		1000°C	
				air	azote	air	azote
Hydroxyapatite	a(Å)	9,592	9,590	9,530	9,529	9,506	9,484
	c(Å)	6,797	6,796	6,825	6,825	6,854	6,858
Fluorapatite	a(Å)	9,396	9,385	9,389	9,385	9,392	9,387
	c(Å)	6,864	6,870	6,873	6,870	6,872	6,874

TABLEAU V

Taux d'extraction (%) du cadmium des hydroxyapatites et des fluorapatites traitées par CaCl₂ en une heure

	Cd/(Ca + Cd) (solution)	800°C		900°C		1000°C	
				air	azote	air	azote
Hydroxyapatites	0,0005	11,5	98,8	31,5	98,5	61,7	98,8
	0,05	22,7	27,2	56,8	64,3	88,9	95,7
	0,1	18,0	33,8	25,5	54,6	95,0	100
Fluorapatites	0,0005	--	93,7	94,8	96,8	98,3	98,3
	0,05	96,4	98,6	100	100	100	100
	0,1	73,5	82,4	96,1	96,2	100	100

TABLEAU VI

Evolution des paramètres cristallographiques de l'hydroxyapatite et de la fluorapatite contenant 1 atome de cadmium par maille traitées par CaCl_2 en une heure

		800°C		900°C		1000°C	
				air	azote	air	azote
		a(Å)	c(Å)	9,601	9,602	9,608	9,601
Hydroxyapatite	a(Å)	9,601	9,602	9,608	9,601	9,555	9,571
	c(Å)	6,793	6,802	6,799	6,807	6,817	6,817
Fluorapatite	a(Å)	9,409	9,427	9,418	9,407	9,404	9,414
	c(Å)	6,878	6,876	6,872	6,874	6,878	6,874

beaucoup plus importante dans le cas de la fluorapatite. Elle est même totale à 800°C.

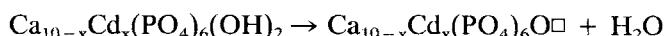
Les paramètres cristallographiques montrent une évolution vers la chlorapatite nette dans le cas des hydroxyapatites mais limitée dans le cas des fluorapatites (Tableau VI).

IV. INTERPRETATION ET DISCUSSION

On remarque tout d'abord que, quel que soit le type de traitement ou la nature de l'apatite, les résultats sont sensiblement identiques quelles que soient les teneurs en cadmium. Ceci montre que d'une part, même aux faibles teneurs, qui ne modifient pas les paramètres cristallographiques, le cadmium est bien introduit dans le réseau apatitique et d'autre part que les mécanismes réactionnels sont identiques quelle que soit la teneur.

On remarque également que les traitements à l'air sont efficaces mais que la température doit être élevée, en particulier dans les fluorapatites. D'ailleurs d'autres auteurs ont montré qu'un processus de calcination à 1150°C, appliqué aux phosphates de "Nauru Island," permet à la fois d'accroître la réactivité de ces phosphates et d'abaisser leur teneur en cadmium de 80 ppm à 20 ppm. Cependant, cette technique reste limitée à ce type de minéraux; des essais sur d'autres roches phosphatées ont échoué.⁶

L'atmosphère de traitement joue un rôle important dans le cas des apatites hydroxylées. En effet, on sait que l'oxyapatite est moins stable que l'hydroxyapatite, ce qui peut permettre une extraction plus aisée du cadmium. Or, la formation d'oxyapatite selon la réaction:



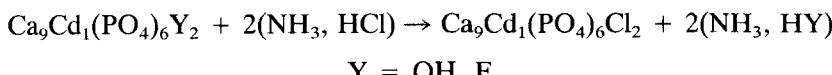
est limitée par la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement.

Les traitements des apatites hydroxylées ou fluorées par les agents chlorurants conduisent à la formation d'un dépôt blanc solide, en aval sur les parois froides du tube laboratoire. L'analyse par diffraction des rayons X de ce dépôt dont la

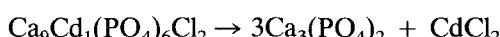
quantité augmente avec le taux d'extraction montre qu'il s'agit du chlorure de cadmium $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.²³ Il y a donc bien extraction du cadmium sous forme de chlorure volatil. En comparant les pressions partielles de CdCl_2 et CdO on comprend aisément que l'extraction se fasse à température plus basse en milieu chlorurant qu'en atmosphère d'air.²⁴

Le traitement par NH_4Cl des apatites calcocadmiées s'accompagne de la formation de pyrophosphate de calcium β . Ces résultats nous ont conduits à proposer un mécanisme de réaction en trois étapes mis en évidence dans le cas de l'apatite $x = 1$:

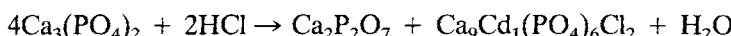
La substitution des ions fluorure ou hydroxyde par les ions chlorure:



La décomposition de la chlorapatite ainsi formée en phosphate tricalcique β et chlorure de cadmium qui se volatilise à cette température



L'action du chlorure d'hydrogène, agent chlorurant, sur le phosphate tricalcique suivant la réaction



Cette dernière réaction a déjà été étudié par Kanazawa *et al.*²⁵

En l'absence du chlorure d'hydrogène, la calcination à l'air ou en atmosphère d'azote de la même apatite donne naissance au phosphate tricalcique β et au départ de cadmium sous forme de CdO .

L'étude par diffraction des rayons X montre que dans le cas des apatites contenant 0,005 et 0,5 atome de cadmium par maille, il subsiste une phase apatitique pure (chlor-hydroxyapatite ou chlorfluorapatite). Ceci est dû à la quantité trop faible et indéetectable de pyrophosphate.

Dans le cas des traitements en présence de NaCl ou CaCl_2 plusieurs mécanismes principaux entrent en jeu.

L'un d'eux est la substitution dans les tunnels des ions OH^- ou F^- par les ions Cl^- . Ceci conduit à la formation de chlorhydroxyapatites ou de chlorfluorapatites calcocadmiées. Le cadmium peut ensuite être directement extrait du réseau sous forme de CdCl_2 . Il est bien connu que cette substitution est largement plus aisée dans le cas des hydroxyapatites que dans celui des fluorapatites; c'est d'ailleurs ce que l'on observe avec NH_4Cl .

Un autre mécanisme est la substitution des cations Cd^{2+} du réseau par les cations Na^+ ou Ca^{2+} apportés par le NaCl ou CaCl_2 . On peut penser que ce type de substitution est plus facile pour le Ca^{2+} que pour le Na^+ pour des raisons de dimension des ions et de charge.

Dans le cas le plus simple, celui de la fluorapatite, cette substitution s'accompagne de la formation de chlorure de cadmium. Dans le cas de l'hydroxyapatite, qui peut être chlorée plus facilement, on peut penser que la substitution $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ ou Na^+ conduit à la formation partielle soit de CdCl_2 ou CdO . Ce dernier composé est d'ailleurs mis en évidence par diffraction des rayons X.

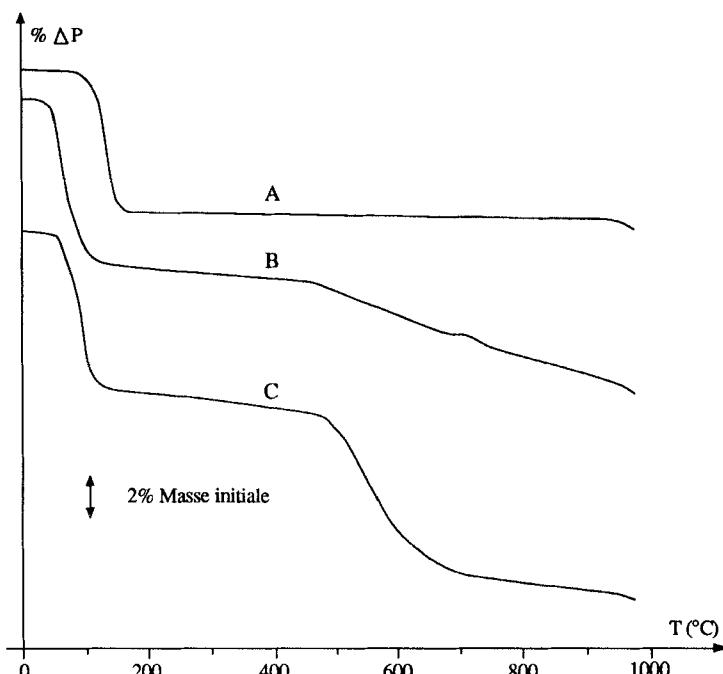


FIGURE 4 Courbes d'analyse thermogravimétrique. A: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B: $\text{Ca}_9\text{Cd}_1(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. C: $\text{Ca}_9\text{Cd}_1(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Lors du traitement des fluorapatites, le mécanisme prépondérant est l'échange cationique $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ ou Na^+ . L'échange anionique $\text{F}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$ est moins important. Le cadmium est alors extrait du réseau et forme CdCl_2 qui est éliminé du solide par vaporisation.

Lors du traitement des hydroxyapatites les mécanismes d'échange $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ ou Na^+ et $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ sont simultanés. En fait il y a échange des couples ($\text{Cd}, \text{OH}^- \leftrightarrow (\text{Ca}, \text{Cl})$ ou (Na, Cl)). Le cadmium est extrait du réseau et forme CdO qui ne sera extrait du solide que plus difficilement que CdCl_2 .

La comparaison des résultats obtenus avec l'hydroxyapatite traitée par NH_4Cl et CaCl_2 montre que l'extraction du cadmium sous forme CdCl_2 est plus difficile à partir de la chlorapatite cadmiée -le cadmium est dans le réseau- qu'à partir de CdCl_2 en phase étrangère -le cadmium est hors du réseau-.

Ces résultats ont pu être confirmés par une étude thermogravimétrique (Figure 4). La première perte avant 200°C correspond à l'élimination de l'eau de cristallisation de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La perte au delà de 500°C correspond à une extraction progressive du cadmium sous forme de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cette extraction est plus rapide dans le cas des fluorapatites entre 550°C et 650°C .

V. CONCLUSION

Il est possible d'extraire le cadmium des phosphates apatitiques de formule: $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$ ($\text{Y} = \text{OH}$ ou F et $0,005 \leq x \leq 1$) par traitement à l'air à des

températures de 1100°C. L'extraction en une heure à partir des hydroxyapatites est totale, mais reste limitée pour les fluorapatites (<50%).

En revanche la présence d'agent chlorurant, soit dans le gaz de traitement (NH_4Cl), soit mélangé avec le phosphate pulvérulent (NaCl , CaCl_2) permet d'abaisser nettement la température d'extraction jusqu'à 800°C. Le cadmium est extrait sous forme de chlorure $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui se condense dans les parties froides de l'appareil.

Dans le cas des traitements par NH_4Cl , l'extraction est plus importante pour les hydroxyapatites que pour les fluorapatites. Après substitution des ions OH^- ou F^- par les ions Cl^- l'extraction s'effectue par élimination de CdCl_2 du réseau apatitique.

Dans le cas des traitements avec NaCl ou CaCl_2 l'extraction est plus importante pour les fluorapatites que pour les hydroxyapatites. Le premier mécanisme mis en jeu est la substitution cationique des ions Cd^{2+} par les ions Na^+ ou Ca^{2+} , l'élimination du cadmium se fait alors par extraction aisée du CdCl_2 en phase séparée.

Le chlorure de calcium est le meilleur agent d'extraction du cadmium. Le cadmium est éliminé, sans destruction du réseau apatitique, dès 800°C en quantité importante des fluorapatites, composés modèles des minérais phosphatés.

Ce procédé vapométallurgique présente un intérêt particulier dans le cas des minéraux phosphatés à gangue carbonatée ou contenant des matières organiques, qui nécessitent une calcination préalable à la lixiviation acide.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Slansky, "Disponibilité et besoins futurs en minéraux phosphatés," B.R.G.M., (1977).
2. E. Helios Rybicka, *Env. Technol. Letters*, **10**, 921 (1989).
3. "Cadmium in phosphates: one part of a wider environmental problem," *Phosphorus and Potassium* (July–August), **162**, 23 (1989).
4. D. J. Mulla, A. L. Page et T. J. Ganje, *J. Environ. Qual.*, **9**, 408 (1980).
5. J. J. Mortvedt, D. A. Mays et G. Osborn, *J. Environ. Qual.*, **10**, 193 (1981).
6. M. Hutton, *Phosphorus and Potassium* (January–February), **123**, 33 (1983).
7. K. J. Yost et L. J. Miles, *J. Environ. Sci. Health*, **A14**, 285 (1979).
8. J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, R. Larsen, E. Rostrup, P. Tinggaard, O. Andersen et P. Grandjean, *Calcif. Tissue Int.*, **42**, 331 (1988).
9. Official Journal of the European Communities, L 110/25-26 (25.4.1987).
10. "Pollution of the environment by cadmium," COM (87) 165, Final Commission of the European Communities Brussels (21.4.1987).
11. "Council resolution on a community action programme to combat environmental pollution by cadmium," 88/C30/01, Official Journal of the European Communities, N° C30/1, (4.2.1988).
12. "Removing cadmium from phosphoric acid," *Phosphorus and Potassium* (May–June), **137**, 26 (1985).
13. J. Bessiere, M. Bruant, E. A. Jdid et P. Blazy, *Inter. J. Miner. Proc.*, **16**, 63 (1986).
14. J. Stas, D. Pareau, A. Chesne et G. Durand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **127**, 360 (1990).
15. A. Nounah, J. Szylagyi et J. L. Lacout, *Ann. Chim. Fr.*, **15**, 409 (1990).
16. A. Nounah, J. L. Lacout et J. M. Savariault, *J. Alloys and Compounds*, **188**, 141 (1992).
17. D. Mc Connell, Apatites, Springer, New York (1973).
18. J. C. Trombe et G. Montel, Brevet ANVAR n° 7128914.
19. G. Montel, J. L. Lacout et J. C. Trombe, *Revue de l'industrie minérale*, Supplément minéralurgique, **3**, 181 (1978).
20. J. C. Trombe et G. Montel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 15 (1978).
21. P. E. Mackie et R. A. Young, *J. Solid State Chem.*, **11**, 319 (1974).
22. J. L. Lacout, Thèse de doctorat d'Etat de l'I.N.P., Toulouse (1983).
23. Powder diffraction file, Inter. Center for Diff. data Penn. USA J.C.P.D.S. file: 27-73.
24. Handbook of Chemistry and Physics, 64th edition, 1983–1984.
25. T. Kanazawa et H. Monma, *J. Chem. Soc. Japan*, **4**, 807 (1972).