

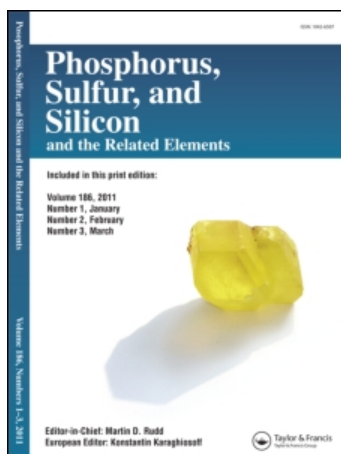
This article was downloaded by:

On: 28 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>

EFFETS DU CADMIUM SUR LA FORMATION DU PHOSPHOGYPSE LORS DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

R. Bchitou^a; M. Hamad^a; J. L. Lacout^b; M. Ferhat^b

^a Laboratoire de Chimie-Physique Générale, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Rabat, Morocco ^b Laboratoire des Matériaux physico-chimie des Solide, Ecole Nationale Supérieure de chimie, Toulouse, France

To cite this Article Bchitou, R. , Hamad, M. , Lacout, J. L. and Ferhat, M.(1998) 'EFFETS DU CADMIUM SUR LA FORMATION DU PHOSPHOGYPSE LORS DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 139: 1, 147 — 162

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808035684

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808035684>

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.

EFFETS DU CADMIUM SUR LA FORMATION DU PHOSPHOGYPSE LORS DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

R. BCHITOU^{a*}, M. HAMAD^a, J. L. LACOUT^b and M. FERHAT^a

^a *Laboratoire de Chimie-Physique Générale, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, B.P. 1014 Rabat, Maroc* and ^b *Laboratoire des Matériaux physico-chimie des Solide, Ecole Nationale Supérieure de chimie, 38 rue des 36 Ponts -31400 Toulouse, France*

(Received 28 October, 1997; In final form 8 January, 1998)

La teneur maximale en cadmium atteinte dans le phosphogypse préparé selon la voie humide en utilisant une attaque sulfurique du phosphate apatitique est de l'ordre de 0,62%. A faibles concentrations en ions cadmium (inférieur à 0,26%), l'analyse physico-chimie du phosphogypse montre que le cadmium est substitué aux ions calcium dans les phases du sulfate de calcium et de la brushite. Ce qui affecte la solubilité du phosphogypse. Par contre, à fortes concentrations (au delà de 0,26%), la variation de la teneur en cadmium dans l'acide n'a d'effet ni sur la solubilité du phosphogypse ni sur le rendement en P_2O_5 du fait que le cadmium qui précipite dans la phase solide se trouve dans des phases séparées sous forme de $CdSO_4 \cdot H_2O$ et $CdHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Phosphoric acid manufacture by the wet process, which forms the basis of phosphate fertilizer manufacture, results in redistribution of cadmium in the phosphate ore between the phosphoric acid and the waste calcium sulphate. We conclude that the maximum amount of cadmium in the calcium sulphate produced in the wet process by sulphuric acid with apatite phosphate is 0,62% and the cadmium amount in phosphoric acid is lower than in the corresponding solids. When the cadmium concentration contained phosphoric acid is lower, the increase of this amounts is affecting the physico-chemical properties without affecting the percent of P_2O_5 . In high concentration of cadmium, this element can be precipitated in the form of a phase $CdSO_4 \cdot H_2O$ and $CdHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Keywords: wet-process phosphoric acid / cadmium

* Corresponding Author.

Tirés à part : R. BCHITOU, M. HAMAD, Avenue Ibn Batouta, B.P. 1014 Rabat, Maroc.

INTRODUCTION

Les procédés industriels de fabrication de l'acide phosphorique à partir du minerai phosphaté, comportent en général une étape dans laquelle l'attaque de ce minerai nécessite l'emploi de l'acide chlorhydrique, nitrique ou sulfurique^{1,2}. Pour des raisons économiques, plusieurs procédés utilisent l'acide sulfurique³. Cette opération donne comme résidu de fabrication une phase solide appelée phosphogypse composée du sulfate de calcium et de brushite^{4,5}.

Cependant, la présence de nombreux éléments métalliques à l'état de traces dans les minerais phosphatés, constitue un handicap pour la pureté de l'acide industriel. Parmi ces éléments, il y a le cadmium, élément particulièrement toxique dont sa teneur habituelle est de 60 ppm dans les minerais phosphatés⁷. En effet, lorsque sa teneur dépasse un certain seuil (400 – 500 µg) dans les acides et par conséquent dans les engrais phosphatés, il peut se retrouver en partie dans les plantes et suit ainsi la chaîne alimentaire pour s'accumuler dans le corps humain^{6,7,19}. Ainsi, que ce soit pour rechercher des moyens d'éliminer le cadmium des minerais phosphatés¹⁶, ou pour mieux connaître sa répartition au cours de la fabrication de l'acide phosphorique, il est nécessaire d'examiner l'effet du cadmium sur le phosphogypse produit au cours de la préparation de l'acide phosphorique.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Produits utilisés

Deux types de produits ont été utilisés : synthétiques et commerciaux :

- Les produits commerciaux sont :
 - l'acide sulfurique "RIEDEL-de HAEN" de pureté 96% et de densité 1,84 ;
 - l'acide phosphorique "RIEDEL-de HAEN" de pureté 85% et de densité 1,71;
 - le phosphate apatitique $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ "RIEDEL-de HAEN" de masse molaire $M = 502,32 \text{ g/mol}$

- Le produit synthétique est le phosphate tricalcique. Ce dernier est préparé selon la méthode de double décomposition^{8,9}. Cette méthode consiste à préparer un précipité à partir d'une solution (A) contenant des ions calcium et d'une solution (B) de phosphate soluble. Les conditions opératoires de ces solutions sont les suivantes :

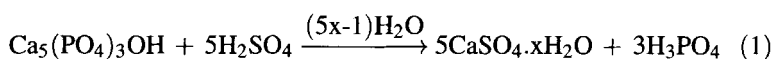
Solution (A) : à 550 cm³ d'une solution 0,36 M en ion (Ca(NO₃)₂), 0,5 M en ions (NH₄NO₃) ; on ajoute 40 cm³ d'ammoniaque pur (d = 0,92) ;

Solution (B) : à 1300 cm³ d'une solution 0,15 M en ions PO₄³⁻ (NH₄)₂H(PO₄), on ajoute 40 cm³ d'ammoniaque pur (d = 0,92).

Lorsqu'on verse la solution (A) dans la solution (B), il y a formation d'un précipité. Ce dernier est séparé de la solution mère par filtration, ensuite lavé le plus rapidement possible avec de l'eau contenant de l'ammoniaque. Enfin, il est séché à l'étuve à 80°C.

Méthode de fabrication de l'acide phosphorique

La méthode de fabrication de l'acide phosphorique utilisée dans cette étude (dite méthode de voie humide) consiste à attaquer le phosphate apatitique synthétique par l'acide sulfurique à 80°C en présence de quantités variables d'ions calcium. Ainsi, dans un ballon tricol, des quantités stœchiométriques d'acide sulfurique, de phosphate apatitique et de phosphate tricalcique hydraté ont été ajoutées à une solution d'acide phosphorique 6M (30% en P₂O₅) préparée à partir d'un acide phosphorique de pureté 85%. La réaction globale d'attaque s'écrit alors:



Cette méthode permet d'obtenir un acide phosphorique et un sulfate de calcium à l'état solide qui est facilement séparable par simple filtration. La solution préparée est agitée mécaniquement à une température de réaction voisine de 80°C, et après 1 heure 30 minutes de maturation, la solution est filtrée à chaud pour récupérer l'acide phosphorique. Ensuite, le solide est lavé avec de l'eau bidistillée chaude et de l'acétone pure. Il est enfin séché à l'étuve pendant une nuit à une température de 80°C. Dans ces conditions opératoires, une série d'échantillons a été préparée en faisant varier le rapport phosphate tricalcique sur phosphate apatitique, afin d'obtenir un rapport atomique Ca/Ca+Ca dans la solution réactante allant de 0 à 10%.

Mesures physico-chimiques

Les différents échantillons (solides et liquides) préparés selon cette méthode ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques à savoir : analyse chimique, diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption infrarouge.

Pour les phases solides, les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel CGR (Thêta 60) avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha\text{ Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$).

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés par transmission entre $4\,000 \text{ cm}^{-1}$ et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 577.

Le dosage du calcium et du cadmium dans les deux phases, a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique, celui du phosphore par colorimétrie selon la méthode GEE et DIETZ¹⁰ et celui des ions sulfate par dosage gravimétrique de la solution de chlorure de baryum (10% en BaCl_2).

RÉSULTATS

Analyse physico-chimique du phosphogypse

Les résultats de l'analyse chimique de l'ensemble des composés solides préparés en présence du cadmium, présentés dans le tableau I, montrent que le rapport atomique $(\text{Ca}+\text{Cd})/\text{SO}_4$ est voisin du rapport stœchiométrique du sulfate de calcium qui est égal à 1 (Tableau I, Figure 1).

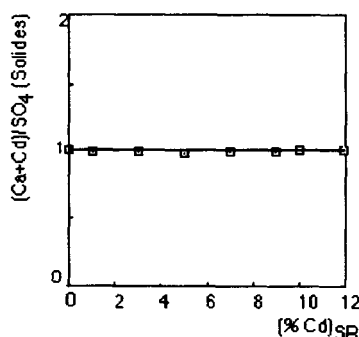


FIGURE 1 Variation du rapport atomique $(\text{Ca}+\text{Cd})/\text{SO}_4$ dans les solides préparés en fonction des rapports atomiques $\text{Cd}/(\text{Cd}+\text{Ca})$

De plus ces résultats nous permettent de constater que lorsque la teneur en ions cadmium augmente dans les solutions réactantes jusqu'à 10%, cette teneur ne dépasse pas dans les solides une valeur limite qui est de l'ordre de 0,62%*. Toutefois, cette augmentation n'est pas linéaire mais elle est accompagnée d'un changement de pente qui intervient lorsque la teneur du cadmium dans la solution réactante est comprise entre 3 et 7% comme le montre la figure 2.

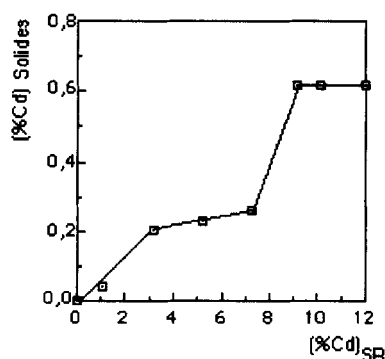


FIGURE 2 Variation du pourcentage massique du Cd dans les solides préparés en fonction de celui de la solution réactante

Les diagrammes de diffraction des rayons X des solides préparés en présence des teneurs en cadmium allant jusqu'à 10% sont reportés sur la figure 3 et Tableau II.

L'examen de ces diagrammes montre que les solides récupérés sont constitués principalement de sulfate de calcium hémihydraté et dihydraté avec la présence des raies caractéristiques de la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹¹. Cependant, lorsque la teneur en cadmium dans les solides atteint 0,23%, des raies relatives au sulfate de cadmium monohydraté $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apparaissent¹². En outre, cette analyse par diffraction des rayons X des solides récupérés a montré que les distances interréticulaires (d_{hkl}) correspondant aux raies de l'hémihydraté et de la brushite subissent de légers déplacements (Tableau III), tandis que les distances interréticulaires correspondant aux principales raies des autres phases restent inchangées.

* Pour prouver cette valeur, nous sommes allés jusqu'au 12 % en % massique de Cd dans la solution réactante et la teneur en ions cadmium est toujours 0,62 %.

TABLEAU I Résultats de l'analyse chimique des solides préparés à différentes teneurs en ion cadmium

Résultats de l'analyse des solides									
% massique (Cd)* dans la S.R.	% atomique (cd/cd+ca) dans la S.R.	% massique. Cd	% massique. Ca	% massique. SO ₄	R.A. Cd/(Ca+Cd)	R.A. Ca/SO ₄	R.A. (Ca+cd)/SO ₄		
0,00	0	0,00	23,70	56,47	0,00	1,01	1,01		
1,07	1	0,04	24,40	58,90	0,05	0,99	1,00		
3,18	3	0,20	26,70	61,22	0,27	1,03	1,04		
5,23	5	0,23	23,80	58,00	0,35	0,99	0,99		
7,23	7	0,26	26,80	61,36	0,35	1,05	1,05		
9,10	9	0,62	26,90	64,81	0,83	1,00	1,00		
10,10	10	0,62	26,40	63,35	0,85	1,00	1,00		

* Ce pourcentage est calculé uniquement par rapport à la masse initiale des phosphates. -S.R. : Solution réactante. -R.A. : rapport atomique.

TABLEAU II Phases observées dans les diagrammes de diffraction des rayons X en fonction des teneurs variables en cadmium

Les phases observées		
% massique du Cd dans la solution réactante	% massique du Cd dans les solides préparés	
0,00	0,00	hémihydrate + dihydrate + traces de CaHPO ₄ ·2H ₂ O
1,10	0,03	" + " + "
3,20	0,20	" + " + "
5,20	0,23	hémihydrate + dihydrate + trace de CaHPO ₄ ·2H ₂ O + trace de CdSO ₄ ·H ₂ O
7,20	0,26	hémihydrate + dihydrate + trace de CaHPO ₄ ·2H ₂ O + trace de CdSO ₄ ·H ₂ O
9,10	0,62	hémihydrate + dihydrate + trace de CaHPO ₄ ·2H ₂ O + trace de CdSO ₄ ·H ₂ O
10,10	0,62	hémihydrate + dihydrate + trace de CaHPO ₄ ·2H ₂ O + trace de CdSO ₄ ·H ₂ O

TABLEAU III Indexation des diagrammes de diffraction des rayons X des solides contenant des teneurs variables en cadmium

RA. dans la S.R. Cd/Cd+Ca		0%	1%	3%	5%	7%	9%	10%	Phase obs
hkl		d_{obs}	d_{obs}	d_{obs}	d_{obs}	d_{obs}	d_{obs}	d_{obs}	
100		6,040	6,090	6,013	6,146	6,210	6,021	6,103	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
110		3,463	3,461	3,470	3,473	3,570	3,540	3,510	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
200		3,005	3,010	2,996	3,006	3,006	3,005	3,000	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
112		2,846	2,852	2,812	2,834	2,840	2,842	2,860	CaHPO ₄ .2H ₂ O
102		2,805	2,812	2,812	2,834	2,839	2,812	2,820	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
111		2,330	2,336	2,326	2,336	2,332	2,330	2,340	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
151		2,204	2,195	2,306	2,198	2,199	2,210	2,220	CaSO ₄ .2H ₂ O
211		2,136	2,140	2,135	2,144	2,149	2,136	2,144	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
$\bar{1}$ 23		-	-	-	-	-	2,083	2,090	CdSO ₄ .H ₂ O
202		-	-	-	2,039	2,039	2,036	2,038	CdSO ₄ .H ₂ O
230,032		-	-	-	-	2,013	-	-	CdSO ₄ .H ₂ O
300		2,000	2,004	-	2,004	-	2,001	2,004	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
212		-	-	-	1,961	1,961	1,947	1,940	CdSO ₄ .H ₂ O
260		-	-	-	-	-	1,870	1,875	CaHPO ₄ .2H ₂ O
$\bar{2}$ 02		1,857	1,858	1,857	1,854	1,857	1,857	1,854	CaHPO ₄ .2H ₂ O

d_{obs} : distances interréticulaires observées. d_{theo} : distances interréticulaires théoriques. S.R. : Solution réactante. R.A. : rapport atomique.

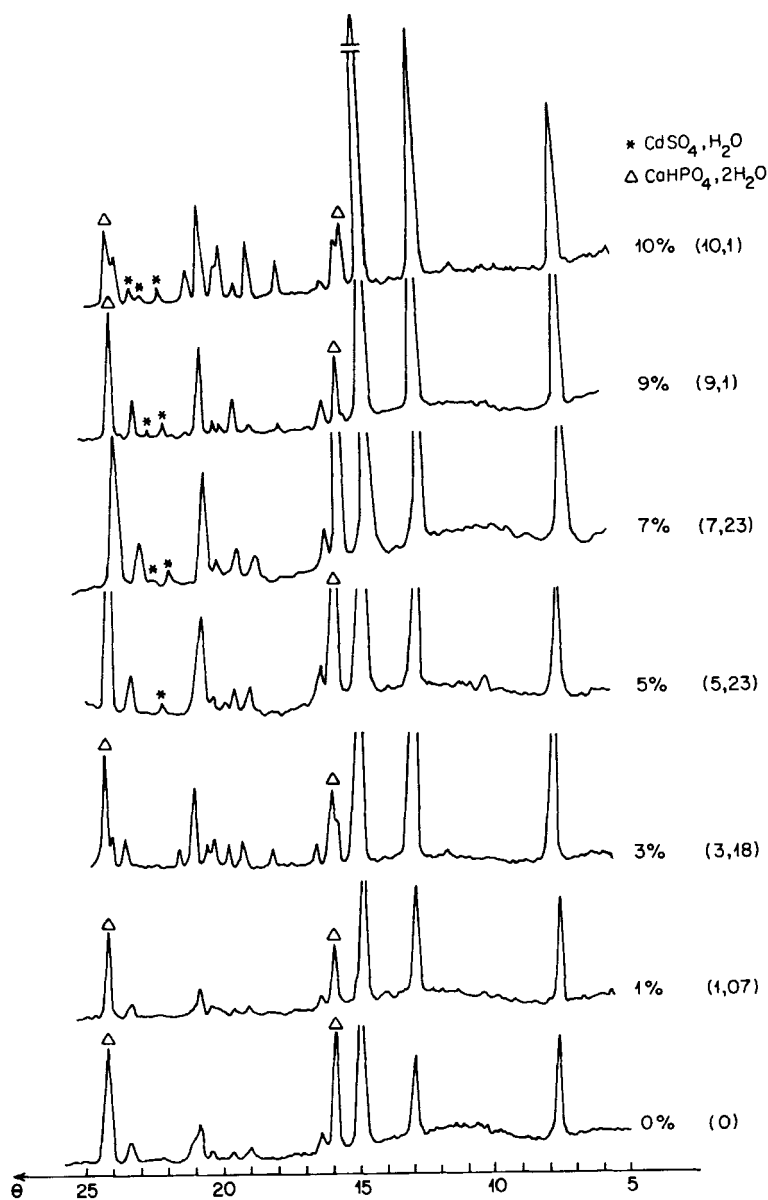


FIGURE 3 Diagrammes des rayons X du phosphogypse préparé aux différents rapports atomiques Cd/Cd+Ca

L'analyse des solides récupérés par absorption infrarouge a permis de caractériser les produits formés en milieu phosphorique. Cette analyse a été réalisée en se référant aux différents modes de vibration des bandes d'absorption infrarouge relatives au phosphogypse (Tableau IV).

TABLEAU IV Modes de vibration des différents groupements du phosphogypse

<i>Position des bandes en (cm^{-1})</i>	<i>Attribution</i>
445, 475(f)	ν_s élongation symétrique des ions SO_4^{2-}
665, 601	δ_a déformation antisymétrique SO_4^{2-}
1010	ν_s élongation symétrique des ions SO_4^{2-}
1158, 1100	ν_a " antisymétrique SO_4^{2-}
820, 875(f)	ν_a et ν_s (HPO_4^{2-} élongation P-OH)
3000–3600	H_2O élongation symétrique et antisymétrique des molécules d'eau
1615–1680	$\delta\text{H}_2\text{O}$ déformation des molécules d'eau

La spectroscopie infrarouge confirme ainsi la formation de sulfate de calcium hémihydrate avec la présence de bandes de vibration dans le domaine 800 cm^{-1} - 900 cm^{-1} et 400 cm^{-1} - 600 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées respectivement aux modes de vibration antisymétrique des ions HPO_4^{2-} et aux modes de vibration symétriques des ions SO_4^{2-} (figure 4).

Analyse chimique de l'acide phosphorique

L'analyse chimique (calcium, cadmium, phosphore et sulfates) a été réalisé pour deux types d'échantillons :

- à l'état de traces en cadmium (rapport atomique $\text{Cd}/\text{Cd}+\text{Ca}$ inférieur à 1%).
- pour des concentrations allant de 1 à 10%.

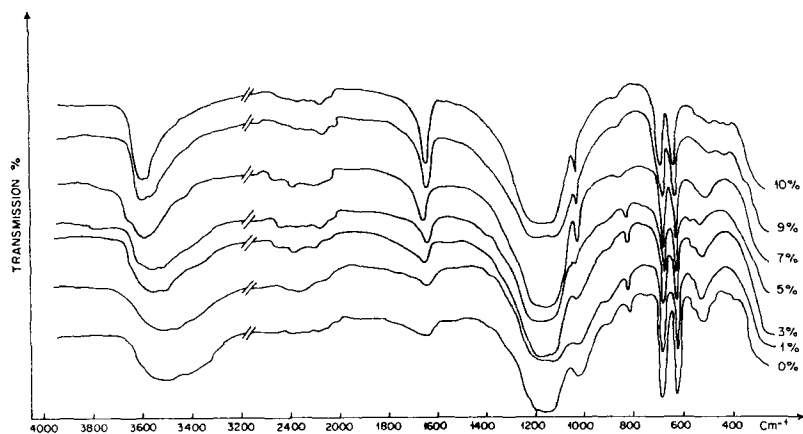


FIGURE 4 Spectres d'absorption Infrarouge du phosphogypse préparé aux différents rapports atomiques Cd/Cd+Ca

Les résultats de cette analyse chimique (tableau V) montrent que la teneur en ions cadmium augmente d'une manière régulière dans l'acide préparé lorsque cette teneur augmente dans la solution réactante (voir figure 5 et 6). L'analyse de la teneur en P_2O_5 dans les acides récupérés montre que cette teneur reste pratiquement constante et égale aux à 32% environ lors- que la teneur en ions cadmium augmente.

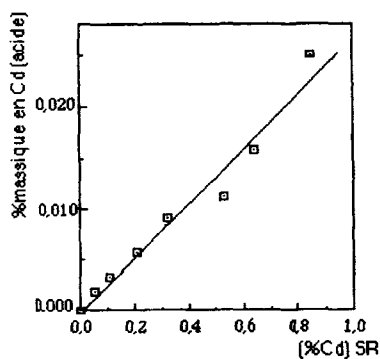


FIGURE 5 Variation du pourcentage magique du Cd dans l'acide produit à l'état de trace

TABLEAU V Résultats de l'analyse chimique de l'acide phosphorique aux différentes teneurs en cadmium

<i>Résultats De L'analyse Chimique De L'acide Phosphorique</i>											
<i>R.A. Cd/(Cd+Ca) x10² dans la S.R.</i>	<i>% mass. (Cd)_{S.R.}</i>	<i>% mass. Cd</i>	<i>%mass. Ca</i>	<i>%mass. P₂O₅</i>	<i>Cd/SO₄</i>	<i>Cd/P</i>	<i>Cd/P</i>	<i>%SO₄</i>	<i>R.A. Cd/(Cd+Ca) dans l'acide produit</i>		
0	0	0	0,09	35,03	0	0	faible	0,019	0		
0,05	0,05	0,002	0,29	32,23	-	-	-	0,004	0,006		
0,1	0,11	0,003	0,65	29,29	-	-	-	0,002	0,005		
0,2	0,21	0,006	0,71	26,81	-	-	-	0,019	0,008		
0,3	0,32	0,009	0,31	33,10	-	-	-	0,019	0,029		
0,5	0,53	0,011	0,11	32,23	-	-	-	0,007	0,093		
0,6	0,64	0,016	0,06	33,21	-	-	-	0,008	0,205		
0,8	0,85	0,025	0,11	33,83	-	-	-	0,003	0,117		
1	1,07	0,030	0,10	33,65	0,02	0,001	0,011	1,810	0,100		
3	3,18	0,090	0,07	30,95	0,03	0,004	0,009	3,140	0,340		
5	5,23	0,180	0,12	33,65	0,07	0,007	0,012	2,720	0,350		
7	7,23	0,200	0,12	32,52	0,11	0,008	0,013	1,190	0,370		
9	9,10	0,290	0,10	33,23	0,10	0,011	0,011	3,540	0,510		
10	10,10	0,310	0,14	35,03	0,12	0,011	0,010	2,710	0,520		

R.A. : Rapport atomique. % mass. : % massique.

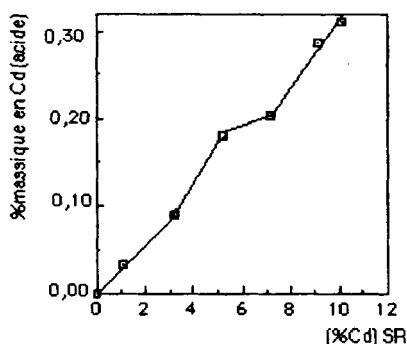


FIGURE 6 Variation du pourcentage massique du Cd dans l'acide produit à une concentration supérieure à la trace

Quant à l'analyse des ions calcium, les résultats représentés sur la figure 7 montrent qu'à l'état de trace en cadmium, la variation de la teneur en calcium se fait en deux étapes, alors qu'à forte teneur en ion cadmium (figure 8), l'augmentation du rapport atomique Cd/(Cd+Ca) dans la solution réactante n'a pas d'effet sur le rapport Ca/P de l'acide.

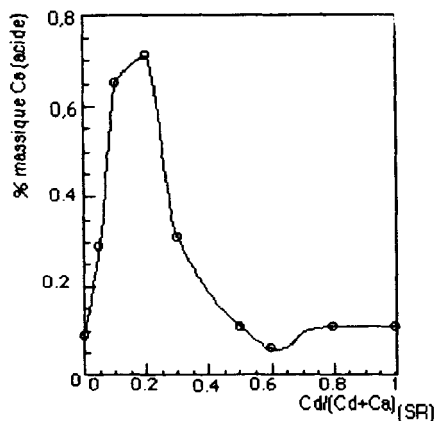


FIGURE 7 Variation de la teneur en calcium dans l'acide produit avec le rapport atomique Cd/(Cd+Ca) à l'état de trace. SR : Solution réactante

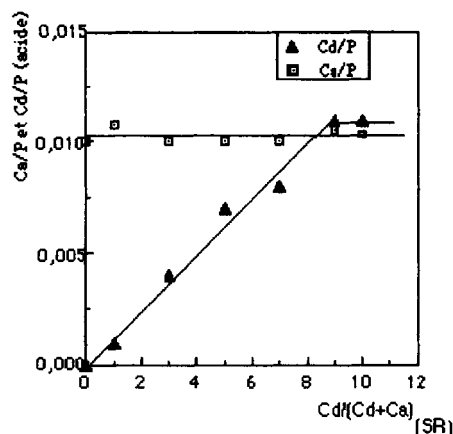


FIGURE 8 Variation des rapports Cd/P et Ca/P dans l'acide produit avec le rapport Cd/(Cd+Ca) de la solution réactante à une concentration supérieure à la trace

DISCUSSION

Les résultats de l'analyse physico-chimique des produits de synthèse de l'acide phosphorique en présence de teneurs variables en cadmium, montrent qu'à faible teneur en cadmium dans les solutions réactantes (inférieure à 3% en cations), les solides récupérés sont formés uniquement de phosphogypse et de brushite avec une teneur $\leq 0,2\%$ en cadmium. Tandis que pour des teneurs allant jusqu'à 10% dans les solutions réactantes, une nouvelle phase cadmiée apparaît en plus des phases déjà observées et la teneur maximale en cadmium observée dans ces phases est de 0,62%.

L'augmentation de la teneur en cadmium dans les solutions réactantes montre que cette teneur augmente dans les sulfates de calcium cristallisés et les acides phosphoriques récupérés. Ceci pourrait être expliqué soit par l'incorporation de cet ion dans le phosphogypse préparé soit par la précipitation d'une nouvelle phase.

L'analyse par diffraction des rayons X des solides récupérés a montré que les distances interréticulaires (d_{hkl}) correspondant aux raies du l'hémi-hydrate et de la brushite subissent de légers déplacements (Tableau III), tandis que les distances interréticulaires correspondant aux principales

raies des autres phases restent inchangées. La variation non régulière de ces déplacements peut être liée à l'augmentation de la teneur en cadmium dans les phases du sulfate de calcium et de la brushite. Cependant, du fait de la faible teneur en ions cadmium dans les solides (0,62% au maximum) il est difficile d'obtenir des variations notables de paramètres.

Par ailleurs, en suivant la variation de l'intensité de la bande située à 820 cm^{-1} caractéristique des ions HPO_4^{2-} de la brushite, nous constatons que cette variation se produit avec déplacement de la bande située à 875 cm^{-1} . Le déplacement de cette dernière bande vers 830 cm^{-1} qui intervient avec la disparition progressive de celle située à 820 cm^{-1} se fait en fonction de la teneur en cadmium.

D'autre part, l'intensité des bandes situées à 475 cm^{-1} , caractéristique du mode de vibration symétrique des ions SO_4^{2-} diminue et celle relative à "l'élongation symétrique de ces ions, située à 1010 cm^{-1} , devient plus fine. Ces variations de bandes proviennent probablement d'un changement d'environnement de ces ions dans la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ces résultats confirment l'augmentation de la teneur en ions cadmium dans les solides obtenus. Ceci montre que l'hémihydrate et la brushite obtenus aux teneurs inférieures à 0,23% en cadmium, se substituent aux ions calcium de phosphogypse. Cette substitution est confirmée par l'augmentation du calcium dans les acides récupérés (figure 7).

Lorsque la teneur en cadmium dans les solides préparés est supérieure à 0,26% (7% en $\text{Cd}/\text{Cd}+\text{Ca}$ dans les solutions réactantes), la spectroscopie d'absorption infrarouge montre l'existence d'un nouveau spectre d'absorption. Il est caractérisé par la présence d'une nouvelle bande située à 830 cm^{-1} , due probablement au mode de vibration des ions HPO_4^{2-} dans une nouvelle phase cadmiée $\text{CdHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{17,18}.

De plus, la bande située à 475 cm^{-1} (relative aux ions SO_4^{2-} du sulfate de calcium) a diminué d'intensité et s'est déplacée vers 445 cm^{-1} , et celle située à 1010 cm^{-1} présente une bonne résolution. Ceci provient de l'existence de la phase $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, isotype du sulfate de calcium dihydrate, observée au cours de l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X.

En effet, malgré l'augmentation de la teneur en ion Cd^{2+} dans l'acide produit, on assiste à une augmentation de celle en Ca^{2+} qui ne pourrait résulter que des facteurs suivants :

- une variation de la solubilité du phosphogypse^{13,14,15},

- un échange cationique calcium-cadmium au niveau du phosphogypse et par conséquent le calcium substitué passe dans l'acide récupéré.

La première étape de la figure 7 nous laisse présager que l'augmentation de la teneur en ions cadmium a un effet sur les propriétés physico-chimiques du phosphogypse.

La figure 8 montre d'une part que le rapport atomique Ca/P dans les acides récupérés reste pratiquement constant au cours de la synthèse de l'acide phosphorique. Ce qui montre que la phase formée par la brushite n'est pas affectée par la variation de la teneur en cadmium, tandis que les rapports atomiques Cd/P et Cd/SO₄ augmentent régulièrement jusqu'à atteindre une valeur limite (figure 8). Ceci confirme qu'une nouvelle phase cadmiée apparaît lorsque la teneur en cadmium atteint 7% dans la solution réactante. Cette phase est celle observée par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge à savoir la présence simultanée de CdSO₄·H₂O et de CdHPO₄·2H₂O.

CONCLUSION

La teneur maximale en cadmium atteinte dans le phosphogypse préparé selon la voie humide en utilisant une attaque sulfurique du phosphate apatitique est de l'ordre de 0,62%. A faibles concentrations en ion cadmium (inférieur à 0,26%), l'analyse physico-chimie du phosphogypse montre que le cadmium est substitué aux ions calcium dans les phases du sulfate de calcium et de la brushite. Ce qui affecte la solubilité du phosphogypse. Par contre, à fortes concentrations (au delà de 0,26%), la variation de la teneur en cadmium dans l'acide n'a d'effet ni sur la solubilité du phosphogypse ni sur le rendement en P₂O₅ du fait que le cadmium qui précipite dans la phase solide se trouve dans des phases séparées sous forme de CdSO₄·H₂O et CdHPO₄·2H₂O.

References

- [1] P. BECKER "Phosphate and phosphoric acid" Fertilizer Science and technology series3 MARCEL DEKKER INC NI 1983.
- [2] M. MURAT et M. FAUCAULT, C.R. du colloque inter. de la R.I.L.E.M. "Sulfates de calcium et matériaux dérivés" St Remyles chervreue, Ed. INSA Lyon 1977.
- [3] M. MURAT, "Sulfates de calcium et matériaux dérivés" Matériaux et structures Bull. R.I.L.E.M). 15 N° 85 p.63-91 1982.
- [4] D. A. LONG and D. T. JONES, Spectrochemica Acta, 21, p. 633 1965.

- [5] A. BOUHAOUSS, M. FERHAT, M. MEKKAOUI, M. MOUSSAOUITTI, 5^{ème} journées de chimie de Tunisie, Hammamat-Tunisie 18–20 Décembre 1988.
- [6] JONES K. C., JOHNSTON A.E., “The Science of total Environment”, p. 67–75, 1987.
- [7] M. HUTTON, “The environmental implications of cadmium in phosphate fertilizers”, Phosphorus and Potassium, N° 123, p.33–36, Jan/Fev 1983.
- [8] M.J-C. TROMBE, C. R. Acad. Sc. Paris, 283 1976.
- [9] S.S. ROMDHANE, C. R. Acad. Sc. Paris, 1982.
- [10] CHARLOT (G), Les méthodes de la chimie analytique, Ed. Masson et Cie, 1961.
- [11] Fiche A.S.T.M., N° 7–77. “ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”
- [12] Fiche A.S.T.M., N° 20–1411. “ $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”
- [13] L. AMATHEU and R. BOISTELLE, “Crystallization Kinetics of Gypsum from dense suspension of hemihydrate in water”. Journal of Crystal Growth 88, p. 183–192, 1988.
- [14] C. RINAUDO, M. FRANCHINI-ANGELA and R. BOISTELLE, “Gypsum Crystallization from Cadmium-poisoned solutions”, Journal of Crystal Growth 89, p. 257–266 1988.
- [15] O. STEVEN RUSSO and I. H. GEORGE HANANIA, “Ion Association, Solubilities”, Journal Chem. Education 66, N° 2, p. 148–150, February 1989.
- [16] R. BCHITOU, M. HAMAD, J.L. LACOUT and M. FERHAT, Phosphorus, sulfur, and Silicon, 1996, Vol. 119, pp. 193–199.
- [17] S. STENSTROM, “Extraction of cadmium from phosphoric acid with amines” Part III. A thermodynamic extraction model. Hydrometallurgy, Vol. 18, pp. 1–20, 1987.
- [18] P. P. MAHAPATRA, Current Science, Vol. 53, N° 2, 20 Janvier 1984.
- [19] Pollution of the environment by cadmium, COM (87) 165, Final communique of the European Communities Brussels (21 April 1987).