

Titre: Démétallisation de l'acide phosphorique par des résines
Title: échangeuses d'ions

Auteur: Lana Masri
Author:

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Masri, L. (2023). Démétallisation de l'acide phosphorique par des résines
Citation: échangeuses d'ions [Master's thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/53476/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/53476/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Jamal Chaouki
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Démétallisation de l'acide phosphorique par des résines échangeuses d'ions

LANA MASRI

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Juin 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Démétallisation de l'acide phosphorique par des résines échangeuses d'ions

présenté par **Lana MASRI**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Gregory PATIENCE, président

Jamal CHAOUKI, membre et directeur de recherche

Hamid MAZOUZ, membre externe

DÉDICACE

À mes parents pour leur soutien constant

To my husband for everything else.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier le Professeur Jamal Chaouki, sans qui je n'aurais pas travaillé sur ce projet. Merci de ta confiance et de m'avoir permis de travailler sur un projet qui m'a amené à me développer en tant que scientifique.

Ensuite, j'aimerais remercier Adrián qui a su m'aider du début jusqu'à la fin de mon projet dans les sphères professionnelles et personnelles. Tu as su m'orienter et m'encourager pour que je puisse aujourd'hui présenter mon mémoire. Je veux aussi te remercier pour tes commentaires constructifs à tous les moments de la journée. Sincèrement, merci pour tout!

J'aimerais également remercier Luc pour son aide et son expertise dans la compréhension de l'aspect chimique de mon projet. Merci pour ton temps, même avec le décalage horaire.

Ce projet ne serait pas possible sans le support de certains collègues devenus amis. J'aimerais remercier Sara, Ahmed et Mohammed pour toutes nos conversations et vos encouragements constants.

I would also like to thank everyone in the PEARL research group, for our discussions about everything. A special thank you for Afshin who helped me in the lab, analysed my thousands of samples and for your advice on modeling and experimental work. I also can not forget to thank Professor Navid Mostoufi for going above and beyond in his help with the MATLAB code. J'aimerais remercier toute l'équipe technique, Sylvain, Maxime, Rafaël, Jacques, Gino et Martine, pour leur aide au cours de mes expériences en laboratoire.

Finalement, j'aimerais remercier mes parents qui m'ont encouragé et supporté tout au long de ma scolarité. Ce mémoire est en partie pour vous. I would like to thank my second parents, my mother-in-law, and my father-in-law for their encouragements. I always leave the best for last, so last but certainly not least I would like to thank my wonderful husband who was extremely patient with me and told me to take my time even if it meant that we had to spend more time apart. I really couldn't have done it without you.

RÉSUMÉ

L'acide phosphorique, produit à partir de la roche de phosphate, est principalement destiné à la production de fertilisants. La roche de phosphate contient des métaux lourds, qui, sans procédé d'élimination, se retrouvent dans l'acide phosphorique et par conséquent dans les engrais. Ces métaux lourds peuvent avoir des effets négatifs pour la santé, d'où l'imposition d'une limite de l'Union européenne sur le cadmium, dans les engrais, de 60 mg/kg de P_2O_5 , jusqu'à l'atteinte de 20 mg de Cd/ kg P_2O_5 pour 2032 pour la Commission européenne ou 2036 pour le Parlement européen.

L'élimination de ces métaux est plus facile lorsqu'ils sont sous forme ionique, en solution, que lorsqu'ils sont sous forme solide dans la roche de phosphate. À la suite d'une analyse de plusieurs méthodes de traitement de l'acide phosphorique, une des méthodes préconisées pour être utilisée industriellement est l'échange ionique à l'aide de résine échangeuse d'ions. La résine étant sensible à l'acidité de la solution, il est préférable de traiter l'acide phosphorique 29 % P_2O_5 que lorsqu'il est plus concentré.

La résine choisie pour réduire la concentration en Cd, Zn, Ni, Cr, As et V de l'acide phosphorique est l'Amberlite IRC200 Na qui est une résine cationique fortement acide et commerciale. Cette résine permet d'adsorber la majorité des ions divalents et des ions de chrome présents en solution, soit plus de 95% de la concentration initiale avec un dosage de 0.5 kg/L en 10 minutes en mode cuvée. La concentration finale en cadmium est alors de 1.1 mg Cd/kg P_2O_5 , ce qui est plus bas que la limite de 20 mg Cd/kg P_2O_5 imposé par l'Union européenne. Les tests expérimentaux ont été effectués en mode cuvée, pour avoir une meilleure étude fondamentale de la cinétique et de l'isotherme en minimisant le transfert externe. Ceux-ci ont permis de trouver un modèle cinétique de pseudo-second ordre et un modèle isotherme de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale de cette résine industrielle (160 mg Cd/g, 50mg Zn/g et 40 mg Ni/g) est supérieure à celle d'autres résines étudiées incluant des résines imprégnées par des solvants pour améliorer leur capacité d'adsorption.

L'avantage de procédé d'adsorption par résine c'est que celle-ci est régénérable à partir d'une désorption acide (HCl ou H_2SO_4) des métaux. Un volume du lit de 8 de HCl 8% (w./w.) permet de désorber tous les ions divalents adsorbés et plus de 70 % des autres métaux étudiés. Cependant, le double du volume de H_2SO_4 10 % (w./w.) est nécessaire pour obtenir une désorption

aussi efficace qu'avec le HCl. Lors de la régénération, la résine, dont les métaux ayant été désorbés avec de l'acide sulfurique, conserve sa capacité d'adsorption initiale, tandis qu'elle est légèrement diminuée pour la résine ayant été désorbée avec de l'acide chlorhydrique.

À l'aide des équations cinétiques et isothermes obtenues en laboratoire, la modélisation du procédé continu en colonne avec un lit fixe à l'échelle pilote a permis d'obtenir différents temps de saturation selon le volume de lit traité par heure. Un volume de lit de 5 donne un point de rupture à 10% de saturation de 310 secondes comparativement à un volume de lit de 40 qui donne un point de rupture après 39 secondes. Ceci montre qu'il est possible d'appliquer ce procédé industriellement.

ABSTRACT

Phosphoric acid, produced with phosphate rock, is mainly used to produce fertilizers. Phosphate rock naturally contains heavy metals which are then found in fertilizers. Due to their negative side effects on human health, the European Union has imposed a limit of 60 mg of Cd/kg of P_2O_5 in fertilizers and is planning on reducing it to 20 mg of Cd/kg of P_2O_5 for 2032 for the European Commission and 2036 for the European Parliament.

Heavy metal is easier to remove in ionic form in phosphoric acid solution, than in solid form in the phosphate rock. After analysis of different treatment methods of phosphoric acid, the chosen method for industrial use is ion exchange with an ion exchange resin. The resin being sensitive on the acidity of the solution, it is better to treat 29 % P_2O_5 instead of a higher concentration.

The chosen resin to reduce the concentration of Cd, Zn, Ni, Cr, As and V from phosphoric acid is l'Amberlite IRC200 N, which is a commercial strongly acidic cationic resin. This resin allows the removal of most divalent and chromium ions present in solution, which is more than 95% of initial concentration of divalent ions for a batch test with a mass of resin of 0.5 kg/L of acid in 10 minutes. The final cadmium concentration is 1.1 mg Cd/kg P_2O_5 , which is lower than the European Union limit of 20 mg Cd/kg P_2O_5 . The batch tests experiments were performed to study the fundamental kinetic and isotherm of reaction while minimizing the external diffusion. A pseudo-second order kinetic model and Langmuir isotherm model were obtained. The maximal adsorption capacity of this industrial resin (160 mg Cd/g, 50mg Zn/g et 40 mg Ni/g) are higher than other resin studied, including solvent impregnated resin that have a higher adsorption capacity.

An advantage of this resin is that it can be regenerated with an acidic desorption ((HCl or H_2SO_4) of heavy metal ions. A bed volume of 8 of hydrochloric acid 8 % (w./w.) allows the desorption of all the divalent metal ions adsorbed and more than 70 % of the other heavy metals studied. However, to obtain a desorption similar to HCl 8% with H_2SO_4 10% (w./w.), it is required to use double the quantity of acid. During the regeneration, the resin desorbed with sulfuric acid is able to maintain the initial adsorption capacity, whereas it slightly decreases for the resin desorbed with hydrochloric acid.

The batch test results were used to model the pilot scale continuous flow fixed-bed column adsorption. Different breakthrough points were obtained depending on the bed volume. A bed

volume of 5 gave a breakpoint of 310 seconds, whereas a bed volume of 40 gave a breakthrough point of 39 seconds. This shows that it is possible to use ion exchange at an industrial scale.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	3
2.1 Méthodes de traitement de l'acide phosphorique.....	5
2.1.1 Extraction par solvant.....	5
2.1.2 Précipitation chimique.....	7
2.1.3 Procédé membranaire	8
2.1.4 Co-cristallisation	10
2.1.5 Adsorption.....	11
2.1.6 Échange ionique	12
2.2 Choix de la méthode de traitement.....	14
2.3 Résine	18
2.3.1 Choix du type de résine	18
2.3.2 Affinité/Sélectivité d'une résine cationique dans l'acide phosphorique	20
2.3.3 Effet de la masse de résine	20
2.3.4 Effet de la température	21

2.4	Effet de la diffusion.....	21
2.5	Cinétique de réaction.....	21
2.5.1	Pseudo-premier ordre	22
2.5.2	Pseudo-second ordre	22
2.5.3	Weber and Morris.....	23
2.6	Isotherme d'adsorption.....	24
2.6.1	Langmuir	24
2.6.2	Freundlich.....	25
2.6.3	Temkin	25
2.7	Désorption	26
2.8	Thermodynamique	26
CHAPITRE 3	OBJECTIFS	29
CHAPITRE 4	MÉTHODOLOGIE.....	30
4.1	Choix de la résine Amberlite IRC200 Na	30
4.2	Conditionnement de la résine.....	30
CHAPITRE 5	ARTICLE 1 : HEAVY METAL ADSORPTION FROM PHOSPHORIC ACID 29% P ₂ O ₅ WITH AMBERLITE IRC200 NA RESIN	31
5.1	Introduction	32
5.2	Materials and method	34
5.2.1	Materials and sample preparation	34
5.2.2	Adsorption.....	34
5.2.3	Desorption and regeneration	35
5.3	Results and discussion.....	36
5.3.1	Heavy metal adsorption from a multi-elemental phosphoric acid	36
5.3.2	Heavy metal adsorption kinetic.....	39

5.3.3	Heavy metals isotherm	44
5.3.4	Metals desorption	47
5.3.5	Amberlite IRC200 Na reusability	49
5.3.6	Ion exchange modeling	49
5.4	Conclusion.....	51
5.5	Acknowledgements	52
CHAPITRE 6	COMPARAISON DE RÉSINES	55
6.1	Résine cationique Amberlite HPR2900 H	55
6.1.1	Abattement	55
6.1.2	Cinétique d'adsorption	57
6.2	Résine anionique Amberlite IRN78 OH	58
CHAPITRE 7	MODÉLISATION.....	60
7.1	Théorie	60
7.2	Résultats	63
CHAPITRE 8	DISCUSSION GÉNÉRALE	65
CHAPITRE 9	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	66
RÉFÉRENCES.....		67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Résumé des méthodes de traitement de l'acide phosphorique.....	16
Tableau 2.2 Équations des modèles cinétiques	22
Tableau 2.3 Équation des modèles isothermes.....	24
Table 5.1 Heavy metal concentration in phosphoric acid 29 % P ₂ O ₅ (Bendada, 2005; Cheira et al., 2020; Orris & Chernoff, 2002).....	34
Table 5.2 Comparison of Amberlite IRC200 Na adsorption with other studies	38
Table 5.3 Kinetic model equations.....	40
Table 5.4 Parameters of the kinetic models	41
Table 5.5 Pseudo-second order kinetic parameters of heavy metal in multi-elemental and individual doped phosphoric acid.....	43
Table 5.6 Isotherm model equations	45
Tableau 5.7 Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm model parameters	54
Tableau 6.1 Comparaison des paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour deux résines.....	57
Tableau 7.1. Concentration initiale utilisée pour la modélisation.....	62
Tableau 7.2 Paramètres choisis pour la modélisation	63
Tableau 7.3 Résultats d'essais de modélisation	64

LISTE DES FIGURES

Figure 5.1. As, Cd, Cr, Ni, V and Zn removal from phosphoric acid with Amberlite IRC200 Na37	
Figure 5.2 Kinetic model: a. Cd (II); b. Zn (II); c. Ni (II); d. Cr (III)	42
Figure 5.3. Activation energy required for Cd (42.5 kJ/mol), Zn (24.3 kJ/mol) and Ni (45.3 kJ/mol)	44
Figure 5.4 Isotherm models for cadmium at 25°C	47
Figure 5.5 Langmuir isotherm model of Cd, Ni, Zn and Cr	47
Figure 5.6. Desorption results for HCl 8% and H ₂ SO ₄ 10% at 25°C.....	48
Figure 5.7. Adsorption cycles of Amberlite IRC 200C Na.....	49
Figure 5.8. Breakthrough curves of cadmium in a continuous fixed bed column	51
Figure 5.9. Breakthrough curves of Cd, Zn, Ni and Cr for BV=5	51
Figure 5.10 Nickel isotherm at 25°C.....	53
Figure 5.11 Zinc isotherm at 25°C	53
Figure 5.12 Chromium isotherm at 25°C	54
Figure 6.1. Abattement de Cr, V et Cd par les résines Amberlite IRC200 Na et HPR2900 H.....	56
Figure 6.2. Abattement de Ni et As par les résines Amberlite IRC200 Na et HPR2900 H.....	56
Figure 6.3. Abattement de Zn par les résines Amberlite IRC200 Na et HPR2900 H.....	56
Figure 6.4 Adsorption de Cd, Zn, Ni, Cr, V et As avec la résine Amberlite IRN78 OH.....	58
Figure 6.5 Adsorption des métaux lourds avec les résines Amberlite IRC200 Na et IRN78 OH	59
Figure 7.1.Système de référence de la particule de résine	62
Figure 7.2 Système de référence de la colonne à lit fixe.....	63

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	Facteur d'Arrhenius indépendant de la température ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
b_T	Constante de Temkin
C_0	Concentration initiale des ions de métal dans la solution (mg L^{-1})
C_d	Concentration des ions de métal après la désorption (mg L^{-1})
C_e	Concentration à l'équilibre des ions de métal dans la solution (mg L^{-1})
C_{id}	Épaisseur de la couche limite (mg g^{-1})
D	Efficacité de la désorption
E_a	Énergie d'activation de l'adsorption (J mol^{-1})
ER	Efficacité de la régénération
h	constante de vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_A	constante de la vitesse d'adsorption d'Arrhenius ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
k_1	Constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1})
k_2	Constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_c	Constante d'équilibre
K_d	Coefficient de distribution (L/g)
K_F	Constante isotherme de Freundlich (mg g^{-1})
k_{id}	Constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire (Weber and Morris) ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0.5}$)
k_L	Constante isotherme de Langmuir (L mg^{-1})
K_T	Constante d'équilibre de Temkin (L min^{-1})
m	Masse de résine (g)
n_F	Constante de Freundlich
Q_0	Capacité d'adsorption avant régénération (mg/g)
q_e	Capacité d'adsorption à saturation (mg g^{-1})

q_{mL}	Capacité maximale de sorption de la résine (mg g^{-1})
Q_r	Capacité d'adsorption après régénération (mg/g)
q_t	Capacité d'adsorption au temps t (mg g^{-1})
R	Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Température (K)
t	Temps (min)
V	Volume de la solution (L)
ΔG°	Énergie libre standard de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°	Variation d'enthalpie standard (kJ mol^{-1})
ΔS°	Variation d'entropie standard ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'acide phosphorique est un acide faible-utilisé dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques et pour produire des engrais (Groupe OCP, 2021). D'ailleurs, entre 84 et 90 % de la production mondiale d'acide phosphorique est utilisée pour la production d'engrais (The Essential Chemical Industry, 2017). L'acide phosphorique se produit à partir de la roche de phosphate par une digestion de celle-ci avec de l'acide sulfurique. Certains procédés utilisés pour cette transformation sont la voie thermique et la voie humide.

La voie thermique se caractérise par un procédé carbothermique où la roche de phosphate réagit avec de la silice et du coke à haute température, entre 1400 et 1500 °C pour produire du phosphore dans un four à résistance électrique ou dans un four rotatif. Cette méthode produit de l'acide pur, mais est dispendieuse, car elle est énergivore (Alshimi, 2021; Société financière internationale - Groupe de la Banque mondiale, 2007). Ce mélange est ensuite oxydé avec de l'air pour produire du P_2O_5 . L'hydratation du P_2O_5 permet la production d'acide phosphorique concentré. Les rejets de la méthode thermique contiennent les impuretés présentes initialement dans la roche de phosphate, tels que le cadmium, le plomb ou le zinc, ce qui explique la faible concentration en cadmium dans l'acide phosphorique produit par la voie thermique (Emission Standards and Engineering Division EPA, 1980; Speight, 2017).

À différence de la voie thermique qui est énergivore, la voie humide produit l'acide phosphorique à partir de sa digestion par un acide, généralement de l'acide sulfurique concentré (93-98%), et représente plus de 80% de la production mondiale d'acide phosphorique (Kouzbour et al., 2019; Vaisala, 2023). La réaction entre la roche et l'acide se produit à une température entre 70 et 100°C. Durant cette réaction, le phosphogypse, un précipité contenant du sulfate de calcium est produit et facilement séparé de l'acide phosphorique (VALCO Group, 2021). Cette méthode produit de l'acide phosphorique qui peut être utilisé pour la production de fertilisant, mais il contient des impuretés telles que des métaux lourds qui peuvent être éliminés par différentes méthodes d'extraction (The Essential Chemical Industry, 2017). Elle est également employée par le groupe OCP pour produire l'acide phosphorique à partir de la roche de phosphate. L'acide phosphorique, produit par le procédé dihydrate, a une concentration d'environ 29 % P_2O_5 , et est ensuite concentré à 54 % P_2O_5 pour la production d'engrais et de suppléments pour animaux (Groupe OCP).

En 2022, 220 000 000 tonnes de roche de phosphate ont été produites. De cette production, OCP représente le deuxième plus grand producteur mondial, après la Chine (85 000 000 t), avec 40 000 000 t, soit environ 20% du marché. Le groupe OCP extrait de la roche de phosphate du Maroc, où se trouvent 70% des réserves mondiales de roche de phosphate avec 50 000 000 000 tonne (Jasinski, 2023).

Malgré la production de fertilisants principalement à partir de la roche de phosphate, celle-ci contient des métaux lourds qui sont transférés au produit final, tel que le cadmium, le chrome, le manganèse, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le plomb, le vanadium et l'uranium (Elzoghby, 2021; Groupe OCP, 2021). D'ailleurs, ces métaux lourds se retrouvent dans les engrais et leur utilisation prolongée cause une accumulation dans les sols et dans le corps humain, ce qui cause des effets nuisibles à la santé (Elzoghby, 2021). L'Union européenne veut limiter la concentration en cadmium à 20 mg/kg P_2O_5 pour 2032 pour la Commission européenne et pour 2036 pour le Parlement européen suite à la réglementation des engrais provenant de la Commission européenne (Ulrich, 2019).

Ce projet, en association avec OCP Group, vise donc à diminuer la concentration des métaux lourds (Cd, Zn, Ni, As, V, Cr) de l'acide phosphorique à l'aide de résine échangeuses d'ions suite à l'annonce de nouvelles législations. L'utilisation de résines échangeuses d'ions vise à extraire ces métaux de façon rapide, efficace, peu dispendieuse et sélective par l'adsorption de ceux-ci. Étant donné la charge ionique de ces métaux en solution, on s'intéressera sur des résines de type cationiques. Le projet se centrera donc à évaluer la sélectivité d'une résine à partir d'une étude approfondie des cinétiques et des isothermes d'adsorption de chaque métal, ainsi que la possibilité de régénérer la résine pour son ultérieure réutilisation. Les paramètres optimaux de la désorption sont ensuite déterminés et la régénération, soit un autre cycle d'adsorption est testé. Cette étude fondamentale permet de modéliser le comportement de la résine dans l'acide phosphorique 29% P_2O_5 pour optimiser un procédé à plus grande échelle.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Il existe différents types de roche de phosphate pour la production d'acide phosphorique. Ceux-ci se divisent en roches sédimentaires (~90 %) et roches ignées (~10 %). Les roches ignées sont d'origine magmatique, ce qui indique une formation à haute température, où les métaux lourds subissent une sublimation et donc ne sont pas présents dans ce type de roche. Au contraire, les roches sédimentaires sont formées dans les fonds marins par des particules squelettiques et non squelettiques (Coskun et al., 2021; El Bamiki et al., 2021; Sumotarto et al., 2018). Cette roche est composée principalement de fluorapatite, de carbonates comme la calcite ou la dolomite, et de quartz, mais contient aussi des minéraux argileux, glauconite, pyrite, oxydes de fer, feldspar, et parfois du gypse. Leur phosphate contient donc des métaux lourds et des métaux de terres rares. Au Maroc, où se trouve OCP group, se trouve le plus grand dépôt de roche de phosphate sédimentaire au monde (El Bamiki et al., 2021).

Les métaux lourds sont généralement reliés à des problèmes de santé tels que le cancer. Par exemple, le chrome(VI) est hautement toxique et cancérigène (Wiryawan et al., 2018). L'arsenic peut causer des problèmes de santé comme le cancer ou des problèmes sur le système nerveux (Alka et al., 2021). Le cadmium est cancérigène et une utilisation prolongée de l'engrais peut causer une accumulation dans les sols et donc dans le corps humain (Elzoghby, 2021). Le cadmium a également des effets nuisibles sur les os, sur les organes reproducteurs, sur les poumons et sur les reins. C'est pour cette raison qu'en Allemagne, la limite de cadmium dans le corps humain est de 15 µg/l (0.015 mg/kg) (Godt et al., 2006). En moyenne, des personnes non fumeuses, vivant dans un environnement non contaminé, ingèrent entre 10 et 25 µg de cadmium par jour (Roberts, 2014). Les personnes fumeuses ont en moyenne 4 à 5 fois plus de cadmium dans leur sang que les personnes non fumeuses (Rafati Rahimzadeh et al., 2017). Le premier objectif de l'Union européenne est de limiter la concentration en cadmium à 60 mg/kg P₂O₅ pour donner suite à la réglementation des engrais provenant de la Commission européenne, pour éventuellement atteindre une limite maximale de 20 mg/kg P₂O₅. Le Conseil européen vise 2028 pour l'atteinte de 60 mg Cd/kg P₂O₅ alors que la Commission européenne et le Parlement européen ont imposé la première limite en juillet 2022 au lieu de la date prévue en 2020 (Chambres d'Agriculture de Bretagne, 2022; Ulrich, 2019).

L'élimination des métaux lourds de la roche de phosphate peut se faire par différentes méthodes telles que la calcination ou la lixiviation. La calcination est une méthode thermique d'élimination de métaux lourds se déroulant à une température entre 850 et 1150 °C, ce qui permet la destruction thermique et la distillation destructive de composants organiques (Dwivedi & Gupta, 2006). Il y a une réduction des composants contenant du carbonate. Ce processus n'est pas utilisé à cause de son fort coût initial et de la haute demande énergétique pour chauffer à haute température (Dwivedi & Gupta, 2006; Freeman et al., 1964). Par contre, il est utilisé pour produire un minerai enrichi avec moins de 20 ppm en cadmium et 0.01% de matières organiques (Hodge, 1994). La lixiviation est moins onéreuse que la calcination et est possible à l'aide d'acides, de bases ou d'agents de chélation (Benredjem et al., 2016). Les agents acides sont mélangés à la roche de phosphate, ce qui va produire un minéral enrichi, avec les contaminants organiques et métalliques dans le lixiviat (Wang, Bo et al., 2022). La lixiviation dépend des liaisons de la roche, du pH, du nombre de cycles d'adsorption, de la température, du temps de réaction avec l'agent et de sa concentration (Santos et al., 2016). Les agents les plus prometteurs sont les agents de chélation tels que le Na_2EDTA , car ils forment des liaisons avec les métaux. Par contre, cette méthode n'arrive pas à complètement éliminer la présence de métaux lourds de la roche, avec un abattement de 39% pour un cycle avec du Na_2EDTA et 56% après trois cycles de 2 heures (Benredjem et al., 2016).

Si la roche n'est pas traitée, les métaux se trouvent dans l'acide phosphorique. Lors de la production de l'acide phosphorique par voie humide, la méthode la plus utilisée, et celle appliquée par l'OCP, les métaux se retrouvent dans l'acide (Bahsaine et al., 2022; Vaisala, 2023). Il est possible d'utiliser de l'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, mais la voie humide avec de l'acide sulfurique est la plus utilisée et celle employée par le partenaire industriel de ce projet (Al-Fariss et al., 1992). Différentes concentrations en acide phosphorique (28 à 52%) peuvent être obtenues dépendamment de la méthode choisie (European Fertilizer Manufacturers' Association, 2000). En effet, lors de la production d'acide phosphorique, selon la température de réaction, il y a production de sulfate de calcium hémihydrate (90 à 240°C) ou dihydrate (70-80°C) qui engendre respectivement une concentration en P_2O_5 de 40 à 52% et de 28 à 30% (Al-Fariss et al., 1992; Alshimi, 2021). La première méthode donne un acide avec une concentration d'environ 40-46% P_2O_5 , mais peut atteindre une concentration de 52% P_2O_5 à l'aide d'un évaporateur, qui permet d'augmenter la concentration en phosphore dans l'acide (European Fertilizer Manufacturers' Association, 2000). La seconde méthode est la méthode la plus populaire, car elle est flexible et peut être utilisée peu

importe le type de roche de phosphate et il est possible d'utiliser de l'acide sulfurique moins concentré, même si elle ne produit pas une aussi haute concentration en acide phosphorique (Alshimi, 2021). Le gypse (sulfate de calcium) produit par la méthode dihydrate contient du phosphore qui peut être récupéré par un procédé dihydrate/hémihydrate, ce qui permet de produire du gypse plus pur. Ceci consiste en une acidification en conditions dihydrate, suivie d'une recristallisation en conditions hémihydrate, ce qui donne de l'acide phosphorique 32-35% P_2O_5 (European Fertilizer Manufacturers' Association, 2000). Les métaux lourds peuvent ensuite être éliminés du phosphogypse, produit lors de la réaction entre la roche de phosphate et l'acide sulfurique, à l'aide d'une recristallisation à basse température. Cette cristallisation est moins efficace à haute température. Ceci signifie que la majeure partie des métaux lourds contenus dans la roche de phosphate de départ se retrouvent dans l'acide phosphorique (Lv & Xiang, 2022; Wang, Bingqi et al., 2021).

Des méthodes de traitement des métaux lourds sont donc évaluées pour le traitement de l'acide phosphorique, comme l'extraction par solvant, l'adsorption, l'échange ionique, procédé membranaire, etc. Celles-ci seront détaillées ultérieurement. Si une de ces méthodes n'est pas appliquée, il n'est plus possible d'éliminer les métaux lourds tels que le cadmium du fertilisant produit. Il faut donc les éliminer lors du processus de production du fertilisant (Safer phosphates, 2022).

2.1 Méthodes de traitement de l'acide phosphorique

2.1.1 Extraction par solvant

La méthode d'extraction par solvant est la méthode la plus utilisée pour purifier l'acide phosphorique. Cette méthode nécessite un solvant organique comme le tri-nbutyl phosphate pour extraire les métaux lourds de l'acide. En effet, cette méthode est une extraction liquide-liquide qui nécessite l'atteinte d'un équilibre physique et chimique (Elzoghby, 2021). Les éléments inorganiques se lient par complexations aux molécules organiques présentes dans le solvant (Sastre & Szymanowski, 2005). Les solvants organiques ne permettent pas d'éliminer seuls la majorité des impuretés, d'où la nécessité de faire la purification en plusieurs étapes, pour obtenir un équilibre différent. Le solvant peut faire précipiter les impuretés ou peut extraire les impuretés présentes sous forme cationique ou anionique. Les types de solvants retrouvés sont les alcools, les cétones, des oxydes d'éther ou des esters phosphoriques (Hannachi et al., 2007).

L'extraction par solvant permet soit d'extraire l'acide phosphorique ou d'extraire les métaux lourds dans le solvant, en laissant le reste dans la phase aqueuse. Dans le premier cas, la phase organique contient l'acide phosphorique plus pur. Par exemple, l'acide phosphorique impur concentré à 45% P_2O_5 est mélangé avec du tri-butyl phosphate dilué dans du kérosène pendant une quinzaine de minutes. Une séparation des phases se produit. La phase organique concentrée en métaux lourds est mélangée avec de l'acide phosphorique à une concentration de 35% P_2O_5 pendant 5 minutes. La phase organique contenant moins de métaux lourds doit également être traitée avec de l'eau distillée. Cet acide peut être alors traité avec de la résine échangeuse d'ions pour obtenir un traitement efficace ou avec une extraction chimique ou des membranes. Le tri-butyl phosphate a une bonne sélectivité à l'acide phosphorique, mais à cause de sa viscosité, l'extraction doit se faire à haute température ($\sim 45^\circ C$) (Hannachi et al., 2007; Taha et al., 2020).

Dans le second cas, le solvant forme des complexes avec les métaux lourds pour rendre l'acide phosphorique plus pur. Par exemple, Nazari a testé l'extraction d'uranium dans l'acide phosphorique synthétique et industriel 29% P_2O_5 à l'aide de PN-1200 10% volumique dans du kérosène. L'acide phosphorique a tout d'abord été traité par une solution de 25% volumique des alcools (C_7 à C_{12}) présents dans du kérosène pour éliminer les matières organiques. L'extraction d'uranium se fait en 2 minutes, pour obtenir une élimination de 87% de l'uranium présent au départ. Pour enlever l'uranium, un mélange de kérosène, 10% v./v. de PN-1200 et du carbonate d'ammonium 15% (wt/vol) dans du carbonate de sodium 5% (wt/vol) a été utilisé, ce qui a permis de récupérer 97.7% de l'uranium extrait de l'acide phosphorique en 45 minutes (Nazari et al., 2004). Un second exemple est Touati, qui a testé l'élimination du cadmium dans de l'acide phosphorique synthétique 4.5 M H_3PO_4 (26 % P_2O_5) avec du 0.02 M $D_2EHDTPA$ dans du dodécane et recouvert et stripper avec de l'acide chlorhydrique 4M, ce qui a permis de récupérer 96% du cadmium présent initialement (750 mg/L de Cd) (Touati et al., 2009). Il y a également Alonso qui a utilisé du Cyanex 302 dans du kérosène pour extraire le cadmium de l'acide phosphorique 30% P_2O_5 et ensuite faire un stripping avec de l'acide chlorhydrique 4 M. Le cadmium se retrouve donc, après 8 heures, dans la phase organique, laissant l'acide phosphorique dans la phase aqueuse à 95% (Alonso et al., 1997). De plus, une extraction avec un solvant fait de DEHPA, TOPO et kérosène avec un surfactant (Span 80) permet d'extraire 70 % d'uranium dans de l'acide phosphorique 45% P_2O_5 , alors que ce pourcentage est augmenté à 78% pour de l'acide phosphorique 20% P_2O_5 . À la suite de l'extraction, la phase liquide contenant les métaux est

séparée et à l'aide du n-octanol (El-Hazek & El Sayed, 2003). Un dernier exemple est l'utilisation de Cyanex 302 comme agent d'extraction pour éliminer du cadmium. Urtiaga et al ont testé l'extraction du cadmium de l'acide phosphorique synthétique (30% P_2O_5) à l'aide du Cyanex 302 dans du kérosène avec du HCl 4 M (80 % d'extraction du cadmium après 20 heures) (Urtiaga et al., 2000).

Cette technologie étudiée principalement en laboratoire présente des défis importants pour son utilisation à l'échelle industrielle. Elle nécessite de grandes installations et donc un grand investissement (Elzoghby, 2021; Kouzbou et al., 2019). De plus, cette méthode engendre la formation d'une émulsion difficile à séparer en industrie entre le solvant et l'acide phosphorique, à cause d'une contamination de l'acide par le solvant organique lors de l'extraction des métaux, qui provoque un changement de couleur de l'acide phosphorique. Ceci empêche l'utilisation de l'acide dans l'industrie alimentaire, car les critères de qualité ne sont pas satisfaits (Beltrami et al., 2014; Elzoghby, 2021; Kouzbou et al., 2019). Il y a également une production d'une grande quantité de solvant à traiter à la suite de l'extraction, production d'une matière humifère qui nuit à la purification et l'acide phosphorique produit devient contaminé par le solvant organique (Singh et al., 2016; Taha, 2021a).

2.1.2 Précipitation chimique

Il y a deux méthodes qui mènent à la précipitation chimique, soit l'ajout de solvant organique ou par la formation du sulfure de cadmium. Les solvants organiques complexes font précipiter les impuretés par formation d'un composé insoluble. La précipitation dépend de la température, de la force ionique et de la nature des autres ions présents en solution. Les métaux lourds précipitent sous forme de complexes solvant-métal (Hannachi et al., 2007; Tatangelo, 2006). Il y a par exemple le dithiophosphate de sodium qui peut être utilisé pour récupérer l'arsenic et le cadmium de l'acide phosphorique avec une concentration de 1 à 6 mol/L. Une précipitation de 33 % du cadmium et de 50% de l'arsenic est possible en présence de l'additif organique à une concentration de 30% P_2O_5 (Bessiere et al., 1986).

La précipitation chimique consiste à attaquer l'acide en présence de certains composés pour faire précipiter le métal à éliminer. Par exemple, le cadmium précipite par l'ajout d'un excès de sulfides sous forme d'ions S^{2-} trouvés dans le Na_2S aqueux, pour former du sulfure de cadmium (CdS). Durant cette réaction, du H_2S est produit et se retrouve à l'équilibre entre la phase gazeuse et la

phase liquide. Les ions de cadmium peuvent ensuite encore réagir avec le H_2S pour produire du CdS et deux ions d'hydrogène. Par contre, cette méthode n'est pas efficace pour tous les métaux lourds. Par exemple, pour une précipitation chimique avec du Na_2S pour une solution de 20 ppm de cadmium, avec un temps de résidence de 40 minutes, il y a une élimination de 75 % du Cd présent dans de l'acide phosphorique synthétique 25 % P_2O_5 à 25°C pour un ratio soufre/cadmium de 30; alors que pour un ratio de 1, l'abattement de cadmium est de 0.3% (Ennaassia et al., 2002; Kouzbou et al., 2022).

Cette méthode est moins efficace à une haute concentration d'acide phosphorique (30 % P_2O_5) et à haute température. À haute concentration en acide phosphorique, la cinétique est lente à cause du phénomène de sursaturation. Ceci est dû à la protonation du H_2S en solution acide. La méthode est donc plus efficace pour un pH plus élevé (Ennaassia et al., 2002).

Cette méthode est utilisée en industrie, car les sulfides de métaux sont peu solubles en solution, il y a un bon pourcentage de recouvrement et le potentiel de réutilisation des précipités formés (CdS utilisé pour la production d'hydrogène, dénitrification du nitrate) (Kouzbou et al., 2022). De plus, une grande quantité de boues à traiter est produite lors de la précipitation chimique (Vergili et al., 2017). La précipitation par solvant est considérée comme étant économique, mais n'est pas très sélective (Khalees et al., 2022).

Pour diminuer la consommation de réactifs et améliorer l'efficacité du procédé, Khoulood a testé une précipitation à un pH plus élevé. Pour ce faire, l'acide phosphorique est neutralisé avec de l'ammoniaque pour atteindre une concentration inférieure entre 20 et 45% P_2O_5 , auquel est rajouté du soufre pour faire précipiter sous forme de sulfure de cadmium. Ce précipité est ensuite mélangé avec de l'ammoniaque et mis sous forme de granules pour former du fertilisant. Pour obtenir un bon rendement, le ratio N/P doit être entre 0.3 et 0.5. Ceci permet d'obtenir du fertilisant contenant moins de 40 mg Cd/kg P_2O_5 , pour une concentration initiale de plus de 150 mg Cd/kg P_2O_5 , ce qui correspond à environ 75% d'extraction du cadmium, mais avec 3 à 15 kg de NaHS par tonne de P_2O_5 , ce qui est moins que le ratio utilisé par Kouzbou et al. (Khoulood et al., 2021).

2.1.3 Procédé membranaire

Différents types de membranes permettent d'éliminer des métaux lourds de manière efficace, sans prendre beaucoup d'espace et sont simples d'utilisation. Dans une membrane, l'ajout d'un liquide organique non miscible entre deux phases liquides miscibles permet le déplacement de l'ion

d'intérêt de la solution initiale à la solution de réextraction. Il existe des membranes assistées par une extraction par solvant, des membranes à émulsion liquide et membranes à liquide supporté (Garmsiri et al., 2015; Parhi et al., 2009; Urtiaga et al., 2000).

Pour une membrane assistée par une extraction par solvant, le cadmium se lie avec l'extractant à l'interface du liquide aqueux et organique avec un équilibre entre le cadmium et le solvant. La limite de l'extraction est due à la membrane imprégnée de la phase organique (Urtiaga et al., 2000).

Les membranes à émulsion liquide, quant à elles, fonctionnent par une émulsion dans la phase membranaire pour purifier la solution impure et concentrer les impuretés. La taille de l'émulsion est importante à considérer pour avoir une émulsion stable tout en gardant une bonne surface de contact. Deux facteurs importants à considérer sont notamment la méthode d'émulsification et la méthode employée pour éliminer cette émulsification. La purification se produit tout d'abord par la formation d'une émulsion avec la phase membranaire et la phase interne. Ensuite, la solution (acide phosphorique) passe à travers la membrane, ce qui permet un échange entre les ions et les gouttelettes d'émulsion. Finalement, l'émulsion précipite et une désémulsification se produit par une coalescence ou une autre méthode (Ahmad, A. L. et al., 2011; Salazar et al., 1992).

Une membrane à émulsion liquide nécessite une petite quantité de solvant organique et permet une grande surface de contact, et de séparer de manière sélective. Il est nécessaire d'avoir un surfactant (ex. : Span 80), un extractant (ex. : Amberlite LA-2), un diluant organique (ex. : kérosène) et une solution d'extraction (ex. : NH_3) (Purkayastha et al., 2014). Une agitation plus rapide permet une meilleure extraction. La présence d'agents actifs diminue la vitesse de réaction (Urtiaga et al., 2000).

Les membranes à liquide supporté fonctionnent par une membrane hydrophobique polymérique qui soutient la membrane liquide par capillarité. Ceci crée un procédé très sélectif, qui ne nécessite pas beaucoup d'énergie. L'ion métallique est séparé de la solution d'acide ou de la solution aqueuse vers la solution d'extraction (Purkayastha et al., 2014). Ceci fait en sorte que l'efficacité dépend de la concentration en extractant dans la phase organique (Urtiaga et al., 2000).

L'extraction par émulsion liquide est meilleure que celle par liquide supporté et est moins chère que l'extraction par solvant (Ahmad, A. L. et al., 2011; Urtiaga et al., 2000).

Une membrane solide pour traiter l'acide phosphorique est la nanofiltration. Elle s'effectue par la perméabilité d'ions de la solution au travers de la membrane, ce qui permet de séparer les ions sans sélectivité. Cette méthode est simple à utiliser et efficace pour empêcher le passage d'ions tels que les cations métalliques (Purkayastha et al., 2014). Elle doit être appliquée à haute pression et avec une température plus élevée que la température ambiante pour réduire la viscosité de l'acide, pour permettre aux ions de passer les pores ($0.001\mu\text{m}$ à $0.01\mu\text{m}$) des membranes (Skidmore & Hutter, 1999). La nanofiltration permet de purifier de l'acide phosphorique à basse concentration, jusqu'à une concentration de 8 mol/L à une haute pression de 1000 psi (6.9×10^6 Pa). Les membranes ne nécessitent pas d'éléments chimiques et sont efficaces énergétiquement, mais ne sont pas stables et sélectives à haute température ou à faible pH. Ceci peut être utilisé comme une dernière étape de purification, car la purification se fait par la sélectivité de la membrane qui accepte uniquement les petites molécules neutres, d'où la nécessité de traiter l'acide phosphorique au préalable pour éliminer les sulfates, l'arsenic et le fluor. À une température de 60°C , pour de l'acide phosphorique 25 % P_2O_5 à un flux de 600 L/h et une pression de 30 bars, il y a un rejet de plus de 92% des ions métalliques tels que le cadmium, zinc, chrome et vanadium par nanofiltration (Khaless et al., 2022). Gonzalez a également testé la purification de l'acide phosphorique par la nanofiltration à haute pression (1000 psi) par une membrane à film mince pour obtenir un rejet de 99% des cations à une concentration d'acide phosphorique de 8M (42% P_2O_5) et un rejet de 96% à 500 psi (3.4×10^6 Pa) pour une concentration de 4M (25% P_2O_5). Pour obtenir un débit d'acide traité en nanofiltration, il est nécessaire d'opérer à une haute pression (González et al., 2002).

2.1.4 Co-cristallisation

La co-cristallisation est effectuée dans de l'acide phosphorique concentré à 50-54% P_2O_5 produit par la méthode dihydrate ou hémihydrate. Cet acide est chauffé à 75°C et combiné avec du phosphate de calcium et de l'acide sulfurique (96%), ce qui cause la cristallisation avec de l'anhydrite (CaSO_4). La quantité d'acide sulfurique a un grand impact sur l'étape de supersaturation de la cristallisation. Un excès de 2% en acide sulfurique engendre la nucléation des cristaux, qui diminuent pour un excès supérieur à 2% (El Moussaouiti et al., 1997). Le cadmium est incorporé à l'anhydrite pour former du sulfate de calcium anhydrique, où l'ion de cadmium vient remplacer l'ion de calcium (Samrane & Bouhaouss, 2019). Le cadmium précipite donc sous forme d'anhydrite et peut être retiré par filtration ou décantation avec le gypse dans lequel le cadmium se retrouve dans le réseau cristallin. La forme et la taille des cristaux influencent la vitesse de

filtration. D'ailleurs, le phosphogypse est difficile à filtrer à cause de la forme des cristaux (Zhu et al., 2016). Cependant, cette méthode produit une grande quantité de phosphogypse avec une plus basse concentration en P_2O_5 . L'acide est chauffé avec de la roche de phosphate (31 % P_2O_5) et de la boue de phosphogypse (35% de solide) lors de la co-cristallisation dans des conditions particulières pour obtenir la concentration en sulfate libre (6 % m/m) et de matière solide (6% m/m) désirée et la cinétique la plus rapide. En effet, la roche de phosphate permet d'ajuster la concentration en sulfate qui doit être en excès par rapport à la quantité d'ions de calcium pour favoriser la co-cristallisation avec l'anhydrite. Il est important de noter que ces conditions spécifiques permettent la substitution isomorphe des ions de calcium par des ions de cadmium dans la structure cristalline, pour que l'élimination de cadmium par co-cristallisation puisse être efficace. Avec les concentrations énoncées plus haut et en séparant le procédé en plusieurs étapes avec trois réacteurs semi-discontinu (co-cristallisation, élimination des sulfates libres, désaturation pour éliminer sulfate résiduel) au lieu d'un seul procédé discontinu, il est possible d'obtenir une extraction de 40% de plus du cadmium contenu dans l'acide phosphorique concentré (Samrane et al., 2018b; Witkamp, 1989).

2.1.5 Adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation et de purification des gaz ou liquide et des solides qui fonctionne grâce à des interactions entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Les adsorbants peuvent être régénérés pour être réutilisés (Sun et al., 2020). Plusieurs adsorbants permettent d'éliminer le cadmium et autres métaux lourds. La capacité d'adsorption dépend de la composition et de la concentration du produit adsorbé, de la composition de l'adsorbant et du pH de la solution (Li, F. et al., 2002). Cette adsorption étant de type chimique (chimisorption) fait en sorte que l'énergie de la liaison chimique entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant est plus forte que pour une adsorption physique (Aljamali et al., 2021). Une augmentation de l'acidité diminue l'adsorption des métaux lorsque l'adsorbant est du charbon activé. En effet, une baisse de la capacité d'adsorption est observée lorsque la concentration en acide est plus élevée, c'est-à-dire pour un pH plus faible, car il y a une plus grande concentration en ions H^+ qui sont adsorbés au lieu des ions métalliques (Cozmuta et al., 2012). Une modification ou une imprégnation de l'adsorbant permet d'améliorer l'efficacité d'adsorption des métaux lourds (Li, Y. et al., 2020; Wajima, 2017, 2020; Wang, Baoying et al., 2023). Par exemple, de la bentonite activée imprégnée d'alirazin (50 mg d'adsorbant) permet une adsorption de 66% du cadmium, 55% du nickel et 95%

du zinc à une concentration de 5 M H_3PO_4 en une heure pour une concentration initiale de 150 ppm, ce qui augmente à près de 95% d'adsorption de cadmium et de nickel pour 80 mg d'adsorbant (Cheira et al., 2020; Omri & Batis, 2013; Purkayastha et al., 2014; Sun et al., 2020). Une adsorption a également été effectuée sur de l'acide phosphorique (30 % P_2O_5) prétraité avec du charbon activé pour enlever les matières organiques à l'aide de la bentonite activée avec de l'acide sulfurique ce qui a permis une élimination de 70 % du cadmium, 85% du chrome (III) ainsi que 99% du zinc présent en solution à un pH de 1.25 et une température de 20 °C (Abdennebi et al., 2013; Mellah & Benachour, 2007).

Samrane et Bouhaouss ont également testés l'adsorption de Cd, Ni, Pb, Zn, Cr et As de l'acide phosphorique 25% P_2O_5 à l'aide de l'argile naturelle (montmorillonite, illite et attapulgite), de l'argile activée et du charbon activé imprégné de soufre à 80°C. Ils ont trouvé que le charbon activé ne permet pas d'adsorber les métaux. L'argile naturelle, quant à elle, permet une faible adsorption (20%) du chrome et de l'arsenic, (9%) du zinc et aucune adsorption du cadmium et nickel. Ceci est dû à la protonation de l'argile en milieu très acide et la faible mobilité des cations qui affectent la cinétique de réaction. Pour augmenter la capacité d'adsorption, l'argile est activée chimiquement à un pH de 1 à l'aide d'une solution de 5 M NaOH, pour obtenir une adsorption de l'arsenic et du zinc à 46% et 19% (Samrane & Bouhaouss, 2022). L'argile peut aussi être imprégnée pour augmenter la capacité d'adsorption (Jiang et al., 2023; Uddin, 2017; Zhang et al., 2021). Aussi, une argile modifiée (K10 montmorillonite imprégnée de EDTA) a été testée à 40 °C par Omri et Batis, pour obtenir une adsorption de 80% de la concentration en cadmium initiale (15 ppm) dans de l'acide phosphorique 52% P_2O_5 . À plus haute température (60 °C), l'adsorption du cadmium est plus faible (28%) (Omri & Batis, 2013).

2.1.6 Échange ionique

L'échange ionique est une technique utilisée par plusieurs industries pour éliminer les métaux lourds présents dans des solutions aqueuses ou dans d'autres solutions contenant des ions à l'aide d'un polymère solide ou d'un minéral échangeurs d'ions. L'échange d'ions est une sorption électrostatique où les liaisons entre les ions et les groupements fonctionnels sont des forces de Coulomb (Alka et al., 2021; Wang, X. et al., 2020). La cinétique rapide, l'efficacité d'élimination des métaux lourds et la grande capacité d'échange font en sorte que cette méthode est utilisée dans l'industrie de traitement des eaux (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Roshdy, 2021). L'échange

d'ions peut être minéral (zéolite, argile) dans le cas d'une adsorption ou synthétique (zéolite synthétique, résine). Cependant, les échangeurs d'ions minéraux ne sont pas stables en solution acide ou basique, d'où une préférence pour les échangeurs d'ions synthétiques tels que les résines (Korkisch, 2017). Il y a des échangeurs d'ions synthétiques inorganiques (zéolite, titanate et silico-titanate, hexacyanoferrate) et organiques (résine). Les échangeurs organiques sont moins dispendieux et moins sensibles au pH que les échangeurs d'ions inorganiques (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

Les résines synthétiques sont les échangeurs d'ions les plus utilisés, car ils permettent d'éliminer les métaux lourds présents dans des solutions aqueuses neutres ou acides comme l'acide phosphorique. Les résines peuvent être réutilisées pour de nombreux cycles d'adsorption et de désorption (Mabrouk, 2012). Étant donné qu'elles sont constituées de larges particules sphériques non solubles dans la solution, il est facile de les séparer de la solution à traiter une fois le procédé complété (Deng et al., 2020).

Dans les différents types de résines, les résines de chélation deviennent moins efficaces et plus lentes pour des concentrations acides plus élevées. Cependant, les résines échangeuses de cations fortement acides ont une meilleure efficacité que les résines de chélation. Une résine cationique va contenir des anions dans sa structure qui vont attirer les cations (Mabrouk, 2012). L'échange d'ions dépend notamment de l'équivalence d'échange et de la sélectivité de la résine d'un ion par rapport à un autre (Nachod et al., 1956). Cet échange se produit jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, où la faible concentration en ions métalliques rend plus difficile le contact avec un site d'adsorption de la résine (Mabrouk, 2012).

Lors du traitement d'un acide faible tel que l'acide phosphorique, une faible concentration (25-35% P_2O_5) permet une meilleure capacité d'adsorption, car une baisse de la capacité d'adsorption de la résine se produit à plus haute concentration due à la plus haute concentration en protons. En effet, la résine Dowex 50X (X8), une résine cationique sulfonique fortement acide permet d'éliminer près de 50 mg Cd/g de résine pour une concentration de 0.1 M H_3PO_4 , alors que pour une concentration de 3 M, il y a moins de 10 mg Cd/g (20% d'adsorption) de résine qui sont extraits (Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998). De plus, la résine Amberjet 1200 H (une résine cationique sulfonique fortement acide) permet d'éliminer 60% du cadmium à une concentration de 5 M H_3PO_4 , alors que cette capacité est supérieure (66%) pour une concentration de 4 M H_3PO_4 .

et un dosage de 3g/L et près de 82% pour un dosage de 5 g/L pour la même concentration en acide phosphorique (Roshdy, 2021).

Une résine de chélation (Amberlite XAD-16) parvient à éliminer un peu plus de 90% du cadmium présent dans une solution aqueuse contenant du cadmium et du plomb avec 100 mg de résine dans une solution aqueuse de 10 mL acidifiée avec du HCl pour atteindre un pH de 1 (Elbadawy et al., 2021).

Lorsqu'une résine est imprégnée, l'échange d'ions se fait par liaison covalente entre l'agent imprégné sur la résine et les ions de métal en solution (Deng et al., 2020). Pour améliorer la capacité d'adsorption et la cinétique de réaction, une imprégnation est souvent employée (Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998). Les résines macroporeuses et hydrophobes sont également propices à l'imprégnation par solvant organophosphoré (Hinojosa Reyes et al., 2001).

La contamination de l'acide phosphorique industriel (54% P_2O_5) réduit l'efficacité de l'échange ionique pour une résine imprégnée. Un prétraitement avec du $Na_2S_2O_4$ peut être nécessaire pour enlever la majorité des ions présents de fer et cuivre (ratio de 6 entre le $Na_2S_2O_4$ et les ions de fer), qui compétitionnent avec les ions de cadmium désirés, ce qui améliore la capacité d'adsorption de la résine Amberlite XAD-7 imprégnée de Cyanex 301 à cause du plus grand nombre de sites d'adsorption disponible pour le cadmium. Par exemple, sans prétraitement, il faut 10 heures pour arriver à une élimination de 95% du cadmium comparativement à 4 heures après un prétraitement pour obtenir le même résultat d'une solution d'acide phosphorique (3.2 M) (Hinojosa Reyes et al., 2001).

2.2 Choix de la méthode de traitement

Les concentrations d'acide phosphorique industriel sont d'entre 29 % et 54 % de P_2O_5 , mais celle-ci dépend des conditions opératoires et des réactions obtenues avec l'acide sulfurique. Le produit de la méthode humide contient des contaminants, mais à un coût plus bas que l'acide phosphorique produit par la méthode thermique. Les contaminants sont les métaux lourds tels que le cadmium, le chrome, le nickel, le zinc, l'arsenic et le vanadium (Hodge, 1994). Il existe diverses méthodes pour la démétallisation de l'acide phosphorique applicables à des concentrations faibles (25-35% P_2O_5). Les avantages et inconvénients de chacune des méthodes présentées précédemment sont résumés dans le Tableau 2.1.

Les procédés solides-liquides sont plus avantageux industriellement, notamment dus aux bonnes capacités de sorption et à l'insolubilité du solide dans la solution liquide à traiter qui facilite la séparation avec l'acide phosphorique (Elzoghby, 2021). Parmi les nombreuses méthodes qui existent, l'échange ionique, l'adsorption et les membranes sont les plus souvent étudiés pour être employés industriellement, notamment dans le traitement de l'eau, dans les procédés de traitement des batteries et la production de fertilisants (Purkayastha et al., 2014). Par exemple, étant donné que la résine peut être recyclée pour plusieurs cycles d'adsorption et de désorption, elle peut être utilisée plus longtemps que le charbon activé utilisé principalement dans les procédés d'adsorption (Deng et al., 2020). Dans cette étude, l'échange ionique est privilégié à cause de ces avantages et une modification de la masse de résine employée peut permettre d'obtenir une très bonne efficacité à faible coût et pour le pH retrouvé en industrie dans la production d'acide phosphorique par la méthode humide.

Tableau 2.1 Résumé des méthodes de traitement de l'acide phosphorique

Méthode	H ₃ PO ₄ (%P ₂ O ₅)	Réactif	Extraction métaux	Commentaires	Référence
Extraction par solvant	25%	0.02 M D2EHDTPA dans du dodécane	Cd 96%	+ Procédé facile et rapide à opérer - Long Dommageable pour l'environnement à cause des produits formés Dispendieux à opérer	(Bahsaine et al., 2022; Touati et al., 2009)
Précipitation chimique	25 %	Na ₂ S pour un ratio S/Cd=30	Cd 75%	+Équipements simples +Réaction rapide +Sélectivité de l'élimination des métaux -Grande quantité de sulfure de cadmium nécessaire -Faible concentration en ion métallique éliminée à haute concentration -Production de boues	(Bahsaine et al., 2022; Kouzbou et al., 2022)
Membrane	30% 25%	Cyanex 302 dans du kérosène avec du HCl 4 M dans la membrane Nanofiltration (3.4*10 ⁶ Pascal)	Cd 80% V,Zn,Cd 96%	+Facile à opérer +Haute sélectivité de séparation -Dispendieux à opérer -Durée possible d'utilisation des membranes faible	(Bahsaine et al., 2022; González et al., 2002; Urriaga et al., 2000)
Co- cristallisation	50-54 %	H ₂ SO ₄ Roche de phosphate Boue de phosphogypse	Cd 40%	+Cinétique rapide +Efficace pour éliminer le cadmium -Nécessite des conditions particulières -Produit beaucoup de phosphogypse avec une faible concentration en P ₂ O ₅ -Coût initial élevé	(Samrane et al., 2018a)
Adsorption	29 % 30%	Bentonite activée imprégnée d'alirazin Bentonite active par H ₂ SO ₄	Cd 65 % Zn 99% Cd 70% Cr(III) 85%	+Peu dispendieux +Efficace pour plusieurs métaux +Peut être utilisé pour différents pH -Régénération dispendieuse	(Bahsaine et al., 2022; Cheira et al., 2020; Mellah & Benachour, 2007)

Méthode	H ₃ PO ₄ (%P ₂ O ₅)	Réactif	Extraction métaux	Commentaires	Référence
		+traitement charbon actif		-Adsorbant peu cher ont une faible capacité d'adsorption	
Échange ionique	30% 13%	Amberjet 1200 H (3g/L) Marathon C (5g/L)	Cd 60 % Zn 96% Cd 84%	+Grande capacité de régénération, +procédé rapide et efficace, +grande sélectivité pour certains métaux -Coût initial et de maintenance élevés -il faut faire de la régénération	(Bahsaine et al., 2022; Roshdy, 2021; Taha, 2021b)

2.3 Résine

2.3.1 Choix du type de résine

Comparées aux échangeurs d'ions inorganiques, les résines (organiques) sont plus stables chimiquement, mais moins stables thermiquement. Ils ont une plus grande capacité d'échange comparativement aux échangeurs inorganiques et ils peuvent être régénérés de manière efficace. En revanche, les échangeurs d'ions inorganiques peuvent avoir un coût plus bas, à l'exception des zéolites (Gebrewold, 2017; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

Parmi les échangeurs d'ions organiques, les résines synthétiques organiques et le styrène de base synthétique organique ont les capacités d'échange les plus élevées. Une grande versatilité, une grande capacité d'adsorption, une faible sensibilité au pH et un bas prix comparativement aux échangeurs d'ions inorganiques font en sorte que les échangeurs d'ions utilisés les plus fréquemment sont les résines synthétiques organiques (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Celles-ci sont constituées d'un polymère auquel est rajouté un groupement fonctionnel ionique formé d'un acide, une base ou un agent chélatant. Les résines échangeuses de cations ont des groupements fonctionnels qui une fois ionisés deviennent des anions et donc échangent des ions positifs (cations), alors que les résines avec des groupements cationiques échangent des anions (Trémillon, 1965).

D'ailleurs, les résines cationiques fortement acides ont une capacité d'échange plus élevée que les autres résines (anionique et cationique faiblement acide) (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Cette différence dans la capacité d'échange s'explique notamment par la porosité, donc plus la porosité est faible, plus la capacité d'échange est grande. D'ailleurs, les résines sont souvent produites à partir d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène. Le pourcentage de divinylbenzène retrouvé dans la matrice de départ de la résine représente le degré de réticulation (crosslinking). Ce dernier affecte la dureté de la résine et le gonflement de la résine. Une résine avec un haut pourcentage de divinylbenzène permet une plus faible capacité d'échange et permet une meilleure résistance à la dégradation mécanique, ce qui n'est pas le cas de celle à base de styrène qui peut facilement être dégradée (Dragan et al., 2006; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Un faible degré favorise la diffusion au sein de la résine à cause de la forte porosité, ce qui permet une meilleure efficacité pour les ions avec une haute masse molaire. L'efficacité de la régénération est également meilleure pour une résine avec un faible degré de réticulation. Un haut degré donnera une résine plus dure,

et avec un faible gonflement. La capacité d'échange de la résine augmente également avec un plus haut degré de réticulation (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; LeVan & Carta, 2019).

De plus, une résine avec une structure macroporeuse (taille des pores supérieure à 50 nm) a une plus petite surface d'échange et capacité d'échange qu'une résine microporeuse (taille des pores inférieure à 2 nm). Par contre, une résine macroporeuse a une vitesse de réaction plus élevée (Bhandari et al., 2016).

Le choix du type de résine (cationique fortement ou faiblement acide, anionique fortement ou faiblement basique, chélation) permet une certaine adsorption. Il est donc important de bien choisir le type de résine parmi les quatre. Premièrement, les résines cationiques fortement acides, contenant les groupements fonctionnels SO_3H , sont produites par la condensation de phénolsulfonique. Ceci fait en sorte que ce type de résine contient les groupements fortement (SO_3H) et faiblement (OH) acides. Ces résines acides se comportent comme des acides forts et peuvent être utilisées, peu importe le pH, mais avec un impact sur la capacité d'adsorption pour un pH plus faible (Fernández et al., 2005; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Les groupements sulfoniques présentent une meilleure sélectivité pour les métaux lourds que les autres types de résine (Dupont, 2019a, 2019b; Kołodzyńska et al., 2019).

Les résines cationiques fortement acides sont utilisées pour l'élimination de métaux lourds présents en solution, alors que les résines cationiques faiblement acides ont moins d'utilisation possible pour les métaux lourds. D'ailleurs, ce dernier type de résine a une grande affinité pour les cations divalents (Vergili et al., 2017).

Ensuite, les résines produites par un copolymère d'acrylique ou d'acide méthacrylique avec du divinylbenzène forment des résines faiblement acides, avec un groupement fonctionnel COOH qui sont efficace pour adsorber des ions tels que le Ca^{2+} en solution basique. D'ailleurs, ces résines se comportent comme des acides organiques faibles et ont une affinité pour les ions d'hydrogène (Fernández et al., 2005; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

Deuxièmement, les résines anioniques fortement basiques et faiblement basiques ont respectivement les groupements fonctionnels $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ou $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ et $-\text{NH}_3^+$ ou $\text{R}_1\text{-NH}_2^+\text{-R}_2$ (Fernández et al., 2005; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Ce type de résine ne permet pas d'échanger les cations métalliques présents dans l'acide phosphorique.

Dernièrement, les résines de chélation ont des groupements fonctionnels de type carboxylate, aminophosphonate ou iminodiacétate (Fernández et al., 2005; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). La cinétique de réaction est plus lente pour une résine de chélation comparativement à une résine fortement acide (Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998). Cependant, une baisse de la capacité d'adsorption des ions divalents tels que le cadmium dans l'acide phosphorique est observée pour une plus grande acidité pour des résines de chélation et pour des résines fortement acides. Ceci n'est pas le cas d'ions de métaux lourds avec un état d'oxydation plus élevé tels que le titane(IV), le molybdène (VI) et l'uranium (VI) (Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998).

À cause des nombreuses raisons mentionnées ci-dessus, une résine cationique fortement acide avec une structure macroporeuse et des groupements sulfoniques est sélectionnée.

2.3.2 Affinité/Sélectivité d'une résine cationique dans l'acide phosphorique

Pour une solution aqueuse diluée, l'affinité de la résine augmente avec la charge de l'ion, alors que pour une solution concentrée, la résine a une meilleure affinité pour un ion avec une plus petite charge (Trémillon, 1965). Pour une même valence, l'affinité de la résine augmente avec la masse atomique (Nachod et al., 1956). Pour une concentration d'acide phosphorique 29% P_2O_5 , les résines cationiques ont donc une meilleure affinité pour les ions avec un état d'oxydation plus élevé (Trémillon, 1965). Cependant, si les ions métalliques forment des complexes avec les ions présents en solution, ils ne sont plus disponibles pour l'échange ionique avec le groupement fonctionnel de la résine (Burton et al., 2003; Jensen et al., 1998). Par exemple, la résine a une sélectivité pour les ions divalents dans l'acide phosphorique, car ceux-ci ne forment pas de complexe stable en solution. En revanche, le chrome (III) forme du $(CrHPO_4)^+$ en solution d'acide phosphorique, ce qui peut limiter la capacité d'adsorption de la résine (Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998). Le vanadium peut également former des complexes dans l'acide phosphorique, tel que le $VOHPO_4$ ($HVO(HPO_4)_2^-$ ou $(VO(HPO_4)_2)^{2-}$) (Salmon, 1966).

2.3.3 Effet de la masse de résine

Le pourcentage d'adsorption d'ions de métal et la capacité d'adsorption augmentent avec la masse de résine, car ceci augmente le nombre de sites d'adsorption disponibles et la surface de contact entre les ions métalliques et la résine (Ahmad, T. et al., 2014; Alyüz & Veli, 2009). Il y a une limite à la capacité totale d'adsorption, car certains sites d'adsorption ne sont pas utilisés (Fil et al., 2012).

Le même phénomène se produit lorsque la masse de résine est faible, car la faible concentration initiale en métaux (ppm) et la haute concentration en ions H^+ rendent le transfert d'ions de la solution au site d'adsorption, une fois que l'équilibre est atteint (Guo et al., 2013; Mabrouk, 2012).

2.3.4 Effet de la température

À plus haute température, une baisse de viscosité peut accélérer la diffusion de l'adsorbat au sein des pores de la résine et même briser certains liens intramoléculaires, ce qui crée des sites d'adsorptions. Si la cinétique est plus rapide à plus haute température, l'adsorption peut être qualifiée d'endothermique (Din et al., 2019). L'adsorption du chrome (III) par la résine augmente lorsque la température augmente (Ahmad, T. et al., 2014).

2.4 Effet de la diffusion

Le phénomène d'adsorption implique trois étapes. La diffusion externe, la diffusion interne et la réaction d'adsorption. En premier, la diffusion externe consiste en un transfert de masse de l'ion du métal lourd de la solution d'acide phosphorique jusqu'à la surface de l'adsorbant, soit la particule de résine. Ensuite, le transfert de masse au sein de la particule de résine est la diffusion interne jusqu'au site interne de la particule. La dernière étape est la réaction d'adsorption (échange ionique) à la surface d'un site de réaction (Ho & McKay, 1998). L'échange ionique se produit sur les groupements fonctionnels de la résine à la surface de l'adsorbant, soit le groupement d'acide sulfonique (Dutta et al., 2021). L'échange ionique est une étape rapide, qui ne régit pas la cinétique. Pour savoir quelle étape du transfert de masse limite la cinétique de l'échange ionique, il est possible d'utiliser le modèle cinétique Weber and Morris (Boparai et al., 2011). Si la diffusion externe est une étape limitante de la cinétique, une augmentation de la vitesse d'agitation permet un meilleur contact entre les ions de métal et les sites d'adsorption de la résine, ce qui va améliorer l'échange ionique en réduisant l'effet de diffusion externe (Amin et al., 2015). Une augmentation de la vitesse d'agitation réduit le film stagnant autour de la particule de résine, ce qui permet de négliger la résistance au transfert de masse au sein de la solution d'acide phosphorique (diffusion externe) (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

2.5 Cinétique de réaction

Il existe divers modèles cinétiques pour modéliser l'adsorption à l'aide de résines échangeuses d'ions tel que présenté dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Équations des modèles cinétiques

Modèle	Équation	Réf.
Pseudo-premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$ $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.2)$	(Vergili et al., 2017) (Alyüz & Veli, 2009)
Pseudo-second ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$ $h = k_2 q_e^2 \quad (2.5)$	(Vergili et al., 2017) (Boparai et al., 2011)
Weber and Morris	$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_{id} \quad (2.6)$	(Boparai et al., 2011)
Capacité d'adsorption à l'équilibre	$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (2.7)$	(Alyüz & Veli, 2009)

2.5.1 Pseudo-premier ordre

Ce modèle est basé sur la vitesse de sorption du solide dans un système solide-liquide. Il est basé sur l'hypothèse qu'un ion de métal est adsorbé sur un site à la surface de l'adsorbant (Boparai et al., 2011). Ceci se remarque dans l'équation non linéarisée du modèle de Lagergren, qui indique que la vitesse d'occupation des sites d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites non occupés de la résine (Vergili et al., 2017).

Ce modèle est applicable uniquement au début lorsque l'adsorption est rapide, car ensuite la diffusion au sein des pores devient non linéaire et un modèle pseudo-second ordre devient applicable (Nekouei et al., 2019). Ceci représente principalement les premières 20 à 30 minutes de réaction (Ho & McKay, 1998).

2.5.2 Pseudo-second ordre

Ce modèle, appliqué pour des solutions liquides, suppose qu'un ion métallique est adsorbé sur deux sites à la surface de l'adsorbant (Boparai et al., 2011). En effet, la vitesse d'occupation des sites

d'adsorption de la résine est proportionnelle au carré du nombre de sites non occupés (Vergili et al., 2017). Il est basé sur la capacité de sorption de la phase solide (Taha, 2021b). À partir de la constante de vitesse k_2 , il est possible de calculer la constante de vitesse initiale d'adsorption h (Boparai et al., 2011). Celle-ci est plus élevée pour une solution avec une concentration initiale plus élevée (Nekouei et al., 2019).

L'énergie d'activation nécessaire à l'adsorption se calcule par l'équation d'Arrhenius (éq. 2.8).

$$\ln k_2 = \ln k - \frac{E_a}{RT} \quad (2.8)$$

Où l'énergie d'activation (E_a) signifie l'énergie minimale que les réactifs doivent avoir pour que la réaction puisse se produire. Elle se calcule à partir du paramètre cinétique k_2 et permet de donner un paramètre k indépendant de la température (Boparai et al., 2011; Xiong & Yao, 2009).

2.5.3 Weber and Morris

Ce modèle cinétique, également nommé le modèle de diffusion intraparticulaire, permet de déterminer le mécanisme de diffusion interne lors de l'adsorption en supposant trois étapes lors de l'adsorption : la diffusion dans la solution, la diffusion à la surface et la diffusion dans la particule. Les deux dernières étapes peuvent se produire en même temps (Roshdy, 2021; Taha, 2021b). Si le modèle présente une relation multilinéaire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui régit la diffusion (Elzoghby, 2021). Il peut y avoir deux étapes ou plus qui régissent la diffusion. La diffusion intraparticulaire se produit lorsque le graphique de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une fonction linéaire. L'ordonnée à l'origine C_{id} dépend de l'effet de la couche limite de la résine (Nekouei et al., 2019). Pour deux portions linéaires avec des pentes différentes, il est possible de supposer que la première partie représente la diffusion macropore et la seconde partie, la diffusion micropore. La première droite est plus rapide, vu que l'adsorption se produit sur les sites facilement accessibles à la surface de la résine, alors que la seconde droite indique une réaction plus lente, à cause du temps de diffusion au sein des pores de la résine, soit la diffusion intraparticulaire. Plus C_{id} est élevé, plus l'effet de la couche limite est grand lors de la diffusion (Din et al., 2019; Roshdy, 2021).

2.6 Isotherme d'adsorption

Une isotherme permet de définir pour une température choisie, la capacité d'adsorption maximale de la résine, c'est-à-dire la saturation, qui dépend de la température. Pour la caractériser, trois modèles appropriés ont été choisis, Langmuir, Freundlich et Temkin (Tableau 2.3). Outre le modèle isotherme linéaire, la plupart des modèles isothermes peuvent être représentés par Langmuir ou Freundlich selon les conditions (Chen, T. et al., 2021).

Tableau 2.3 Équation des modèles isothermes

Modèle	Équation	Réf.
Langmuir	$q_e = \frac{q_{mL}k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ (2.9)	(Nnaji et al., 2021)
	$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$ (2.10)	(Elzoghby, 2021)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$ (2.11)	(Taha, 2021b)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$ (2.12)	(Taha, 2021b)

2.6.1 Langmuir

Le modèle isotherme de Langmuir représente la distribution à l'équilibre des ions de métal entre la phase liquide et la phase solide (Nnaji et al., 2021). L'énergie d'adsorption est uniforme pour chaque site sur toute la surface et l'adsorption maximale dépend du niveau de saturation de la monocouche (Alyüz & Veli, 2009; Sun et al., 2020). La monocouche est formée, car chaque site peut uniquement adsorber une seule molécule (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Lorsque le dosage est bas et que la concentration d'ions en solution est faible, la force nécessaire au transfert des ions de la solution à la résine n'est pas suffisante, ce qui diminue la capacité d'adsorption maximale (Deng et al., 2020).

La constante de Langmuir représente l'énergie d'adsorption et l'affinité de la résine pour les ions métalliques. Ce modèle suppose que la sorption est réalisée sur une surface homogène sans

interaction entre les molécules adsorbées (Taha, 2021b). En effet, la constante de Langmuir dépend de la température par la relation de Van't Hoff (Eq. 2.13) (Sun et al., 2020).

$$k_L = k_{L_0} * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.13)$$

Le facteur de séparation R_L (Eq.11) permet de déterminer si l'adsorption est favorable (Elzoghby, 2021). L'adsorption est irréversible si R_L est nul, favorable pour R_L entre 0 et 1, non favorable pour R_L supérieur à 1 et l'isotherme est linéaire pour $R_L=1$ (Kołodzyńska et al., 2019).

2.6.2 Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé pour décrire la sorption sur une surface hétérogène, où les sites d'adsorption sont répartis de manière exponentielle en fonction de la chaleur de sorption (Taha, 2021b). L'isotherme d'adsorption suppose une possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées (Nnaji et al., 2021). Le paramètre K_F représente la capacité d'adsorption et est utilisé pour mesurer l'efficacité de l'adsorption, alors que $1/n_F$ représente l'hétérogénéité des sites de l'adsorbat. La variable n_F , quant à elle, représente l'intensité d'adsorption; plus sa valeur est grande, plus l'adsorption est favorable (n_F supérieur à 1) (Alyüz & Veli, 2009). D'ailleurs, une valeur de n_F entre 2 et 10 indique une adsorption favorable, alors qu'un n_F entre 1 et 2 représente une adsorption difficile et en dessous de 1, les paramètres nécessaires à l'adsorption ne sont pas présents (Chen, Z. et al., 2014; Vadivelan & Kumar, 2005). Pour un n_F égal à 1, on trouve un modèle d'adsorption isotherme linéaire, ce qui correspond à un facteur de séparation de Langmuir de 1 (Chen, T. et al., 2021). Dans ce cas, Langmuir et Freundlich sont équivalents.

2.6.3 Temkin

Le modèle de Temkin est basé sur l'isotherme de Langmuir. Le modèle de Temkin considère l'impact de l'interaction entre la résine et les ions métalliques lors de l'adsorption. Ceci est réalisé en supposant que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dépend de la surface de la résine couverte par des ions métalliques (Taha, 2021b). Ce modèle néglige également les valeurs extrêmes de concentration pour obtenir une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption selon la surface pour une température donnée (Nnaji et al., 2021). Le paramètre b_T représente la chaleur d'adsorption (Taha, 2021b).

2.7 Désorption

La désorption permet de réutiliser la résine pour une nouvelle adsorption et ce à nombreuses reprises. Celle-ci se produit lorsque les liens à la surface de la résine sont brisés et que l'ion de métal se retrouve en solution par le processus inverse de l'adsorption, c'est-à-dire une diffusion au sein de la résine et ensuite au sein de la solution d'acide (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Les résines cationiques sont généralement désorbées avec du HCl, du H₂SO₄ ou du NaCl (Rohm and Haas Company, 2008). Les ions adsorbés préalablement sont désorbés par l'acide fort et remplacés par des ions d'hydrogène. Un lavage à l'eau de la résine est effectué après la désorption, pour éliminer toute trace de l'agent de désorption (Agence Française de sécurité sanitaire des aliments, 2009).

L'efficacité de la désorption est représentée par l'équation 2.14 et l'efficacité de la régénération est représentée par 2.15

$$D = \frac{\text{Masse d'ions désorbés par la résine dans la solution (mg)}}{\text{Masse d'ions adsorbés par la résine (mg)}} \quad (2.14)$$

$$ER(\%) = \frac{Q_r}{Q_0} * 100 \quad (2.15)$$

La régénération est une nouvelle étape d'adsorption qui suit la désorption. Une baisse de la capacité d'adsorption se produit au cours des cycles d'adsorption/désorption, car la résine perd des groupements fonctionnels qui n'ont pas été désorbés et une partie peut être endommagée lors de l'agitation et du lavage. Deng et al. ont testé l'efficacité de désorption d'une résine ayant adsorbé du cuivre pour 5 cycles d'adsorption/désorption et ont observé que la capacité d'adsorption diminue entre la première utilisation et la seconde, mais qu'ensuite la capacité d'adsorption de la résine a diminué très légèrement pour les 4 prochains cycles qui ont été testés (Deng et al., 2020). Ils ont également remarqué que l'efficacité de la régénération est restée autour de 100%, ce qui signifie que la résine pouvait encore être utilisée pour de nombreux cycles (Deng et al., 2020).

2.8 Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques permettent de caractériser l'adsorption (Kołodnyńska et al., 2019). L'énergie libre de Gibbs (Éq. 2.17) permet de déterminer si une réaction est spontanée. En effet, une réaction est favorable et spontanée si le ΔG° est inférieur à 0 (Kołodnyńska et al., 2019).

Ceci se calcule à partir de l'équation 2.16 à l'équilibre (Chen, T. et al., 2021). De plus, le type de liaison entre la résine et les ions métalliques peut également être déduit à partir du ΔG° . L'énergie libre de Gibbs pour la physisorption est entre -20 et 0 kJ/mol. Une réaction de chimisorption, qui se produit pour une variation d'enthalpie entre 40 et 120 kJ/mol, nécessite une grande énergie d'activation, donc supérieure à 40 kJ/mol. L'énergie libre de Gibbs se retrouve généralement entre -80 et -400 kJ/mol (Boparai et al., 2011; Kołodyńska et al., 2019; Simonescu et al., 2020). L'énergie libre de Gibbs peut être calculée à partir de la valeur d'enthalpie et d'entropie.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.16)$$

Ensuite, à partir de l'équation de Van't Hoff et de l'équation 2.16 et 2.17, en supposant un intervalle de température limité, il est possible de trouver l'équation 2.18 (Stavrinou et al., 2020) en supposant un coefficient d'activité égal à 1 (Salvestrini et al., 2014).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.17)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.18)$$

Pour calculer la constante d'équilibre K_c dans une réaction d'adsorption, il y a deux manières de procéder. La première méthode consiste à utiliser le coefficient de distribution (Eq. 2.19). Cette méthode est utilisée lorsque la réaction correspond au modèle de partitions, c'est-à-dire que l'adsorption correspond à la distribution de l'adsorbat entre le solide (q_e) et le liquide (C_e) de manière linéaire (Salvestrini et al., 2014).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.19)$$

La seconde méthode consiste à utiliser la constante obtenue à l'aide des équations isothermes, notamment Langmuir. Ces équations permettent de mettre en relation la quantité d'ions adsorbés et la concentration à l'équilibre (Chen, T. et al., 2021; Milonjić, 2007).

$$K_c = K_d * \frac{\text{Concentration du liquide à l'état standard } (C^\circ)}{\text{Concentration du solide à l'état standard } (q^\circ)} \quad (2.20)$$

Pour la constante de Langmuir, il faut utiliser l'équation 2.21 (Zhou & Zhou, 2014).

$$K_c = K_L * \text{masse molaire de l'adsorbat} * \text{concentration solution à l'état standard} \quad (2.21)$$

Une variation d'enthalpie (éq. 2.18) négative indique un processus exothermique, alors qu'une variation d'enthalpie positive montre plutôt la présence d'un processus endothermique. Pour une variation d'enthalpie entre 5 et 40 kJ/mol, il y a une réaction d'adsorption physique qui se produit et qui est réversible et l'équilibre est atteint rapidement (Boparai et al., 2011; Kołodyńska et al., 2019; Simonescu et al., 2020). Pour ce qui concerne l'entropie (Eq. 18), une valeur positive indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface entre le solide et la solution, une affinité du sorbant envers l'adsorbat et des conditions favorables à l'adsorption. Une valeur négative démontre une moins bonne adsorption à cause d'une interface solide-liquide moins active (Boparai et al., 2011; Ghosal & Gupta, 2017; Xiong & Yao, 2009).

CHAPITRE 3 OBJECTIFS

L'objectif principal de cette étude est de caractériser et modéliser la démétallisation (Cd, Zn, Ni, Cr, V et As) de l'acide phosphorique 29% P_2O_5 par la résine échangeuses d'ions Amberlite IRC200 Na.

Pour atteindre l'objectif principal, les sous-objectifs sont séparés en deux parties.

1. Caractériser l'adsorption en laboratoire en mode discontinu
 - a. Déterminer les paramètres cinétiques dans l'acide dopé d'un ou des six métaux étudiés et les paramètres de l'isotherme d'adsorption pour chaque métal de manière individuelle. (CHAPITRE 5)
 - b. Valider la réutilisation de la résine en vérifiant l'acide le plus approprié pour la désorption entre l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. (CHAPITRE 5)
 - c. Valider le choix de la résine Amberlite IRC200 Na par une comparaison avec des résines industrielles (cationique et anionique) (CHAPITRE 6)
2. Modéliser l'adsorption en procédé continu à l'aide des résultats obtenus en mode discontinu (CHAPITRE 5 et CHAPITRE 7)

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE

4.1 Choix de la résine Amberlite IRC200 Na

La résine Amberlite IRC200 Na est une résine cationique fortement acide. Cette résine, ayant une matrice en styrène-divinylbenzene, comporte une structure macroporeuse stable à cause du taux élevé de pontage, ce qui représente le pourcentage de divinylbenzène. Elle est également constituée de groupements sulfoniques, impliquant une meilleure affinité envers les métaux lourds en milieu acide que les résines de chélation (Trémillon, 1965). Ce type de résine adsorbe les ions positifs, mais la sélectivité de l'adsorption augmente avec le nombre d'ions de valence et avec le rayon atomique hydraté (Mitsubishi Chemical Corporation). Ceci est applicable dans le cas où le métal ne forme pas des complexes avec les anions en solution. Par exemple, en présence d'ions Cl^- comme dans de l'acide chlorhydrique, le cadmium forme des complexes tels que CdCl_2 et CdCl_3^- . Le zinc peut également former le complexe ZnSO_4 dans l'acide sulfurique, mais ce complexe est moins stable que les complexes formés par le cadmium avec les ions chlorés, car la constante de formation est moins élevée. Lorsqu'un complexe stable est formé, l'ion métallique n'est plus disponible pour l'échange ionique par la résine et reste donc en solution (Fernández et al., 2005).

La résine Amberlite IRC200 Na a d'ailleurs déjà été testée pour éliminer les métaux rares en solution acide (HNO_3 et HCl) et une adsorption de 100 % du Nd (II), Ce (III) et La (III) a été observée. Cette résine est donc recommandée pour la déminéralisation, l'adoucissement de solutions, les solutions avec un grand potentiel d'oxydation et pour les systèmes à haute température (Kołodziejńska et al., 2019).

4.2 Conditionnement de la résine

Pour que la résine sèche soit prête à être utilisée et qu'elle adsorbe plus efficacement, elle doit être conditionnée. Le conditionnement a été fait avec un ratio de 1g de résine/ 10 mL d'eau distillée ou d'acide sulfurique 8% (m./m.). La résine est d'abord lavée, puis conditionnée et enfin rincée de nouveau.

À la fin du processus de conditionnement, il est important de faire deux rinçages à l'eau distillée, pour enlever les traces de soufre de la résine conditionnée. En effet, avec un seul rinçage, il y a présence de soufre dans les échantillons prélevés lors du processus d'adsorption. Ce qui signifie que du soufre est relâché lors de l'adsorption.

CHAPITRE 5 ARTICLE 1 : HEAVY METAL ADSORPTION FROM PHOSPHORIC ACID 29% P₂O₅ WITH AMBERLITE IRC200 Na RESIN

Lana Masri ^a, Adrián Carrillo García ^a, Luc Charbonneau ^b, Jamal Chaouki ^{a*}

^a Polytechnique Montreal, 2500 Chem. de Polytechnique, Montréal, Québec H3T 1J4, Canada

^b University of Helsinki, Department of Chemistry, University of Helsinki, P.O. Box 55 (A. I. Virtasen aukio 1), 00014 Helsinki, Finland

* Corresponding author at: C.P. 6079, Succ. Centre-ville, Montreal, Québec H3C 3A7, Canada.
E-mail address: jamal.chaouki@polymtl.ca (J. Chaouki)

(Submitted to Separation Science and Technology on May 11, 2023)

ABSTRACT

Phosphoric acid plays a major role in our day-to-day life since it is used among other applications to produce fertilizers. Nevertheless, its production from phosphate rock often involves the presence of heavy metals. This study investigates the adsorption of cadmium, zinc, nickel, chromium, arsenic, and vanadium from phosphoric acid on a strongly acidic cation exchange resin, Amberlite IRC200 Na. Amberlite IRC200 Na is an easily regenerated resin with a high selectivity towards divalent cations (Cd, Zn, and Ni) removing 94 % of them, while the formation of anionic or neutral complexes with phosphoric acid hinders the adsorption of Cr (70%), As and V (below 20%) on the resin. To model the resin adsorption in a continuous flow, the kinetics and isotherm have been studied. The fast adsorption of metals follows a pseudo-second order kinetic, where the rate is equivalent to the square of the number of remaining adsorption sites. The adsorption isotherm follows a Langmuir equilibrium model, which indicates that the ion exchange can be approximated to a homogeneous adsorption. The kinetic and isotherm results show that the resin is not selective between divalent ions.

Keywords: ion exchange, kinetics, isotherm, acid media, heavy metals

5.1 Introduction

The current rate at which the global population is increasing creates higher food demand, thus increasing the demand for fertilizer. Most fertilizers contain phosphate and are produced from phosphoric acid, which itself is produced from phosphate rock (Groupe OCP, 2021). In fact, overall, 84 to 90% of phosphoric acid is intended for the production of fertilizer (Kouzbou et al., 2019). The phosphate rock used for phosphoric acid production contains heavy metals, e.g., cadmium, chromium, nickel or zinc, that are then found in the acid and the fertilizer. Among the heavy metals, cadmium may be related to health issues (Godt et al., 2006) and is subject to several regulations, e.g., limited to 20 mg/kg P_2O_5 in the European Union (Ulrich, 2019).

Currently, several technologies exist to remove heavy metals in the phosphate industry and, more specifically, from phosphoric acid, e.g., chemical precipitation, membrane processes, or ion exchange. Their application is, however, limited to lower acid concentrations, i.e., 29 % P_2O_5 , as they lose efficiency when applied on highly acidic solutions (Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998). For instance, the chemical precipitation, performed with organic (e.g., dithiophosphate) or sulfide (e.g., Na_2S) reagents, requires high amounts of reagent in acid media (Bessiere et al., 1986; Ennaassia et al., 2002; Kouzbou et al., 2022). In fact, the dithiophosphate, an expensive organic solvent, precipitates arsenic and cadmium from 30% P_2O_5 phosphoric acid by forming an insoluble organic complex (Bessiere et al., 1986; Khouloud et al., 2021). For the cadmium sulfide precipitation, Ennaassia et al. required an excess of sodium sulfide, i.e., a molar ratio of Na_2S/Cd above 15 to remove 80% of Cd from a 30% P_2O_5 phosphoric acid solution (Ennaassia et al., 2002). A pre-neutralization with hydroxides may solve the acidity drawback as it reduces the reagent consumption and H_2S emissions but it will only demetallize the fertilizer (Khouloud et al., 2021; Kouzbou et al., 2022). In the case of the membrane separation, the membranes' chemical resistance may be improved by a coating pre-treatment, but despite its high efficiency (above 90%), this technology is not selective compared to chemical processes (Elzoghby, 2021; Khaless et al., 2022; Kouzbou et al., 2019; Purkayastha et al., 2014).

Ion exchange resins, consisting of an exchange between the metal ion and the active site, e.g., H^+ , of the resin, are more resistant to acid media, selective, easily regenerated and can be reused multiple times (Boparai et al., 2011; Elzoghby, 2021; Ho & McKay, 1998). Overall, heavy metals in acid, e.g., phosphoric acid, are in cationic form, so the use of a cationic exchange resin is

recommended (Alyüz & Veli, 2009; Mabrouk, 2012; Trémillon, 1965). There are two cationic resins, weak and strong, and this study focuses on strong acid cation exchange resins characterized by a SO_3H functional group. The sulfonic groups, in acid media, have a greater selectivity toward heavy metals than the functional groups found on other types of resins (Dupont, 2019b; Fernández et al., 2005; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Kołodzyńska et al., 2019). In fact, a strongly acidic cation exchange resin with a sulfonic group (Marathon C) allowed for the removal of 84% of cadmium with 5g/L of phosphoric acid 2M (Taha, 2021b).

Like other techniques, the high acidity of the solution affects the resin efficiency to adsorb heavy metals due to the high proton concentration. Indeed, several investigations have proven the resin to be efficient for phosphoric acid concentrations below 32% P_2O_5 (Elzoghby, 2021; Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998; Kouzbou et al., 2019; Roshdy, 2021). Roshdy showed that U (84%), Cd (67%) and Fe (74%) adsorption from 24% P_2O_5 phosphoric acid, with Amberjet 1200 H, a commercial sulfonic cationic resin, decreased to 28%, 31% and 18% respectively with a higher acid concentration, i.e., 8 M (41% P_2O_5) (Roshdy, 2021). In addition, Roshdy proved that the Amberjet 1200 H resin had the same efficiency when working with synthetic or crude phosphoric acid with a 26% P_2O_5 concentration (Roshdy, 2021). Impregnating the resin with an organophosphorus solvent can improve the resin's efficiency at higher acid concentration, since with solvents, such as Cyanex-302, heavy metals, e.g., cadmium, form a complex (Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998). Hinojosa Reyes et al. proved that the Amberlite XAD-2 resin impregnated with Cyanex-301 was more efficient in adsorbing cadmium than only the resin in a 25-55% P_2O_5 phosphoric acid (Hinojosa Reyes et al., 2001). However, the resin must follow an impregnation method before its use.

This study focuses on the removal of heavy metals, i.e., Cd, Zn, Ni, Cr, V and As, from phosphoric acid (29 % P_2O_5) with Amberlite IRC200 Na, a cation exchange resin. The resin is made up of a styrene-divinylbenzene matrix with a sulfonic acid functional group (Dupont, 2019b). Kinetics and isotherm adsorption studies of the Amberlite IRC200 Na for the adsorbed metals are determined to model the ion exchange in a fixed bed column.

5.2 Materials and method

5.2.1 Materials and sample preparation

Industrially, phosphoric acid produced from sedimentary phosphate rock contains several heavy metals, among which the most important are cadmium, nickel, zinc, chromium, arsenic, and vanadium. Their range of concentration in phosphoric acid upon breaking down the rocks varies for each metal as presented in Table 5.1.

Table 5.1 Heavy metal concentration in phosphoric acid 29 % P₂O₅ (Bendada, 2005; Cheira et al., 2020; Orris & Chernoff, 2002)

Element	Cd (II)	Ni (II)	Zn (II)	As	Cr	V
Concentration (ppm)	10-20	15-25	150-180	10-20	80-100	80-100

Based on these metals and their respective concentrations in industrial phosphoric acid, a laboratory grade phosphoric acid solution, i.e., 29% P₂O₅, was doped with the metals within the concentration range of the industrial acid. For the preparation of the doped phosphoric acid solution, the phosphoric acid 85 % (H₃PO₄) and the metal salts used, i.e., cadmium nitrate tetrahydrate (Cd(NO₃)₂·4H₂O), nickel nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O), zinc sulfate heptahydrate (ZnSO₄·7H₂O), arsenic trioxide (As₂O₃), vanadium pentoxide (V₂O₅), ammonium dichromate ((NH₄)₂Cr₂O₇) and chromium nitrate nonahydrate (Cr(NO₃)₃·9H₂O), were all purchased from Sigma-Aldrich. To prepare this solution, metal salts were diluted in phosphoric acid, achieving the following concentrations: 14 ppm Cd, 20 ppm Ni, 160 ppm Zn, 13 ppm As, 85 ppm Cr, 91 ppm V, as per the analysis with ICP-OES, the Agilent ICP IES 5110 model.

5.2.2 Adsorption

All adsorption of heavy metals was performed under batch conditions to evaluate the intrinsic kinetic. The adsorption of heavy metals from phosphoric acid was performed using a cation exchange resin Amberlite IRC200 Na, from Fisher Scientific. Prior to adsorption, the resin was conditioned in a shaking water bath from Boekel Scientific as per the description of the supplier, i.e., with sulfuric acid 8 % (10 ml/g resin) for 30 min at 25 °C, with a 150 rpm agitation, and finally washed with distilled water. The conditioning was repeated twice, as the consecutive washing with

distilled water removes traces of sulfur compounds from the resin (Nachod et al., 1956). Sulfuric acid 95-98% was purchased from Sigma Aldrich to prepare the required acid for conditioning the resin. Initially, the agitation rate as well as the amount of resin was selected based on performed tests at several rpm (50 to 200 rpm) and the resin's amounts (2-50 g) for 100 ml phosphoric acid. A 150 rpm agitation ensured minimizing the external mass transfer as it reduces the stagnant film around the resin that limits the interaction between the metal ion and the resin (Amin et al., 2015; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006) and 50 g of resin ensured maximum removal of the heavy metal ions.

Following the conditioning, the heavy metals adsorption tests with the phosphoric acid were performed three times to evaluate the repeatability of the tests in the water shaking bath at 150 rpm with 100 ml of phosphoric acid 29 % P_2O_5 doped with all six heavy metals together and 50 g of resin at 25 °C for 24 hours to ensure equilibrium. The removal for each heavy metal was calculated (eq. 5.1) (Deng et al., 2020).

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad (5.1)$$

5.2.3 Desorption and regeneration

After the adsorption study, the heavy metals desorption was performed to evaluate the adsorption stability as well as the possibility to regenerate and reuse the Amberlite IRC200 Na resin. The used resin was washed with distilled water, and the desorption was performed with a strong acid (8 to 10 % w./w.), i.e., sulfuric acid or hydrochloric acid (from Sigma Aldrich) for 2 hours at 25°C and 150 rpm, with different bed volumes (2-8) (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). The applied desorption conditions were suggested by the resin supplier. The most efficient desorption (eq. 5.2) was obtained for 10 % (v./v.) sulfuric acid and 8% (v./v.) hydrochloric acid respectively (Deng et al., 2020; Rohm and Haas Company, 2008).

$$D = \frac{\text{Masse of ions desorbed in the solution by the resin (mg)}}{\text{Mass of ions adsorbed by the resin (mg)}} \quad (5.2)$$

Following the desorption, the resin was reused under the same initial conditions. This test determines the capacity of the resin to adsorb metal ions after an adsorption cycle, where a

regeneration efficiency below 100% (eq. 5.3) indicates the loss of adsorption capacity. The lower heavy metal adsorption capacity of the resin after regeneration can be due to non-desorbed cations (occupied adsorption sites) or a damaged resin during agitation (Deng et al., 2020).

$$ER(\%) = \frac{Q_r}{Q_0} * 100 = \frac{\text{adsorption capacity after regeneration} \left(\frac{mg}{g} \right)}{\text{adsorption capacity before regeneration} \left(\frac{mg}{g} \right)} * 100 \quad (5.3)$$

5.3 Results and discussion

5.3.1 Heavy metal adsorption from a multi-elemental phosphoric acid

The efficiency and selectivity of the Amberlite IRC200 Na cation exchange resin are evaluated with a multi-elemental phosphoric acid solution containing several heavy metals. The acid solution with a 29% P₂O₅ concentration was prepared as described in the methodology with heavy metals that are often present in the industrial phosphoric acid (Table 5.1).

On the one hand, the heavy metal adsorption from phosphoric acid using cationic exchange resin is highly effective for divalent cations, i.e., Cd²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺. For each divalent cation, the level of removal reaches approximatively 95% (Figure 5.1). The high divalent ions' removal is favored by the absence of the formation of complexes under experimental conditions, and therefore maintains a free divalent state (Schweitzer & Pesterfield, 2010). As a result, the final concentration of Cd in the phosphoric acid is 2.0 (±0.1) mg Cd/kg P₂O₅, thus meeting new European regulations of 20 mg Cd/kg P₂O₅ (Ulrich, 2019), while the concentration of nickel and zinc is 2.5 (±0.2) mg Ni/kg P₂O₅ and 29.4 ±0.4 mg Zn/kg P₂O₅. On the other hand, the removal of other metals, i.e., Cr, As and V, is lower because of the complex formation and achieves approximately 66%, 14% and 28% removal, respectively.

In fact, Cr, As and V in phosphoric acid are present in different forms: cationic, anionic, and neutral. For instance, Cr based on the Pourbaix diagram for a pH between 0 and 2 can be present as Cr³⁺ (Schweitzer & Pesterfield, 2010), (CrHPO₄)⁺ or (CrH₂PO₄)²⁺, or as anion HCrO₄⁻ or (Cr(PO₄)₂)³⁻. The forms of (CrHPO₄)⁺, (CrH₂PO₄)²⁺, or (Cr(PO₄)₂)³⁻ are formed by a complexation with phosphate ions for a concentration around 25% P₂O₅ (Booker, 1989; Kabay, Nalan, Demircioğlu, et al., 1998; Lahiri & Aditya, 1966). In the case of vanadium, low removal is related to its cation VO²⁺ and the neutral and anionic complexes in phosphoric acid at a pH between 0.5

and 1.4, such as $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, VOHPO_4 , $(\text{HVO}(\text{HPO}_4)_2)^-$ or $(\text{VO}(\text{HPO}_4)_2)^{2-}$ (Carroll, 2020; Onipede & Ojo, 2014; Salmon, 1966; Schweitzer & Pesterfield, 2010). Compared to other metals, arsenic in phosphoric acid is mainly in a neutral form as H_3AsO_4 and HAsO_2 , which are not adsorbed by a cation exchange resin (Elizalde et al., 2008; Pourbaix, 1974; Schweitzer & Pesterfield, 2010; Virčíková & Fedor, 1991). Therefore, the Amberlite IRC200 Na, as per a cationic resin, has better affinity towards cations with a higher valence, i.e., trivalent and divalent cations more than monovalent cations in a dilute solution (Trémillon, 1965).

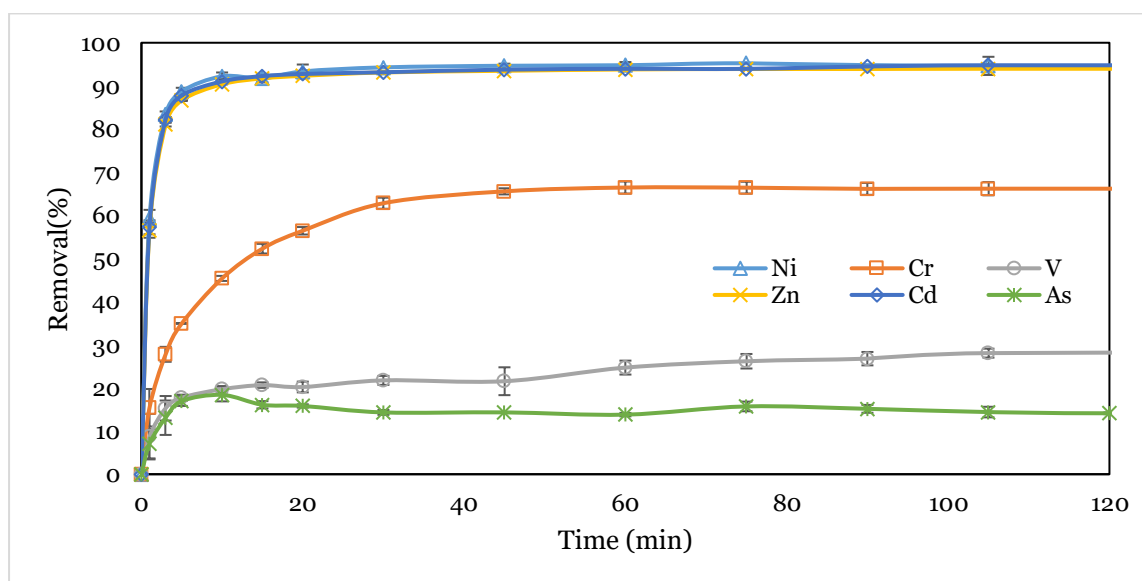


Figure 5.1. As, Cd, Cr, Ni, V and Zn removal from phosphoric acid with Amberlite IRC200 Na

When comparing the Amberlite IRC200 Na resin to similar studies of resins, as in Table 5.2, this resin has a higher adsorption capacity. Overall, ion exchange is recommended for a pH around 4 and 14 (Mabrouk, 2012). In phosphoric acid with a pH below 2, these resins may however be less efficient due to degradation or swelling, which lowers the adsorption capacity (Korkisch, 1989; Lennotech, 2000).

Table 5.2 Comparison of Amberlite IRC200 Na adsorption with other studies

Cation exchange resin	P ₂ O ₅	q _{mL} (mg/g)				Ref.
	(%)	Cd (II)	Zn (II)	Ni (II)	Cr (III)	
Amberlite IRC200 Na	29	159.9	47.7	38.9	7.9	This study
Marathon C	13	7.3	13.1	-	-	(Taha, 2021b)
Amberjet 1200H	26	26.7	-	-	-	(Roshdy, 2021)
Amberlite XAD-2 impregnated with Cyanex-301	23	1.6	-	-	-	(Hinojosa Reyes et al., 2001)
Purolite C100H	25	3.3				(Elzoghby, 2021)
Diaion HP-10 impregnated with Cyanex-302	29	25.38				(Kabay, N. et al., 2003)
Diaion HP-1MG impregnated with Cyanex-302		23.42				

For instance, Taha studied cadmium and zinc adsorption on the Marathon C with a less concentrated phosphoric acid (13% P₂O₅). At said conditions, the maximum adsorption capacity (q_{mL}) reached 7.3 mg Cd/g and 13.1 mg Zn/g adsorption, which is lower than this study (Table 5.2). Nevertheless, when working with a 23% P₂O₅ industrial phosphoric acid, a lower removal was obtained (Taha, 2021b). Roshdy achieved a higher cadmium maximum adsorption capacity (26.7 mg Cd/g) with Amberjet 1200H from 26% P₂O₅ phosphoric acid (Roshdy, 2021). To overcome the effect of the acid media on the resin and improve the adsorption capacity of the resin, some researchers impregnated the resin with organic reagents often used for solvent extraction. Hinojosa Reyes et al. impregnated the Amberlite XAD-2 with Cyanex 301, stabilizing the resin in acid media; however its maximum adsorption capacity remained low (1.6 mg Cd/g) (Table 5.2) (Hinojosa Reyes et al., 2001).

The high resin stability in acid media and heavy metal maximum adsorption capacity of the Amberlite IRC200 Na compared to other commercial and impregnated resins justify its selection for this study. In fact, even compared to the ion exchange with IR 120H in aqueous media (pH 5), having a maximum nickel adsorption capacity of 27.9 mg Ni/g (Yousef et al., 2016), Amberlite IRC200 Na seems to have a higher maximum adsorption capacity.

5.3.2 Heavy metal adsorption kinetic

Modeling the kinetics sheds light on the adsorption process as well as the resin selectivity and makes it possible to calculate the time to reach equilibrium, which is necessary to use this resin industrially. The heavy metals adsorption in phosphoric acid is followed by the kinetic modeling of the adsorbed metals, i.e., Cd, Ni, Zn, and Cr. Herein, the kinetic modeling is performed by fitting the method between the experimental and pre-existing models, i.e., the pseudo-first order, pseudo-second order and Weber and Morris are considered (Table 5.3).

While the Weber and Morris model assumes an intraparticle diffusion as the rate limiting step (Din et al., 2019), the pseudo kinetics assumes the metal sorption or reaction to be the rate limiting step, with an adsorption rate depending on the resin adsorption capacity (Boparai et al., 2011). In this matter, the pseudo-first order (Eq. 5.4) represents the adsorption of an ion per adsorption site and assumes that the rate of adsorption (k_1) is proportional to the number of non-occupied sites (Alyüz & Veli, 2009; Boparai et al., 2011; Vergili et al., 2017). On the other hand, the pseudo-second order (Eqs. 5.5 & 5.6) considers the adsorption of an ion on several sites of the resin (Boparai et al., 2011; Nekouei et al., 2019; Taha, 2021a; Vergili et al., 2017). For the Weber and Morris model (Eq. 5.7), a linearity of q_t versus $t^{0.5}$ represents the rate (k_{id}) controlling of the intraparticle diffusion, whereas multilinearity, for two portions, represents the macropore diffusion followed by the micropore diffusion (Din et al., 2019; Elzoghby, 2021).

Table 5.3 Kinetic model equations

Model	Equation
Pseudo-first order	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$ (5.4)
Pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (5.5)
	$h = k_2 q_e^2$ (5.6)
Weber and Morris	$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_{id}$ (5.7)
Adsorption capacity (q_e) (mg/g)	$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$ (5.8)

The kinetic study is first performed on the multi-elemental doped phosphoric acid and after on an individually metal doped solution to understand if the metal adsorption selectivity influences the adsorption capacity, which may translate into slower kinetics. To study the adsorption kinetics, and based on the adsorption results where the equilibrium was achieved after 2 hours of experiments, tests were performed for 2 hours at 25°C in 100 mL of phosphoric acid 29 % P₂O₅. In this acid, the divalent ions are easily exchanged, whereas chromium, arsenic and vanadium exist in different states, anionic or neutral. Due to the low arsenic and vanadium removal, the kinetic and isotherm studies will focus on Cd, Ni, Zn and Cr.

In every case, the Weber and Morris model indicated a change in the rate controlling step, first having a surface diffusion control, followed by an intraparticle diffusion limiting step before reaching equilibrium for multilinearity. This model, while indicating the diffusion that occurs during the ion exchange, does not accurately represent the kinetic of reaction obtained experimentally, which also indicates that the external diffusion was avoided (Din et al., 2019). As presented in Table 5.4 and Figure 5.2, the pseudo-second order kinetic model fits all of the metals' adsorption (lower Residual Sum of Squares), indicating that the rate of adsorption is proportional to the square of the number of available resin sites (Vergili et al., 2017).

When comparing the adsorption of Cd, Ni, Zn and Cr, the higher initial rate of sorption of divalent ions Zn (0.70), Ni (0.13), and Cd (0.05) compared to Cr (0.03) shows that the resin is more selective toward divalent ions than trivalent ions. Zinc has a higher initial rate because of the higher initial concentration (160 ppm vs 15-20 ppm) than Cd and Ni. Nickel is adsorbed twice as fast as cadmium and therefore is removed from the phosphoric acid faster than cadmium. This is explained with the Lewis theory of acids and bases, where hard bases (sulfonic acid groups in Amberlite IRC200 Na) of high electronegativity are attracted to hard acids with a low electronegativity. The intermediate acids (Zn and Ni) can interact with either hard or soft bases and soft acids (Cd) have a high electronegativity that makes them attracted to the low electronegativity in soft bases (Dapson, 2005; Silva et al., 2018).

The comparison between the divalent cation kinetics sheds light on the effect of the metal concentration on the reaction rate since the kinetic constants (k_2) and adsorption capacity (q_e) of Cd and Ni, with 15 and 20 ppm respectively are similar (Table 5.4). The similar kinetics implies that the Amberlite IRC200 Na is not selective between divalent cations. On the other hand, the higher initial concentration of zinc leads to a higher adsorption capacity at equilibrium, but a slower reaction rate constant (lower k_2) due to the higher competition for each adsorption site. For chromium, the initial concentration is almost half of the initial concentration of zinc (80-100 ppm) but has a lower kinetic rate constant than divalent ions.

Table 5.4 Parameters of the kinetic models

Model	Parameter	Cd	Ni	Zn	Cr
Pseudo-first order	k_1 (min^{-1})	0.07	0.05	0.08	0.06
Pseudo-second order	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	72.6	98.4	6.3	1.7
	q_e (mg/g)	0.03	0.04	0.33	0.13
Weber and Morris	C_{id} (mg/g)	0.016	0.023	0.203	0.035
	k_{id} ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$)	0.0013	0.0017	0.0159	0.0102

The study of the kinetic of each metal individually doped in phosphoric acid is necessary to verify if there is an interaction between the heavy metals that would affect the adsorption rate of each metal. For the experimental tests, the same preparation methodology, including the initial metal concentration, as the multi-elemental solution was used except that a unique metal salt was used.

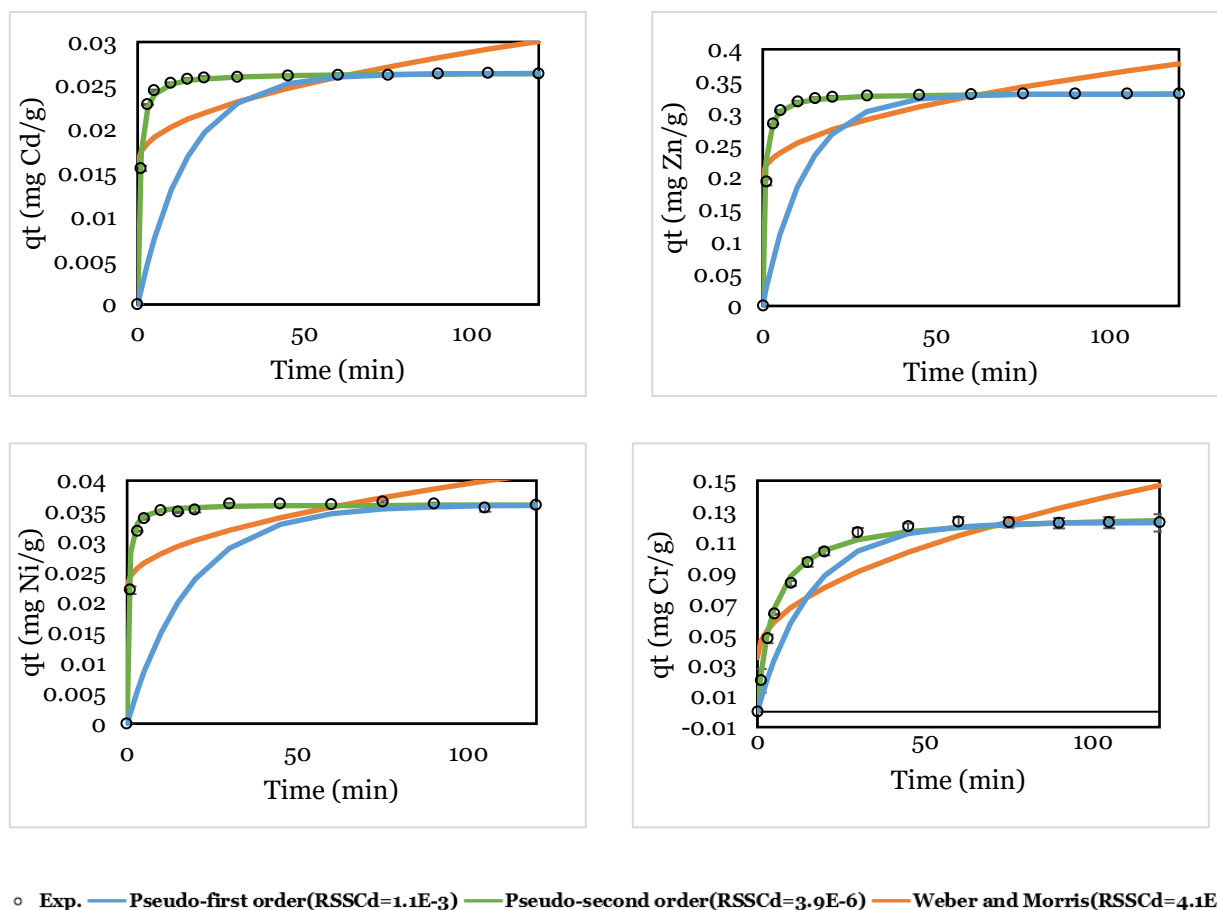


Figure 5.2 Kinetic model: a. Cd (II); b. Zn (II); c. Ni (II); d. Cr (III)

Table 5.5 Pseudo-second order kinetic parameters of heavy metal in multi-elemental and individual doped phosphoric acid

Metal	Cadmium		Nickel		Zinc		Chrome	
	I	M-E	I	M-E	I	M-E	I	M-E
$k_2 \left(\frac{g}{mg \cdot min} \right)$	52.9	72.6	80.5	98.4	7.7	6.3	2.7	6.2
qe (mg/g)	0.027	0.026	0.031	0.036	0.282	0.332	0.336	0.350
I = Individual; M-E= multi-elemental doped phosphoric acid								

The kinetic parameters for the pseudo-second order for each metal tested individually are similar to the parameters obtained for the heavy metal mix (Table 5.5). This means that the adsorption in the mix for one heavy metal is not affected by the presence of another heavy metal, independent of their initial concentration, which indicates that the resin isn't selective of one metal more than the other. This similarity can be explained by the fact that the mass of resin was in excess in both the individual and the multi-elemental phosphoric acid which gives a higher number of adsorption sites, which in turn lowers the time necessary to reach equilibrium (Ahmad, T. et al., 2014; Alyüz & Veli, 2009). It also allows equilibrium to be reached at a higher percentage of removal when compared to a lower dosage of resin (Mabrouk, 2012).

Also, if the initial concentration of one metal was to change in the phosphoric acid produced by wet phosphoric acid, it is possible to use the kinetic parameters obtained in a test with the heavy metal alone and apply the results to the mix. This indicates that it is possible to use the results of the individual experiments to model the ion exchange process and apply the results at an industrial scale.

As part of the kinetic model, the adsorption activation energy, E_a , (eq 5.9) is found to understand the effect of the temperature on the resin adsorption and to determine the nature of the adsorption, physical (5 to 50 kJ/mol) or chemical (50 to 800 kJ/mol) (Boparai et al., 2011; Kołodyńska et al., 2019). The physical adsorption is representative of an easily reversible desorption, as it does not require a lot of energy to desorb the ion as opposed to a chemical adsorption whose bond between

the adsorbent and adsorbate is stronger (Boparai et al., 2011). For ion exchange resin, a physical adsorption is preferable to be able to desorb the ion and reuse the resin.

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln k \quad (5.9)$$

The activation energy (Figure 5.3) for Cd, Ni and Zn are 41.6 kJ/mol, 45.3 kJ/mol and 25.3 kJ/mol, respectively, indicating that the ion-resin bonding is a physical bond. This bond can thus be broken for desorption when using a strong acid solution. The results also indicate that if the ion exchange occurs at a higher temperature, the kinetic will be slightly improved due to the lower viscosity, which increases the molecular diffusion coefficient (Lahyani et al., 2013; Sun et al., 2020). However, the adsorption capacity at equilibrium (q_e) is not affected by the temperature variation. It is important to consider that the initial concentration of cadmium and nickel is similar (10-20 ppm) whereas the concentration of zinc is higher (160 ppm) thus requiring a lower activation energy.

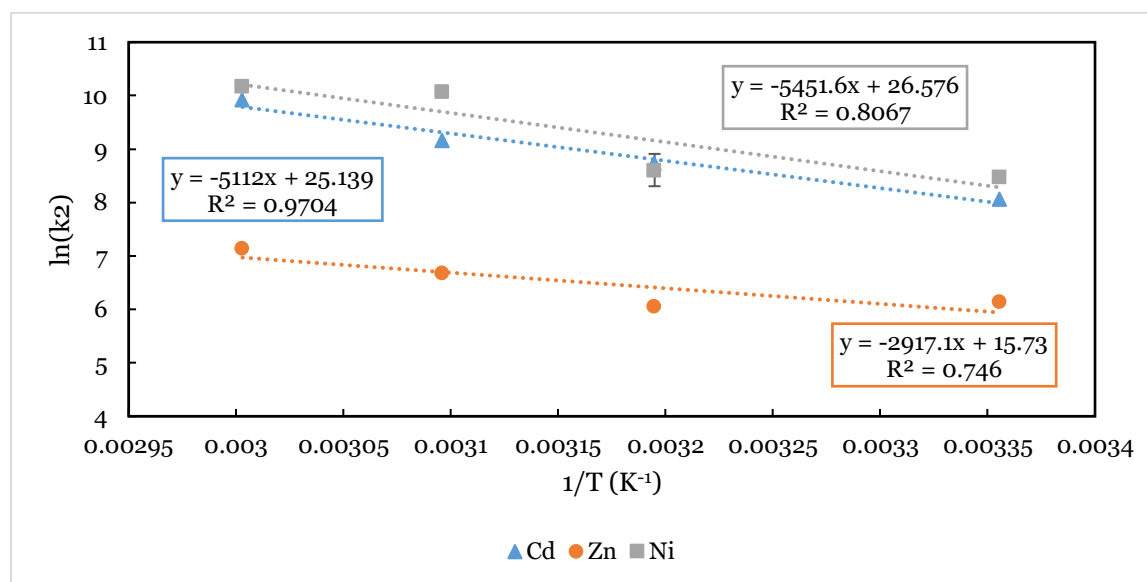


Figure 5.3. Activation energy required for Cd (42.5 kJ/mol), Zn (24.3 kJ/mol) and Ni (45.3 kJ/mol)

5.3.3 Heavy metals isotherm

The isotherm experiments were performed for several masses of resin (5 – 500 g/L) at 25 °C for 24 hours with phosphoric acid (29 % P_2O_5) individually doped with different concentrations (10 – 700 ppm) of cadmium, zinc, or nickel to avoid the resin interaction and selectivity towards other

metals. The adsorption data was then fitted to the isotherm models to show the equilibrium distribution of the metal ions between the liquid phase and the resin, i.e., Langmuir, Freundlich and Temkin (Nnaji et al., 2021) (Table 5.6). Langmuir isotherm (Equation 5.10) considers an equal adsorption energy for all adsorption sites on a homogeneous monolayer without any interaction between the adsorbed ions and with one molecule per site. The maximum adsorption capacity of the monolayer is represented by q_{mL} . The Langmuir constant k_L represents the adsorption energy and affinity of the resin for an ion (Alyüz & Veli, 2009; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Kołodyńska et al., 2019; Sun et al., 2020; Taha, 2021b). It can be used to calculate the separation factor R_L that characterizes the adsorption; for R_L equal to 0, the adsorption is irreversible (Equation 5.11) (Elzoghby, 2021; Kołodyńska et al., 2019).

The Freundlich isotherm (Equation 5.12) represents the sorption of ions on a heterogeneous surface with an interaction between the adsorbed molecules. The adsorption sites are exponentially distributed on the surface according to the sorption heat (Nnaji et al., 2021; Taha, 2021b). While K_F corresponds to the adsorption capacity, the constant n_F represents the adsorption intensity and is related to the heterogeneity of the adsorption sites (Alyüz & Veli, 2009; Taha, 2021b). The adsorption is favoured for $1/n_F$ above 1 (Foo & Hameed, 2010).

The Temkin isotherm (Equation 5.13) considers the interaction between the resin and ions, where b_T is the heat of adsorption that depends on the resin surface covered by ions (Taha, 2021b). The model doesn't consider extreme values of concentration to obtain a linear equation between the heat of sorption and the resin surface covered for the same temperature (Nnaji et al., 2021).

Table 5.6 Isotherm model equations

Model	Equation	
Langmuir	$q_e = \frac{q_{mL} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	(5.10)
	$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$	(5.11)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$	(5.12)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	(5.13)

In the Freundlich and Langmuir isotherm, the saturation of resin is not attained experimentally, which is why the isotherms are linear. In fact, a homogeneous adsorption in the resin particles involves a linear Freundlich model ($q_e = K_F C_e$) where n_F is equal or close to 1, which approximates the Langmuir adsorption isotherm. When adsorption takes place homogeneously, the Langmuir constant (k_L) is very low, herein around 10^{-4} L/mg, meaning that the separation factor R_L is equal to 1, thus proving Langmuir's linearity (Elzoghby, 2021). So, in the end, the Freundlich adsorption isotherm is close to the Langmuir isotherm (APPENDIX). Such similarity between the isotherms is presented in Figure 5.4 for cadmium adsorption and can also be found in APPENDIX for Ni, Zn and Cr. Herein, despite the similarity between isotherms, the Langmuir adsorption isotherm is used to accurately represent the Cd, Zn, Ni and Cr isotherm (Figure 5.5).

Compared to Cr with a maximum adsorption capacity of 7.9 mg/g, divalent ions present a higher adsorption capacity with Cd being the ion with the highest adsorption capacity, 159.9 mg/g, while Ni and Zn have an adsorption capacity by Amberlite IRC200 Na of 38.9 and 47.6 mg/g, respectively. This further shows the selectivity of the resin towards divalent ions because they do not form any complexes, which allows the resin to fully remove them as opposed to chromium, which can exist in an anionic form that cannot be removed by the resin, leading to a lower adsorption capacity at equilibrium. The adsorption capacity toward each metal shows that at low metal concentration the resin does not show more affinity for one of the divalent ions. Nevertheless, at high concentration (> 300 ppm) the resin may be more selective to Cd than Ni and Zn, the two latter having a similar adsorption capacity (Figure 5.5). This is due to the resin's selectivity to a smaller hydrated ion diameter of Cd ($5\text{\AA}$) $>$ Zn ($6\text{\AA}$) $>$ Ni ($6\text{\AA}$) $>$ Cr ($9\text{\AA}$), because there is greater metal binding strength to a smaller hydrated ionic radius, which heightens the electrostatic effects and forms a stronger electric field (Kielland, 1937; Mobasherpour et al., 2012; Pehlivan & Altun, 2006).

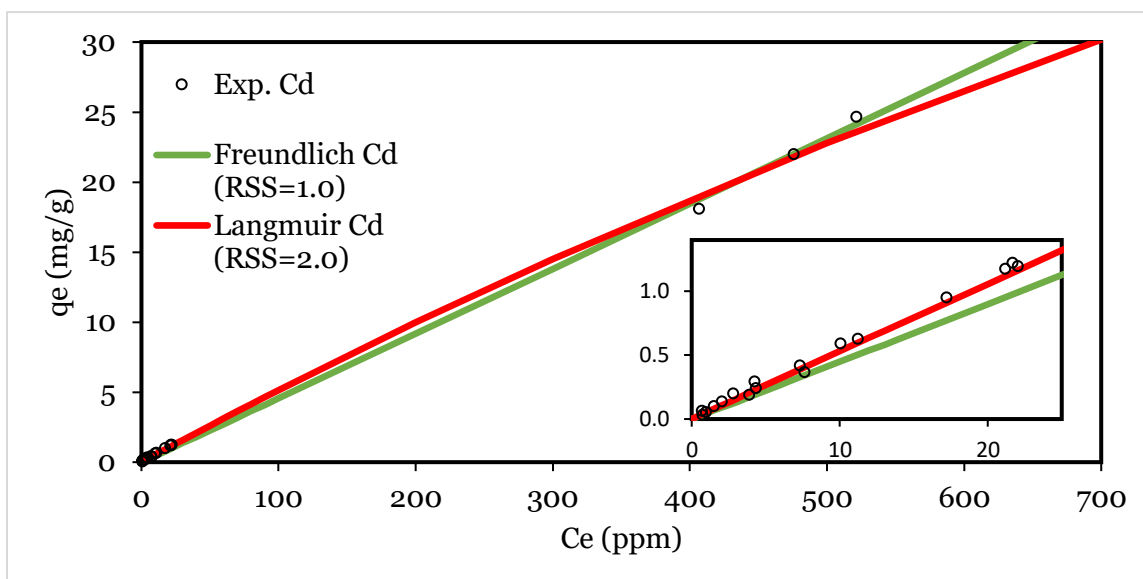


Figure 5.4 Isotherm models for cadmium at 25°C

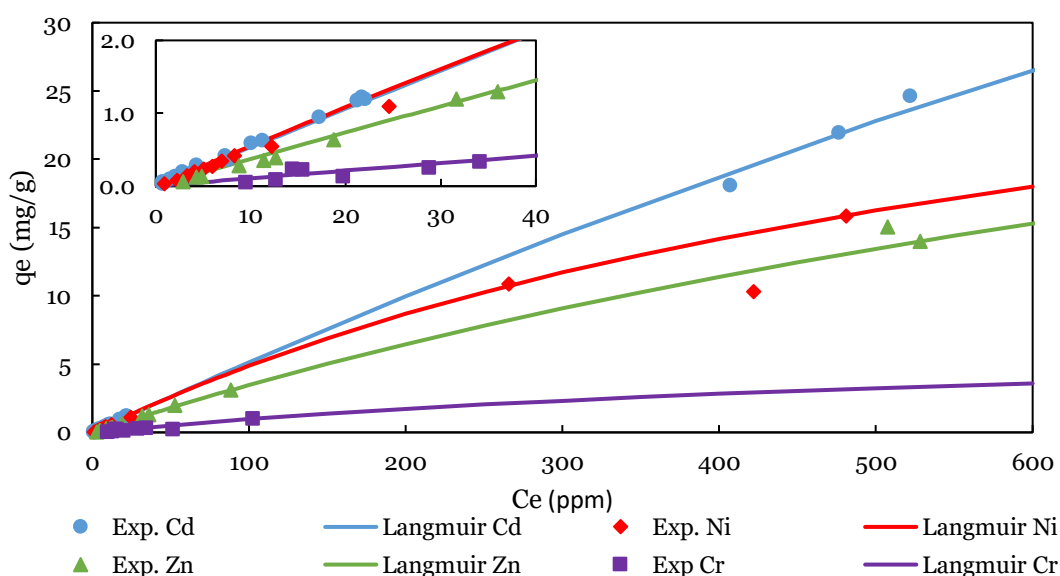


Figure 5.5 Langmuir isotherm model of Cd, Ni, Zn and Cr

5.3.4 Metals desorption

Following the metals adsorption on the resin, their desorption is required to regenerate the resin. Compared to phosphoric acid, which is a weak acid, the metals desorption requires a strong acid to break the bonds created between the metal cations and the resin and replace them with hydrogen ions (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Kouzbour et al., 2019). Herein, as per the recommendation of the resin supplier, sulfuric acid 10% (w./w.) and hydrochloric acid 8% (w./w.) were used for

the metals desorption (Rohm and Haas Company, 2008). For desorption tests performed at several bed volumes, i.e., 2 to 8, with hydrochloric acid, the divalent metals are fully desorbed for the highest bed volume of 8. The desorption tests were performed for a bed volume of 8 with sulfuric (10% wt./wt.) and hydrochloric (8% wt./wt.) acids.

At the above concentrations, hydrochloric acid is very efficient since all divalent ions are fully desorbed, whereas Ni (76%) and Cd (57%) are only partially desorbed with sulfuric acid (Figure 5.6). Hydrochloric acid achieves a higher desorption, as the chloride ion from the acid forms anionic complexes with the metal cation ions that cannot be re-adsorbed by the cationic resin. For instance, with hydrochloric acid, cadmium forms anionic CdCl_3^- or CdCl_4^{2-} complexes, while chromium forms the CrO_3Cl^- complex (Booker, 1989; Charlot, 1963; Haight Jr et al., 1968). Vanadium also forms complexes in a hydrochloric acid solution of less than 8.6 M, such as $\text{VO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ (Kurbatova et al., 2002; Pourbaix, 1974). On the other hand, metallic cations do not form anionic complexes with sulfuric acid, in which case the desorption takes place due to the high protonation by H^+ ions, which leads to an ion exchange until equilibrium is reached (Charlot, 1963; Trémillon, 1965). To improve the sulfuric acid's desorption efficiency, a second desorption step was applied, leading to an almost complete desorption, except for vanadium and chromium. In this case, similar desorption results of sulfuric and hydrochloric acid are achieved despite the higher acid consumption. This may occur because hydrochloric acid is a stronger acid than sulfuric acid (Van der Hagen & Järnberg, 2009).

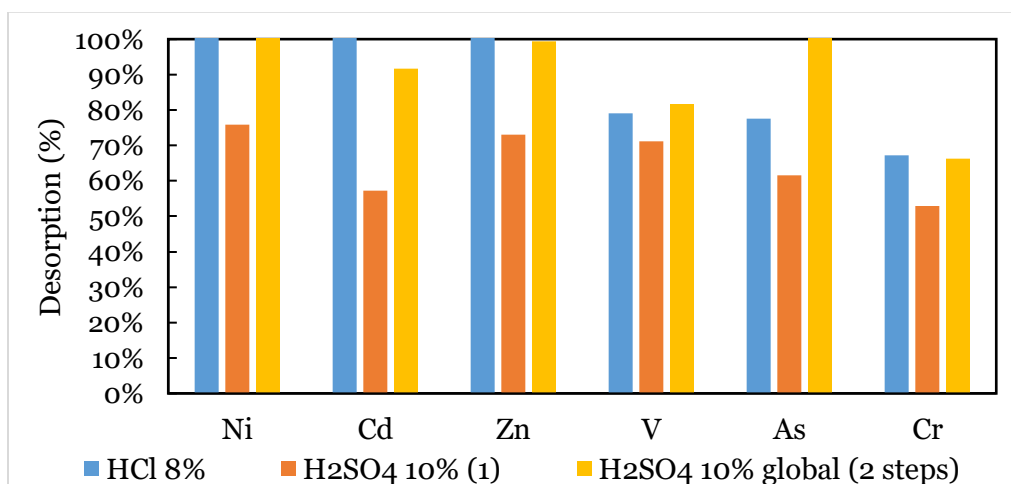


Figure 5.6. Desorption results for HCl 8% and H₂SO₄ 10% at 25°C

5.3.5 Amberlite IRC200 Na reusability

The resin reusability represents a new adsorption cycle for the resin after the desorption and washing of metals. In fact, for regeneration (Equation 3) to be efficient, the adsorption capacity of the resin towards each metal should be maintained. Herein, the regeneration efficiency is 100% for all six heavy metals for the resin that was desorbed with sulfuric acid after two desorption steps. A small loss of adsorption capacity is observed for divalent cations desorbed with hydrochloric acid (Figure 5.7). Although the regeneration efficiency for arsenic and vanadium is low, their adsorption is also initially low (Figure 5.1), so it does not significantly impact the adsorption capacity of the resin. For a second cycle, the adsorption capacity of the resin being desorbed with sulfuric acid is not affected, while the loss of adsorption capacity for divalent ions with hydrochloric acid is not significant enough to justify a desorption with sulfuric acid, which requires double the volume of acid and an extra desorption step.

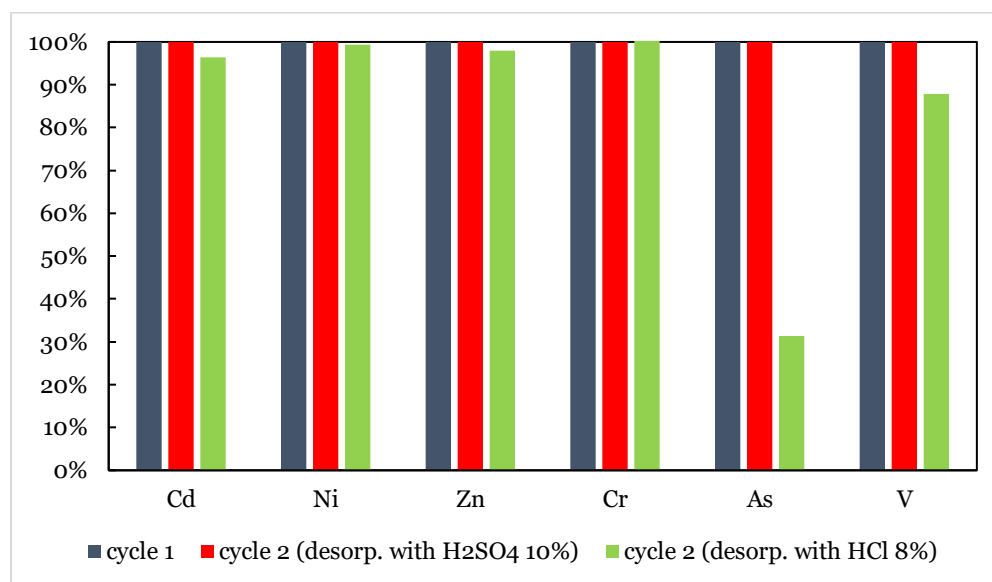


Figure 5.7. Adsorption cycles of Amberlite IRC 200C Na

5.3.6 Ion exchange modeling

The ion exchange modeling (equations in CHAPITRE 7) was done with the kinetic and isotherm results of the batch mode in a continuous flow pilot scale fixed-bed column to determine the optimal conditions (Masri, 2023). The batch test results make it possible to model the ion exchange

without the impact of external factors, such as external diffusion. The model considers the ion exchange of cadmium, nickel, zinc, and chromium at 25 °C from synthetic phosphoric acid.

As per the product data sheet of the Amberlite IRC200 Na resin (Rohm and Haas Company, 2008), a bed volume per hour ranging between 2 and 40 is used to model the adsorption of heavy metals and study the breakthrough and saturation times (Carlson, 1983). To determine the best bed volume for the operating conditions (Figure 5.8), a breakthrough point of 10% of the initial concentration is chosen (Kannan et al., 2020). For a smaller bed volume (BV=2), the superficial velocity (0.002 m/s) is smaller than the one obtained (0.041 m/s) for a bigger bed volume (BV=40) leading to a higher breakthrough point (774 vs 39 seconds) and a longer residence time (Barros et al., 2013). Saturation time reached at 95% removal is attained at 1.6 times the breakthrough point. For a bigger bed volume (40), the time between breakthrough point and saturation (20 seconds) is smaller than for a smaller bed volume (450 seconds for BV=2). In terms of industrial scale, a smaller bed volume indicates a higher number of parallel fixed bed columns are required to maintain production, which means a higher investment. Therefore, process optimization, which is not part of this study, involves studying the relationship between column design (dimensions and/or BV) and economic feasibility of the process (Barros et al., 2013; Mazur et al., 2016; Pirsheh et al., 2017).

Herein, the model shows that as per the similar kinetic and isotherm models, the adsorption curve of divalent ions (Cd, Zn and Ni) shown in Figure 5.9 overlay like in the batch tests (310 seconds) with almost no difference, while the chromium adsorption (321 seconds) is slower. The slower Cr adsorption is due to its slower kinetics and explains the higher breakthrough point.

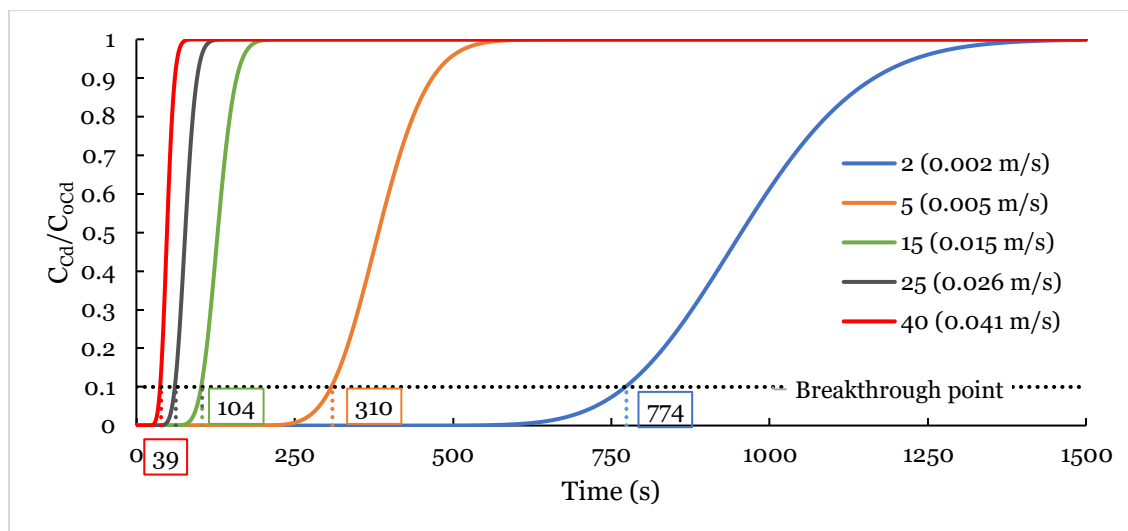


Figure 5.8. Breakthrough curves of cadmium in a continuous fixed bed column

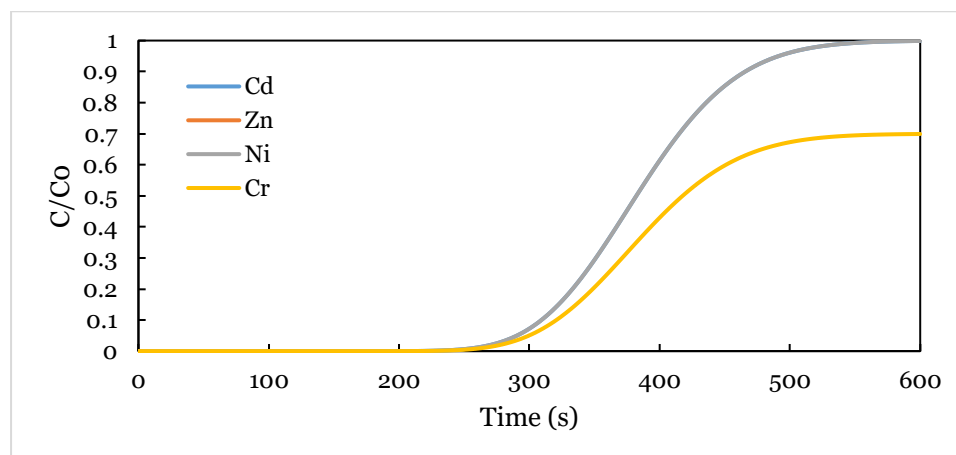


Figure 5.9. Breakthrough curves of Cd, Zn, Ni and Cr for BV=5

5.4 Conclusion

The Amberlite IRC200 Na resin used for the removal of heavy metals, Cd, Zn, Ni, Cr, As and V, from phosphoric acid 29% P_2O_5 removes the divalent cations (Cd, Zn, Ni) and chromium (III). The efficiency of this resin is proven by the resulting phosphoric acid that meets the future European legislation since a 1.1 mg Cd/kg P_2O_5 cadmium concentration in phosphoric acid can be achieved. On the other hand, the formation of anionic or neutral complexes of As, Cr and V hinders their adsorption.

The heavy metal ion exchange followed a pseudo-second order kinetic model, and a Langmuir isotherm, indicating a homogeneous adsorption that is controlled by the amount of free adsorption

sites. Although the kinetic is also controlled by the metal concentration, the heavy metal adsorption quickly reached equilibrium in less than 30 min. The similarity between the kinetic parameters of divalent ions shows that the resin is not selective between them and only the initial concentration of metal may affect the adsorption rate. The comparison of kinetic parameters between an individually or a multi-elementary, doped phosphoric acid shows that the Amberlite IRC 200c Na is not selective towards a specific cation and that this study may be applicable to wet phosphoric acid (industrially prepared) as well.

The low activation energy of the adsorbed ions (below 50 kJ/mol) is related to physisorption, which attests to an easy desorption of the metals and, therefore, a reusable resin. Hence, the efficiency of Amberlite IRC200 Na lies not only in its metal adsorbing capacity but also in its regeneration efficiency as the resin can be used for several cycles after desorbing the metals with hydrochloric acid 8% or sulfuric acid 10%.

The kinetic and isotherm models obtained in batch mode were used to model the heavy metal adsorption from phosphoric acid in a continuous flow at pilot scale. At pilot scale, a lower superficial velocity of the acid (<0.015 m/s) achieves a slower breakthrough point (at 10%), in the order of minutes, and thus a higher bed volume, meaning that more acid can be treated with the same amount of resin. Modeling the continuous flow resin adsorption can help to optimize the process in terms of design and economics.

5.5 Acknowledgements

This research was financially supported by OCP Group and Mitacs and a special acknowledgment to Afshin Fallahi for the sample analysis and to Navid Mostoufi for his help with the modeling.

APPENDIX A: ISOTHERMS OF NICKEL, ZINC AND CHROMIUM AT 25°C

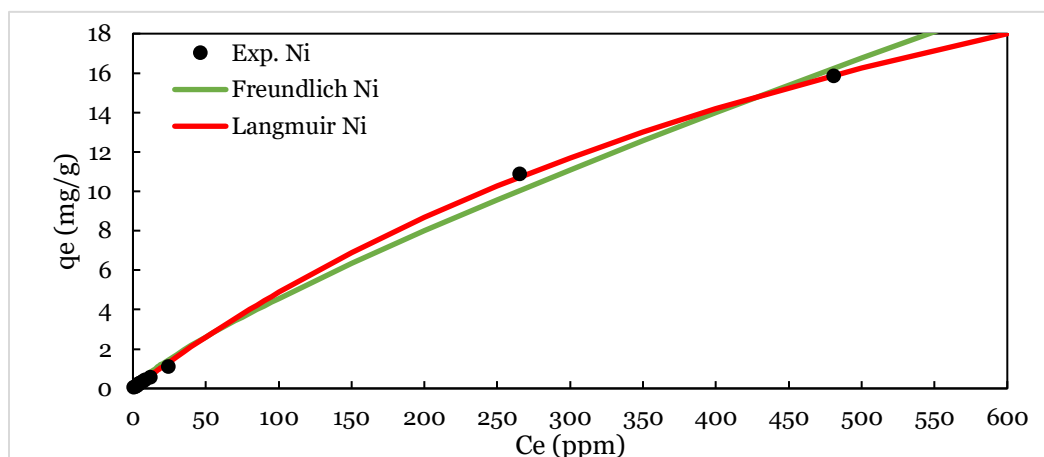


Figure 5.10 Nickel isotherm at 25°C

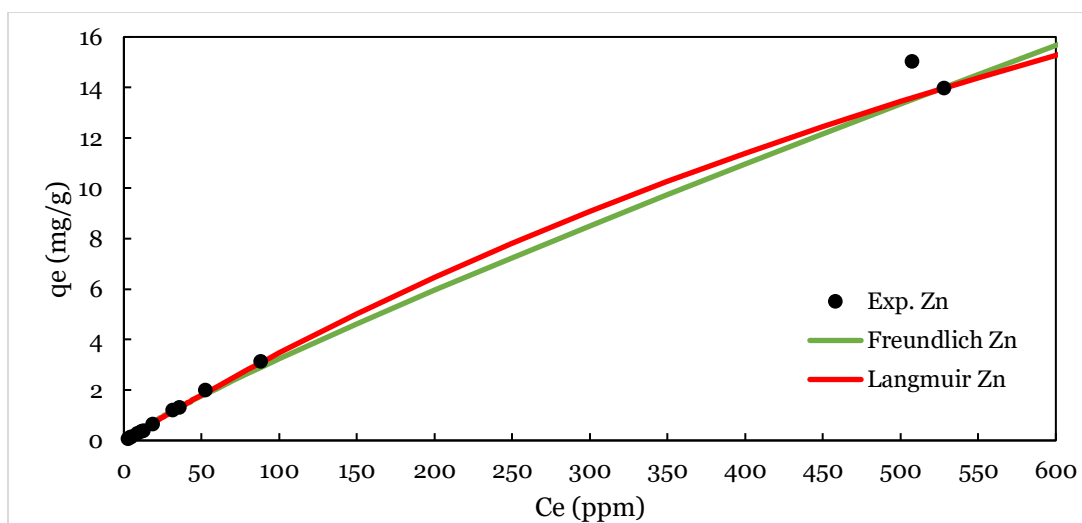


Figure 5.11 Zinc isotherm at 25°C

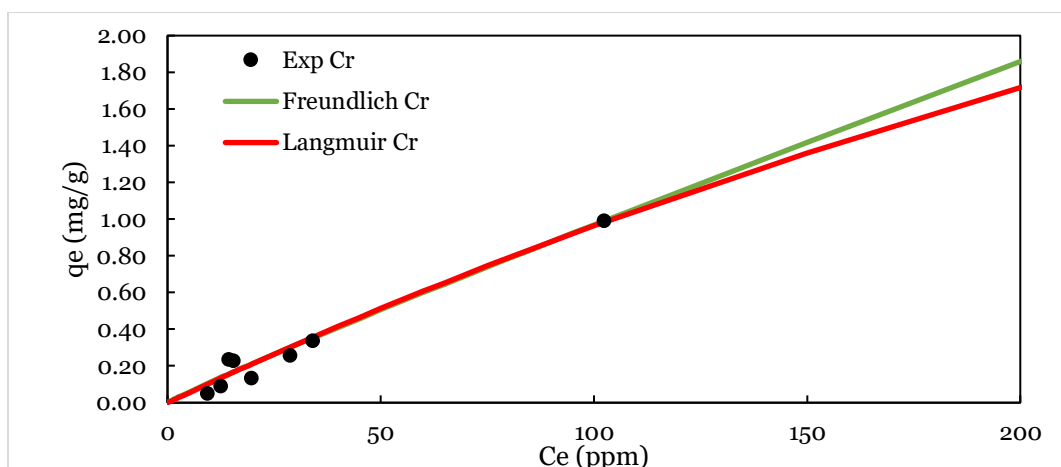


Figure 5.12 Chromium isotherm at 25°C

Tableau 5.7 Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm model parameters

Model	Parameter	Cd	Ni	Zn	Cr (III)
Langmuir	q_{mL} (mg/g)	159.9	38.9	47.6	7.9
	k_L (L/mg)	0.0003	0.0014	0.0008	0.0014
Freundlich	K_F (mg/g)	0.04	0.11	0.06	0.01
	n_F	0.99	1.24	1.14	1.06
Temkin	b_T	645	974	1138	7984
	K_T	0.23	0.25	0.11	0.10

CHAPITRE 6 COMPARAISON DE RÉSINES

6.1 Résine cationique Amberlite HPR2900 H

Une autre résine cationique a été testée, pour comparer la cinétique de deux résines cationiques conditionnées de la même manière. Les résines Amberlite HPR2900H et Amberlite IRC200 Na sont comparées au niveau du pourcentage d'abattement, de la cinétique d'adsorption, c'est-à-dire le temps requis pour atteindre l'équilibre par des tests à 25°C, avec une agitation de 150 rpm pour une durée de 2 heures dans de l'acide phosphorique 29 % P_2O_5 dopée des mêmes concentrations en métaux lourds que les tests effectués avec la résine Amberlite IRC200 Na.

Les résultats devraient être similaires, considérant que ce sont deux résines macroporeuses fortement acide cationiques. La résine Amberlite IRC200 Na est plutôt utilisée pour l'adoucissement, alors que la résine Amberlite HPR2900 H est utilisée pour la déminéralisation. Les deux résines ont des groupements sulfoniques et ont une capacité d'échange similaire (1,8 et 1,7 eq/L). Par contre, la résine Amberlite HPR2900 H (525 à 625 μm) a un diamètre de particule plus petit que celui de la résine Amberlite IRC200 Na (600 à 800 μm). Ceci a donc un impact dans le processus de diffusion interne au sein de la particule qui peut être légèrement plus rapide et donc l'échange ionique est plus rapide. La masse volumique de la particule d'Amberlite HPR2900 H (1,20 g/mL) est plus petite que la résine Amberlite IRC200 Na (1,24 g/mL) ce qui fait en sorte que pour la même masse de résine testée, soit de 50 g, le volume de la résine Amberlite HPR2900 H est plus grand, ce qui implique une plus grande surface de contact pour obtenir un échange ionique (Dupont, 2019a, 2019b).

6.1.1 Abattement

Les figures (Figure 6.1, Figure 6.2 et Figure 6.3) montrent le pourcentage d'abattement obtenu pour la résine Amberlite IRC200 Na et pour la résine Amberlite HPR2900 H. Il est possible de voir que pour les ions divalents, l'équilibre est atteint légèrement plus rapidement pour la résine HPR2900 H, ce qui indique une sélectivité de cette résine pour ce type d'ions à cause du diamètre de particule qui est plus petit ce qui permet une cinétique plus rapide. D'ailleurs, le fabricant indique que cette résine a été conçue pour optimiser la cinétique de réaction (Dupont, 2019a). Cependant, pour les autres charges d'ions, la résine IRC200 Na est préférable à la résine Amberlite HPR2900 H.

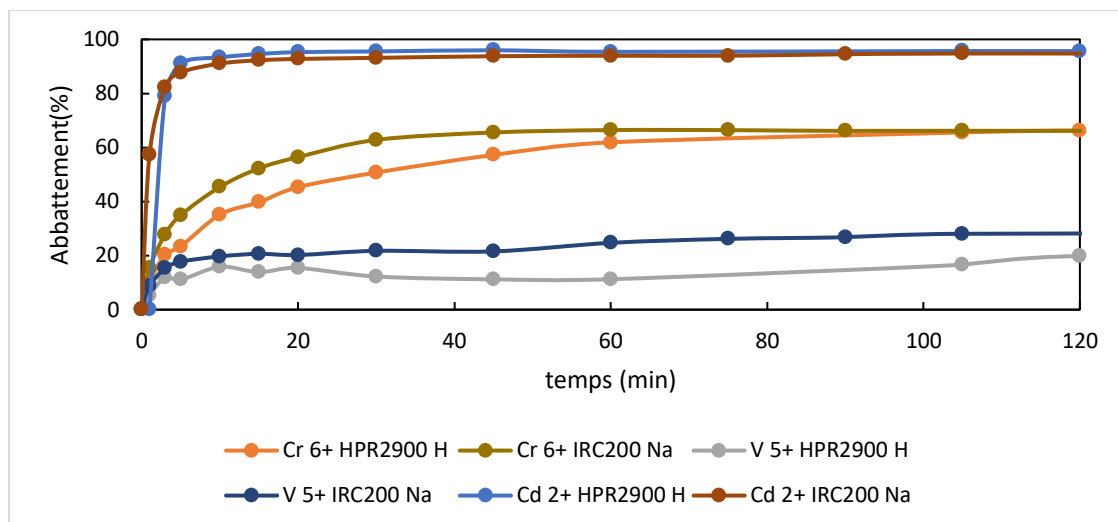


Figure 6.1. Abattement de Cr, V et Cd par les résines Amberlite IRC200 Na et HPR2900 H

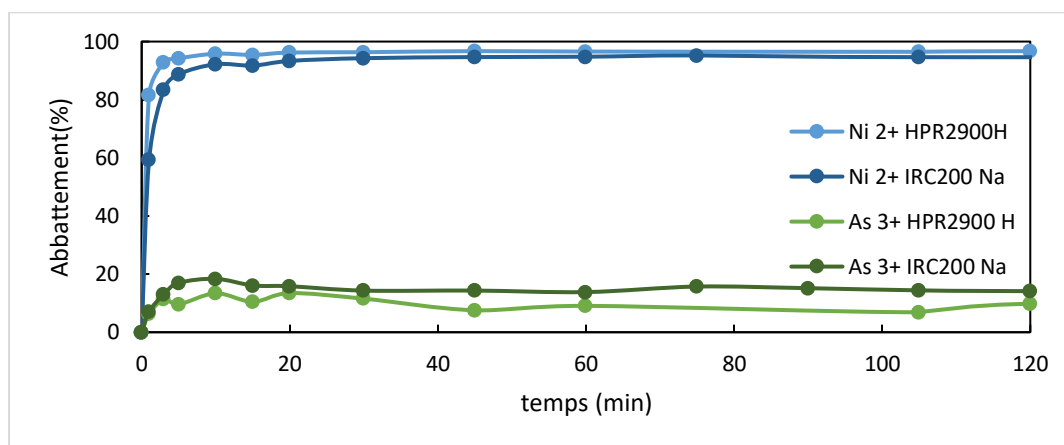


Figure 6.2. Abattement de Ni et As par les résines Amberlite IRC200 Na et HPR2900 H

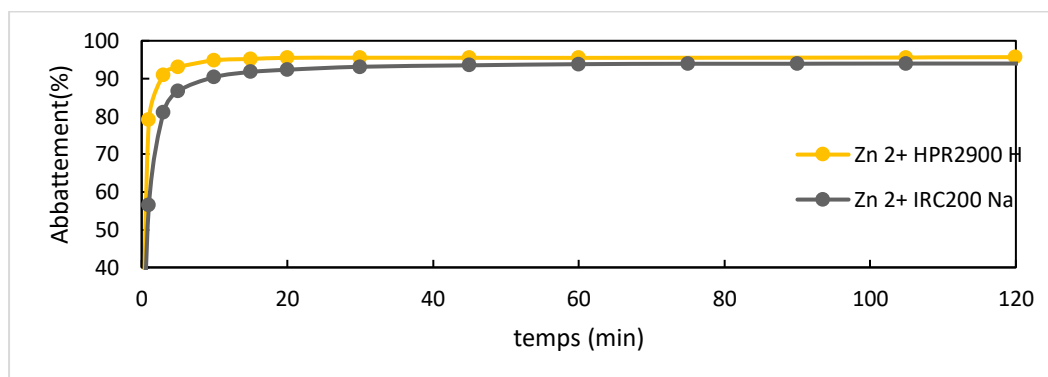


Figure 6.3. Abattement de Zn par les résines Amberlite IRC200 Na et HPR2900 H

6.1.2 Cinétique d'adsorption

L'adsorption de l'arsenic et du vanadium étant minime, les paramètres cinétiques de ces métaux ne sont pas étudiés. Comme vu précédemment, le modèle cinétique pseudo-second ordre est le modèle le plus approprié, donc les paramètres sont comparés au Tableau 6.1. De plus, les valeurs de capacité d'adsorption de la résine théorique ($q_{e\text{théorique}}$) sont égales aux valeurs obtenues expérimentalement ($q_{e\text{exp}}$), montrant une fiabilité du modèle cinétique obtenu.

Tableau 6.1 Comparaison des paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour deux résines

Résine	IRC200 Na				HPR2900 H			
Paramètre	k_2 $\left(\frac{g}{mg \cdot min}\right)$	$q_{e\text{théorique}}$ (mg/g)	$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	RSS	k_2 $\left(\frac{g}{mg \cdot min}\right)$	$q_{e\text{théorique}}$ (mg/g)	$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	RSS
Cadmium (II)	72,6	0,026	0,026	411	200,8	0,027	0,027	473
Nickel (II)	98,4	0,036	0,036	3363	202,1	0,038	0,037	40
Zinc (II)	6,3	0,332	0,330	1,1	23,9	0,338	0,338	0,23
Chrome (III)	1,7	0,129	0,123	753	0,8	0,131	0,121	2067

La capacité d'adsorption à l'équilibre est légèrement supérieure pour la résine HPR2900 H, mais reste dans le même ordre de grandeur. Ceci est dû comme mentionné précédemment à la capacité d'échange totale supérieure ou égale à 1.7 et 1.8 eq/L. En ce qui concerne la constante de vitesse d'adsorption, elle est plus grande pour la résine HPR2900 H, d'un ordre de grandeur, pour les ions divalents, ce qui signifie que la vitesse d'adsorption est plus rapide pour cette résine, car le diamètre et la masse volumique sont plus petits, permettant une plus grande vitesse de diffusion comparativement à la résine IRC200 Na et une plus grande surface d'échange. En industrie, elle est donc préférable pour éliminer les ions divalents, alors que pour adsorber plusieurs types d'ions, la résine IRC200 Na est mieux adaptée.

6.2 Résine anionique Amberlite IRN78 OH

Un conditionnement d'une résine anionique Amberlite IRN78 OH a été effectué par le même protocole de conditionnement que la résine cationique, mais avec de l'acide chlorhydrique, pour remplacer les groupements OH^- par des groupements Cl^- .

Des tests d'adsorption ont ensuite été effectués à 25°C, avec une agitation de 150 rpm pour une durée de 2 heures dans de l'acide phosphorique 29 % P_2O_5 dopée des mêmes concentrations en métaux lourds que les tests effectués avec la résine Amberlite IRC200 Na. Ces tests permettent de vérifier si les ions métalliques qui n'ont pas été adsorbés avec la résine Amberlite IRC200 Na sont sous forme anionique ou s'ils sont sous forme de complexe dans l'acide phosphorique.

Les résultats du test d'abattement sont présentés à la Figure 6.4. La résine anionique adsorbe les ions divalents (cadmium et zinc). Ceci s'explique par le fait que les cations de cadmium et de zinc forment des complexes avec le chlore tel que le CdCl_3^- et le CdCl_4^{2-} qui sont adsorbés par la résine anionique (Marszalek et al., 2023). Le résultat du chrome indique que le chrome n'est pas sous forme anionique, mais plutôt sous forme de complexe dans l'acide phosphorique.

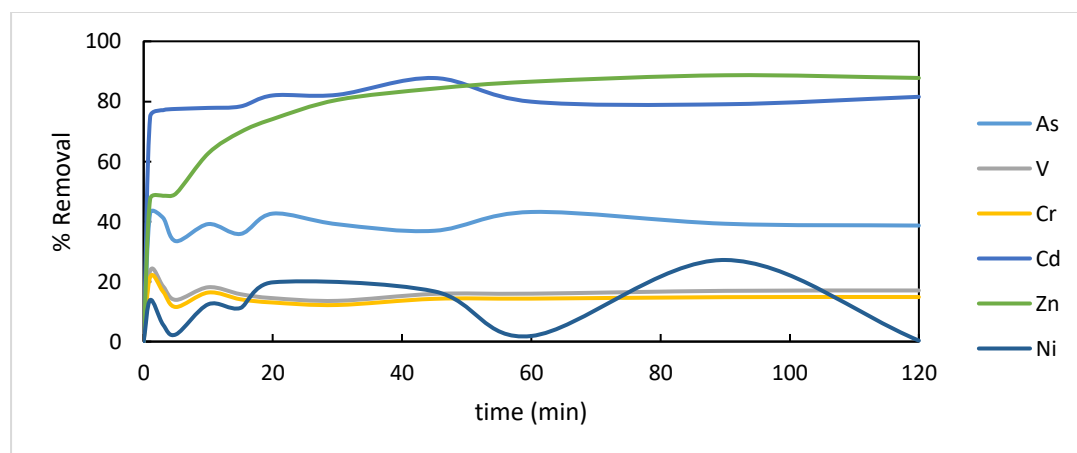


Figure 6.4 Adsorption de Cd, Zn, Ni, Cr, V et As avec la résine Amberlite IRN78 OH

Un second test d'abattement a été effectué en commençant par un test d'adsorption dans les mêmes conditions d'opération avec la résine Amberlite IRC200 Na pendant 2 heures, suivi d'un test avec la même solution d'acide phosphorique de départ, mais avec la résine anionique pendant un autre 2 heures. Les résultats de l'abattement des métaux par les résines sont présentés à la Figure 6.5.

Les résultats indiquent que la différence d'adsorption est minime pour les ions divalents testés (cadmium, zinc et nickel) ainsi que pour le chrome, où l'augmentation d'adsorption de l'acide est de moins de 5%. Ceci vient confirmer dans le cas du chrome qu'environ 30% des ions de chrome ont formé des complexes dans l'acide phosphorique, ce qui expliquerait pourquoi l'adsorption maximale des résines cationique et anionique est de 70%. Une augmentation notable est remarquée dans l'élimination du vanadium et de l'arsenic avec environ 50% d'abattement avec une combinaison des 2 résines.

Ces résultats indiquent que l'utilisation d'une résine anionique peut être utilisée pour éliminer une partie de l'arsenic et du vanadium avec un temps de réaction très rapide.

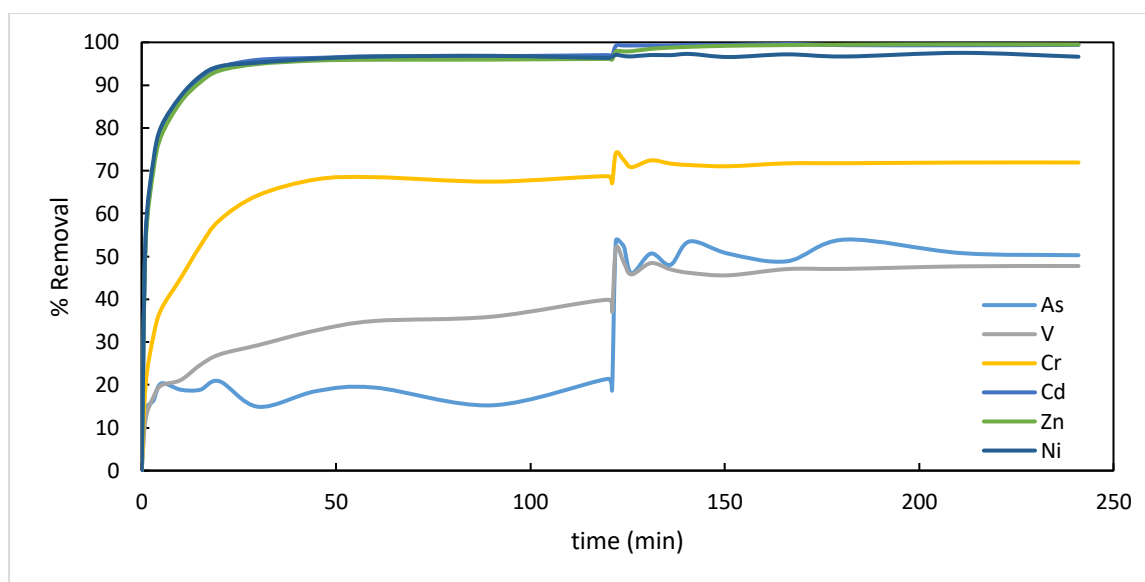


Figure 6.5 Adsorption des métaux lourds avec les résines Amberlite IRC200 Na et IRN78 OH

CHAPITRE 7 MODÉLISATION

7.1 Théorie

La modélisation de l'adsorption en colonne à partir des résultats de cinétique et d'isotherme obtenus en mode discontinu permet de concevoir le temps de résidence et les dimensions nécessaires pour effectuer des tests à l'échelle pilote et ensuite à l'échelle industrielle. Le modèle permet également de voir les modifications à faire dans les conditions d'opération comme le temps de résidence, si la concentration initiale en métaux lourds venait à changer, ce qui est possible dépendamment de la provenance de la roche de phosphate.

Il y a trois équations à considérer pour l'échange ionique des ions métalliques entre l'acide phosphorique et la résine. Les deux premières (7.1 et 7.5) représentent le bilan de masse autour de la particule de résine, alors que la dernière équation (7.6) représente le bilan de masse dans la colonne.

Pour développer ces équations, il faut poser de nombreuses hypothèses pour pouvoir mener à la modélisation.

1. Les tests de cinétique/isothermes ont été effectués sur de l'acide phosphorique synthétique et je suppose que les valeurs obtenues sont celles applicables pour de l'acide phosphorique industriel
2. Le maximum d'adsorption du chrome est de 70% selon les tests effectués en laboratoire.
3. L'effet aux parois est négligeable.
4. La vitesse d'écoulement est uniforme.
5. Toutes les particules de résine ont le même diamètre, soit la moyenne des valeurs indiquées sur la fiche technique entre 600 et 800 μm , soit 700 μm .
6. La capacité maximale d'adsorption est fixée au minimum indiqué sur la fiche technique, soit 1.7 eq/L où 1 $\text{eq.} = 1 \text{ mol/valence}$ (Hérès et al., 2018).
7. Les particules de résine sont parfaitement sphériques.
8. La température et la pression sont constantes et uniformes dans la colonne.
9. La cinétique suit le modèle de pseudo-second ordre déterminé en mode cuvée.

10. La résine suit le modèle isotherme de Freundlich.
11. La concentration en métaux lourds en entrée est constante et faible (ppm).
12. L'effet de porosité est négligeable sur l'adsorption.
13. La réaction d'échange ionique est homogène dans la résine.
14. Toutes les résines qui sont à la même hauteur dans la colonne réagissent à la même vitesse.

L'équation de bilan de masse autour de la particule de résine (7.1) permet par hypothèses de trouver l'équation 7.5.

$$W_{Cd} * 4\pi r^2|_r - W_{Cd} * 4\pi r^2|_{r+\Delta r} + r'_{Cd}(4\pi r^2 \Delta r) \rho_p = \frac{dn_{Cd}}{dt} \quad (7.1)$$

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 W_{Cd}) + r'_{Cd} \rho_p = \frac{dC_{Cd}}{dt} \quad (7.2)$$

Ce qui devient, pour une T et P constante et pour une concentration initiale faible

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_d}{dr} \right) + r'_{Cd} \rho_p = \frac{dC_{Cd}}{dt} \quad (7.3)$$

$$\frac{d^2 C_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_l}{dr} + \frac{k_2 * \rho_p}{D_e} * \left(C_{ads} - K_F C_l^{\frac{1}{n_F}} \right)^2 = \frac{1}{D_e} \frac{dC_l}{dt} \quad (7.4)$$

$$r'_{Cd} = \frac{dC_{ads}}{dt} = k_2 \left(K_F C_l^{\frac{1}{n_F}} - C_{ads} \right)^2 \quad (7.5)$$

L'équation de bilan de masse dans la colonne (7.6)

$$W_a * A|_z - W_a * A|_{z+\Delta z} + r'_a * \frac{6 * (1 - \varepsilon_{lit})}{d_p} * A \Delta z = \frac{dn_a}{dt} \quad (7.6)$$

$$-\frac{dW_a}{dz} + r'_a * \frac{6 * (1 - \varepsilon_{lit})}{d_p} = \frac{dC_b}{dt} \quad (7.7)$$

$$U * \frac{dC_b}{dz} + \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} * D_e * \frac{dC_l}{dr} \Big|_{r=R} = -\frac{dC_b}{dt} \quad (7.8)$$

C_l = concentration dans la phase liquide (acide phosphorique) (mol/m³)

C_{ads} = concentration de métaux lourds adsorbés (mol/kg)

C_b = concentration du fluide à l'extérieur de la particule de résine (mol/m³)

Les conditions initiales et aux frontières pour les équations 7.1-7.4 et 7.5 sont :

Conditions initiales: $C_{ads}|_{t=0} = 0$ pour tout r

$$C_l|_{t=0} = 0 \text{ pour tout } r$$

Conditions aux frontières: $C_l|_{r=R} = C_b$

$$\left. \frac{dC_l}{dr} \right|_{r=0} = 0$$

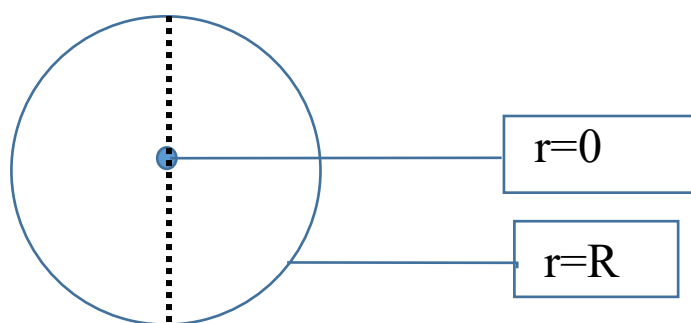


Figure 7.1. Système de référence de la particule de résine

Les conditions initiales et aux frontières pour l'équation 7.6-7.8 sont :

Conditions initiales: $C_b|_{t=0} = 0$ pour tout z

Conditions aux frontières: $C_b|_{z=0} = C_{bi}$ pour tout t

La concentration initiale C_{bi} (Tableau 7.1) est différente pour chaque métal présent.

Tableau 7.1. Concentration initiale utilisée pour la modélisation

Métal	Cd	Cr	Ni	Zn
Concentration dans l'acide phosphorique (ppm)	13	94	20	166

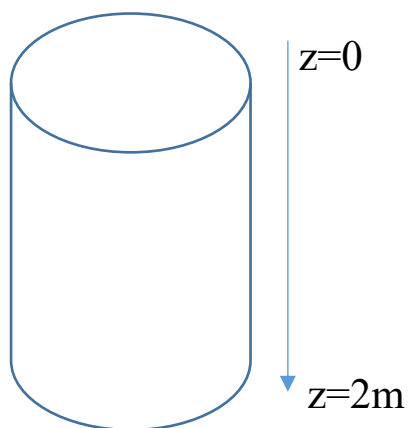


Figure 7.2 Système de référence de la colonne à lit fixe

7.2 Résultats

Plusieurs paramètres (Tableau 7.2) ont été posés pour pouvoir effectuer la résolution du problème, notamment les dimensions de la colonne. Selon Trémillon, le rapport entre la longueur et le diamètre de la colonne doit être au moins égal à 10. De plus, il mentionne que la porosité est habituellement entre 30 et 40%, d'où le choix de 0.35 (Trémillon, 1965).

Tableau 7.2 Paramètres choisis pour la modélisation

Paramètre	Valeur	Unité et référence s'il y a lieu
Hauteur	2	m
Diamètre	0.2	m
Volume du lit	2-40	M ³ acide/h/m ³ résine
Porosité	0.35	(Trémillon, 1965)
Coefficient de diffusion moléculaire	$7.956 \cdot 10^{-10}$	m ² /s (Ruiz-Beviá et al., 1995)

Lors de la modélisation du processus continu à partir des données obtenues par des tests en mode cuvée, différents volumes de lit ont été testés en modifiant le débit volumique de la colonne. En effet, en supposant un débit volumique total industriel d'environ 150 m³/h, le nombre de colonnes

nécessaires (Tableau 7.3) est modifié pour varier la vitesse d'écoulement et donc également le temps nécessaire pour la saturation. Un nombre élevé de colonnes génère un coût d'investissement plus élevé, mais avec une vitesse d'écoulement plus faible, ce qui permet d'atteindre une saturation complète de la résine. Cette saturation prend évidemment plus de temps.

Tableau 7.3 Résultats d'essais de modélisation

Volume du lit (m^3 acide/h/ m^3 résine)	2.0	5.0	15.0	25.0	39.9
Nombre de colonnes	1825	730	245	147	92
Vitesse superficielle (m/s)	0.0021	0.0052	0.015	0.0258	0.0412

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

Parmi les nombreuses méthodes de traitement de l'acide phosphorique, peu sont applicables industriellement et permettent d'éliminer les métaux lourds de manière rapide et efficace. D'ailleurs, les résines échangeuses d'ions peuvent être utilisées de nombreuses fois par l'entremise d'une désorption et régénération.

La résine commerciale Amberlite IRC200 Na a été choisie et testée. Celle-ci s'est avérée être efficace sans modification ou imprégnation pour éliminer les métaux lourds (Cd, Zn, Ni et Cr). Certains de ces métaux n'ayant jamais été testés pour l'adsorption par une résine échangeuse d'ions dans de l'acide phosphorique. La modélisation du procédé continu à partir de résultats en mode discontinu montre que cette technologie peut être appliquée à l'échelle pilote et industrielle pour l'acide phosphorique. En effet, la purification par résine échangeuse d'ions est un procédé appliqué industriellement pour la purification de l'eau de rejets qui a un pH plus élevé.

Les tests avec la résine anionique Amberlite IRN78 OH montrent qu'une combinaison d'une résine cationique suivie d'une résine anionique est plus appropriée que la résine cationique seule pour adsorber l'arsenic et le vanadium, mais permet une élimination de moins de 50% de la concentration initiale présente.

CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

En conclusion, de nombreuses méthodes existent pour éliminer les métaux lourds de l'acide phosphorique produit par la méthode humide à partir de la roche de phosphate. L'échange ionique est une méthode simple qui permet d'éliminer efficacement les contaminants. La résine Amberlite IRC200 Na est appropriée pour éliminer les métaux divalents (Cd, Zn et Ni) et le chrome présents dans l'acide phosphorique 29% P_2O_5 . En effet, elle permet de réduire la concentration en cadmium en deçà de la limite future de 20 mg Cd/kg P_2O_5 (1.1 mg Cd/kg P_2O_5 , 29.0 mg Zn/kg P_2O_5 , 2.3 mg Ni/kg P_2O_5 , 87.0 mg Cr/kg P_2O_5). Il est d'ailleurs possible d'éliminer par cette méthode plus de 95% de la concentration initiale en ions divalents étudiés et près de 70% de la concentration initiale en chrome. Les autres métaux étudiés (As et V) ainsi qu'une partie des ions du chrome forment des complexes dans l'acide phosphorique, ce qui explique la raison pour laquelle la résine n'adsorbe qu'un faible pourcentage (20%). L'échange ionique suit une cinétique de type pseudo-second ordre et une isotherme de type Langmuir. Ces modèles viennent donc indiquer que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré du nombre de sites d'adsorption disponible et que l'échange ionique peut être approximé comme une adsorption sur une surface homogène. La résine peut être désorbée avec une perte minimale en efficacité par de l'acide chlorhydrique.

La cinétique de la résine est très comparable à une autre résine sulfonique fortement acide et le choix d'une résine cationique est le plus approprié pour éliminer les métaux lourds désirés.

Les résultats obtenus en laboratoire en mode discontinu ont été utilisés pour modéliser un procédé continu dans une colonne à lit fixe. Cette modélisation montre que le procédé peut être appliqué à l'échelle pilote et industrielle, mais une étude économique reste à faire pour déterminer le volume de lit et donc également le nombre de colonnes approprié pour appliquer cette méthode à plus grande échelle.

Les tests en laboratoire ayant été faits avec de l'acide phosphorique synthétique, il serait intéressant de tester l'élimination de métaux lourds par la résine avec l'acide phosphorique industriel, sachant que les paramètres cinétiques et isothermes vont être légèrement différents. Ensuite, le procédé peut être optimisé, pour peut-être réduire la masse de résine utilisée par quantité d'acide traité.

RÉFÉRENCES

- Abdennebi, N., Bagane, M., & Chtara, C. (2013). Removal of Copper from Phosphoric Acid by Adsorption on Tunisian Bentonite. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 04(6). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000166>
- Agence Française de sécurité sanitaire des aliments. (2009). *Guidelines on the assessment of ion exchangers used for the treatment of water intended for human consumption* (Requests 2006-SA-0286 and 2006-SA-0350). Agence Française de sécurité sanitaire des aliments. <https://www.anses.fr/en/system/files/EAUX-Ra-ResinesEN.pdf>
- Ahmad, A. L., Kusumastuti, A., Derek, C. J. C., & Ooi, B. S. (2011). Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 870-882. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.102>
- Ahmad, T., Mustafa, S., Naeem, A., Anwar, F., Mehmood, T., & Shah, K. H. (2014). Ion Exchange Removal of Chromium (III) from Tannery Wastes by Using a Strong Acid Cation Exchange Resin Amberlite IR-120 H⁺ and its Hybrids. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 36(5), 818-828.
- Al-Fariss, T. F., Özbelge, H. Ö., & El-Shall, H. S. H. (1992). Process Technology for Phosphoric Acid Production in Saudi Arabia. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 4(2), 239-254. [https://doi.org/10.1016/S1018-3639\(18\)30567-1](https://doi.org/10.1016/S1018-3639(18)30567-1)
- Aljamali, N., Khdur, R., & Alfatlawi, I. (2021). Physical and Chemical Adsorption and its Applications. 7, 1-8. <https://doi.org/10.37628/IJTCK>
- Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M. J., Vo, D.-V. N., & Manan, F. A. (2021). Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123805. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123805>
- Alonso, A. I., Urtiaga, A. M., Zamacona, S., Irabien, A., & Ortiz, I. (1997). Kinetic modelling of cadmium removal from phosphoric acid by non-dispersive solvent extraction. *Journal of Membrane Science*, 130(1), 193-203. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00028-8)
- Alshimi, M. (2021). *A REPORT ON DESIGN OF PHOSPHORIC ACID PRODUCTION PLANT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF GRADUATION PROJECT*.
- Alyüz, B., & Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006>
- Amin, N., Abdelwahab, O., & El-Ashtoukhy, E.-S. (2015). Removal of Cu (II) and Ni (II) by ion exchange resin in packed rotating cylinder. *Desalination and Water Treatment*, 55(1), 199-209. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.913208>
- Bahsaine, K., Mekhzoum, M. E. M., Benzaid, H., Qaiss, A. e. k., & Bouhfid, R. (2022). Recent progress in heavy metals extraction from phosphoric acid: A short review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 115, 120-134. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.029>

- Barros, M., Arroyo, P., & da Silva, E. (2013). General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. Dans *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*.
- Beltrami, D., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B., Moyer, B. A., & Chagnes, A. (2014). <https://doi.org/10.1021/cr5001546>
- Bendada, A. (2005). *Étude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre* [Thèse de doctorat, Université de Constantine].
- Benredjem, Z., Delimi, R., & Khelalfa, A. (2016). Cadmium extraction from phosphate ore. Effect of microwave. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S446-S450. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.016>
- Bessiere, J., Bruant, M., Jdid, E. A., & Blazy, P. (1986). Flottation ionique du cadmium et de l'arsenic par un dithiophosphate dans les solutions concentrées en acide phosphorique. *International Journal of Mineral Processing*, 16(1), 63-74. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90075-X](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90075-X)
- Bhandari, V. M., Sorokhaibam, L. G., & Ranade, V. V. (2016). Chapter 9 - Ion Exchange Resin Catalyzed Reactions—An Overview. Dans S. S. Joshi & V. V. Ranade (édit.), *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (p. 393-426). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00009-4>
- Booker, N. A. (1989). *Removal of Cadmium from Wet-Process Phosphoric Acid by Cation Exchange*, Imperial College of Science and Technology].
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458-465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>
- Burton, E. D., Hawker, D. W., & Redding, M. R. (2003). Sludge-Derived Cu and Zn in a Humic-Gley Soil: Effect of Dissolved Metal-Organic Matter Complexes on Sorption and Partitioning. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 12(1), 23-46. <https://doi.org/10.1080/713610959>
- Carlson, L. G. (1983). *High capacity folded moving bed ion exchange apparatus and method for treating phosphoric acid* (Brevet n° USRE31456). U.S. Patent and Trademark Office. <https://patents.google.com/patent/USRE31456E/en>
- Carroll, T. G. (2020). *Investigating the C–H Bond Activation Mechanism at Phosphorus(V) Oxides Using Vanadium Phosphorus Oxide (VPO) Model Complexes* [Ph.D., University of California, Santa Barbara]. ProQuest Dissertations & Theses Global.
- Chambres d'Agriculture de Bretagne, Normandie et Pays de la Loire. (2022). *Annexe II: Engrais, amendements du sol et éléments nutritifs*. https://pays-de-la-loire.chambres-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/Pays_de_la_Loire/022_Inst-Pays-de-la-loire/RUBR-Agriculture-pdl/REGLEMENTATION_AB_Fiche_Synthese_Annexe_2_Engrais_amendements_du_sol_et_elements_nutritifs.pdf

- Charlot, G. (1963). *L'analyse qualitative et les réactions en solution* (5^e éd.). Masson et Cie, éditeurs.
- Cheira, M. F., Rashed, M. N., Mohamed, A. E., Zidan, I. H., & Awadallah, M. A. (2020). The performance of Alizarin impregnated bentonite for the displacement of some heavy metals ions from the wet phosphoric acid. *Separation Science and Technology*, 55(17), 3072-3088. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1675701>
- Chen, T., Da, T., & Ma, Y. (2021). Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114980. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114980>
- Chen, Z., Zhang, J., Fu, J., Wang, M., Wang, X., Han, R., & Xu, Q. (2014). Adsorption of methylene blue onto poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanotubes: Kinetics, isotherm and thermodynamics analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 263-271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.053>
- Coskun, A., Horasan, B. Y., & Ozturk, A. (2021). Heavy metal distribution in stream sediments and potential ecological risk assessment in Konya Northeast region. *Environmental Earth Sciences*, 80(5), 181. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09495-9>
- Cozmuta, L. M., Cozmuta, A. M., Peter, A., Nicula, C., Nsimba, E. B., & Tutu, H. (2012). The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies. *Water SA*, 38(2), 269-278. <https://doi.org/10.4314/wsa.v38i2.13>
- Dapson, R. (2005). Dye-tissue interactions: Mechanisms, quantification and bonding parameters for dyes used in biological staining. *Biotechnic & histochemistry : official publication of the Biological Stain Commission*, 80, 49-72. <https://doi.org/10.1080/10520290500219982>
- Deng, Z., Oraby, E., & Eksteen, J. (2020). Cu adsorption behaviours onto chelating resins from glycine-cyanide solutions: Isotherms, kinetics and regeneration studies. *Separation and Purification Technology*, 236, 116280. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116280>
- Din, S. U., Mahmood, T., Naeem, A., Hamayun, M., & Shah, N. S. (2019). Detailed kinetics study of arsenate adsorption by a sequentially precipitated binary oxide of iron and silicon. *Environmental technology*, 40(2), 261-269. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1385649>
- Dragan, E. S., Avram, E., & Dinu, M. V. (2006). <https://doi.org/10.1002/pat.755>
- Dupont. (2019a). *AmberLite™ HPR2900 H Ion Exchange Resin*. <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01225-en.pdf>
- Dupont. (2019b). *AmberLite™ IRC200 Na Ion Exchange Resin*. <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01247-en.pdf>
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2. <https://doi.org/10.1039/d1ma00354b>
- Dwivedi, A., & Gupta, D. (8-10 mars 2006). *Calcined phosphate fertilizer from Jhamarkotra secondary phosphate ore and rock phosphate beneficiation plant bulk circuit tail*

- [Communication de conférence]. Proceedings of the International Seminar on Mineral Processing Technology, Chennai, India. <https://eprints.nmlindia.org/6263/>
- El Bamiki, R., Raji, O., Ouabid, M., Elghali, A., Khadiri Yazami, O., & Bodinier, J.-L. (2021). Phosphate Rocks: A Review of Sedimentary and Igneous Occurrences in Morocco. *Minerals*, 11(10), 1137. <https://doi.org/10.3390/min11101137>
- El Moussaouiti, M., Boistelle, R., Bouhaouss, A., & Klein, J. P. (1997). Crystallization of calcium sulphate hemihydrate in concentrated phosphoric acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 68(2), 123-130. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00116-2)
- El-Hazek, N. T., & El Sayed, M. S. (2003). Direct uranium extraction from dihydrate and hemidihydrate wet process phosphoric acids by liquid emulsion membrane. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257(2), 347-352. <https://doi.org/10.1023/A:1024740030940>
- Elbadawy, H. A., Abdel-Salam, A. H., & Khalil, T. E. (2021). The impact of an Amberlite XAD-16-based chelating resin for the removal of aqueous Cd (II) and Pb (II) ions. *Microchemical Journal*, 165, 106097. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106097>
- Elizalde, M. P., García Pavón, E., Almela, A., & Menoyo, B. (2008). Vanadium Extraction from Phosphoric Acid Solutions by LIX 860-I. Application to Industrial Phosphoric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26(3), 180-191. <https://doi.org/10.1080/07366290802053520>
- Elzoghby, A. A. (2021). Kinetic and equilibrium studies for U (VI) and Cd (II) sorption from commercial phosphoric acid using C100H resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 329(2), 899-911. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07832-7>
- Emission Standards and Engineering Division EPA. (1980). *Thermal Process Phosphoric Acid Manufacturing Industry* (EPA-450/ 3-80-018). United States Environmental Protection Agency,. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91010OYY.PDF?Dockkey=91010OYY.PDF>
- Ennaassia, E., El Kacemi, K., Kossir, A., & Cote, G. (2002). Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S. *Hydrometallurgy*, 64(2), 101-109. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00009-9)
- European Fertilizer Manufacturers' Association. (2000). *PRODUCTION OF PHOSPHORIC ACID*. http://productstewardship.eu/fileadmin/user_upload/user_upload_prodstew/documents/Booklet_nr_4_Production_of_Phosphoric_Acid.pdf
- Fernández, Y., Marañón, E., Castrillón, L., & Vázquez, I. (2005). Removal of Cd and Zn from inorganic industrial waste leachate by ion exchange. *Journal of Hazardous Materials*, 126(1-3), 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.016>
- Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A. E., & Bayar, S. (2012). Adsorption Kinetics and Isotherms for the Removal of Zinc Ions from Aqueous Solutions by an Ion-Exchange Resin. *Journal- Chemical Society of Pakistan*, 34(4), 841-848. <https://jcsp.org.pk/ArticleUpload/4697-21535-1-CE.pdf>

- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Freeman, H. P., Caro, J. H., & Heinly, N. (1964). Fertilizer Materials, Effect of Calcination on Character of Phosphate Rock. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 12(6), 479-486. <https://doi.org/10.1021/jf60136a002>
- Garmsiri, M., Mortaheb, H. R., & Amini, M. H. (2015). Effect of supporting membrane on removal of cadmium by the hybrid liquid membrane process. *Environ Technol*, 36(1-4), 366-376. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.977826>
- Gebrewold, F. (2017). Advances in inorganic ion exchangers and their application a review article. *Chemistry and Materials Research*, 9(3), 1-5. <https://core.ac.uk/download/pdf/234666985.pdf>
- Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (2017). Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 137-146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>
- Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., & Groneberg, D. A. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1(1), 22. <https://doi.org/10.1186/1745-6673-1-22>
- González, M. P., Navarro, R., Saucedo, I., Avila, M., Revilla, J., & Bouchard, C. (2002). Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*, 147(1), 315-320. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00558-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00558-1)
- Groupe OCP. *Phosphate Rock*. <https://corpo.ocpgroup.ma/sites/default/files/2020-01/Phosphate%20rock.pdf>
- Groupe OCP. (2021). *Matières premières*. <https://www.ocpgroup.ma/fr/mati%C3%A8res-premi%C3%A8res>
- Guo, H., Ren, Y., Sun, X., Xu, Y., Li, X., Zhang, T., . . . Liu, D. (2013). Removal of Pb²⁺ from aqueous solutions by a high-efficiency resin. *Applied Surface Science*, 283, 660-667. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.161>
- Haight Jr, G., Rose, M., & Preer, J. (1968). Reactions of chromium (VI) with phosphorus (III) and phosphorus (I). I. Dihydrogen phosphite, phosphorous acid, and hypophosphorous acid. *Journal of the American Chemical Society*, 90(18), 4809-4814.
- Hannachi, A., Habaili, D., Chtara, C., & Ratel, A. (2007). Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology*, 55(2), 212-216. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.014>
- Hérès, X., Blet, V., Di Natale, P., Ouattou, A., Mazouz, H., Dhiba, D., & Cuer, F. (2018). Selective Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid by Ion Exchange Resins. *Metals*, 8(9), 682. <https://doi.org/10.3390/met8090682>
- Hinojosa Reyes, L., Saucedo Medina, I., Navarro Mendoza, R., Revilla Vázquez, J., Avila Rodríguez, M., & Guibal, E. (2001). Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid Using Resins Impregnated with Organophosphorus Extractants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(5), 1422-1433. <https://doi.org/10.1021/ie0005349>

- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison Of Chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal On Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Hodge, C. A. (1994). *Pollution Control in Fertilizer Production* (First edition.^e éd.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482277609>
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis : design of operations and environmental applications* (1st ed.^e éd.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52783-7.X5000-9>
- Jasinski, S. M. (2023). *World Mine Production and Reserves* [Dataset]. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-phosphate.pdf>
- Jensen, D. L., Boddum, J. K., Redemann, S., & Christensen, T. H. (1998). Speciation of Dissolved Iron(II) and Manganese(II) in a Groundwater Pollution Plume. *Environmental Science & Technology*, 32(18), 2657-2664. <https://doi.org/10.1021/es9711270>
- Jiang, T., Zhang, W., Ilango, A. K., Feldblyum, J. I., Wei, Z., Efstathiadis, H., . . . Liang, Y. (2023). Surfactant-Modified Clay for Adsorption of Mixtures of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Solutions. *ACS Applied Engineering Materials*, 1(1), 394-407. <https://doi.org/10.1021/acsaenm.2c00096>
- Kabay, N., Demircioğlu, M., Ekinici, H., Yüksel, M., Sağlam, M., Akçay, M., & Streat, M. (1998). Removal of Metal Pollutants (Cd(II) and Cr(III)) from Phosphoric Acid Solutions by Chelating Resins Containing Phosphonic or Diphosphonic Groups. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(6), 2541-2547. <https://doi.org/10.1021/ie970488l>
- Kabay, N., Demircioğlu, M., Ekinici, H., Yüksel, M., Sağlam, M., & Streat, M. (1998). Extraction of Cd(II) and Cu(II) from phosphoric acid solutions by solvent-impregnated resins (SIR) containing cyanex 302. *Reactive and Functional Polymers*, 38(2), 219-226. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00034-0)
- Kabay, N., Gizli, N., Demircioğlu, M., Yüksel, M., Sağlam, M., Arda, M., . . . Streat, M. (2003). Removal of cadmium from phosphoric acid solution by solvent-impregnated resins (sirs) - sorption kinetics and equilibria studies. *Chemical Engineering Communications*, 190(5-8), 936-947. <https://doi.org/10.1080/00986440302116>
- Kannan, P., Pal, P., & Banat, F. (2020). Design of adsorption column for reclamation of methyldiethanolamine using homogeneous surface diffusion model. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 75, 12. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020073>
- Khaless, K., Chanouri, H., Amal, S., Ouaattou, A., Mounir, E. M., Haddar, H., & Benhida, R. (2022). Wet Process Phosphoric Acid Purification Using Functionalized Organic Nanofiltration Membrane. *Separations*, 9(4), 100. <https://doi.org/10.3390/separations9040100>
- Khouloud, M., Kossir, A., & Samrane, K. (2021). *Method for manufacturing an ammonium phosphate fertilizer having low cadmium content* (Brevet n° US10947164B2). U. S. P. a. T. Office. <https://patents.google.com/patent/US10947164B2/en>
- Kielland, J. (1937). Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 59(9), 1675-1678. <https://doi.org/10.1021/ja01288a032>

- Kołodęńska, D., Hubicki, Z., & Fila, D. (2019). Recovery of rare earth elements from acidic solutions using macroporous ion exchangers. *Separation Science and Technology*, 54(13), 2059–2076. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1604753>
- Korkisch, J. (1989). *CRC Handbook of Ion Exchange Resins. Volume I* (1^e éd.). CRC Press.
- Korkisch, J. (2017). *CRC Handbook of Ion Exchange Resins. Volume VI* (First edition.^e éd.). Taylor and Francis. <http://www.crcnetbase.com/isbn/9781315140520>
- <http://www.myilibrary.com?id=1037521>
- <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781315140520>
- Kouzbou, S., Gourich, B., Gros, F., Vial, C., Allam, F., & Stiriba, Y. (2019). Comparative analysis of industrial processes for cadmium removal from phosphoric acid: A review. *Hydrometallurgy*, 188, 222-247. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.014>
- Kouzbou, S., Gourich, B., Gros, F., Vial, C., & Stiriba, Y. (2022). A novel approach for removing cadmium from synthetic wet phosphoric acid using sulfide precipitation process operating in batch and continuous modes. *Minerals Engineering*, 187, 107809. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107809>
- Kurbatova, L. D., Polupanova, T. I., & Kurbatov, D. I. (2002). Vanadium(V) Complexes in Hydrochloric Acid Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75(8), 1216-1218. <https://doi.org/10.1023/A:1020928020273>
- Lahiri, S. C., & Aditya, S. (1966). Chromium(III)-phosphoric acid complex. *Journal of the Indian Chemical Society*, 43(7), 513 - 517.
- Lahyani, A., Chtourou, M., Frikha, M. H., & Trabelsi, M. (2013). Amberlyst-15 and Amberlite-200C: Efficient catalysts for aldol and cross-aldol condensation under ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(5), 1296-1301. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.01.017>
- Lenntech. (2000). *DOWEX Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange*. <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-Ion-Exchange-Resins-Fundamentals-L.pdf>
- LeVan, M. D., & Carta, G. (2019). Adsorption and ion exchange. Dans D. W. Green, M. Southard, & R. H. Perry (édit.), *Perry's chemical engineers' handbook* (Ninth edition, 85th anniversary edition.^e éd., p. 16-11 -16-69). McGraw-Hill.
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., & Matsui, Y. (2002). Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis. *Water Research*, 36(18), 4592-4604. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00174-4)
- Li, Y., Gao, L., Lu, Z., Wang, Y., Wang, Y., & Wan, S. (2020). Enhanced Removal of Heavy Metals from Water by Hydrous Ferric Oxide-Modified Biochar. *ACS Omega*, 5(44), 28702-28711. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03893>
- Lv, X., & Xiang, L. (2022). The Generation Process, Impurity Removal and High-Value Utilization of Phosphogypsum Material. *Nanomaterials*, 12(17), 3021. <https://doi.org/10.3390/nano12173021>

- Mabrouk, A. (2012). *Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les réacteurs à eau sous pression : Application et validation d'un modèle dédié* [Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris].
- Marszalek, M., Knapik, E., Piotrowski, M., & Chruszcz-Lipska, K. (2023). Removal of cadmium from phosphoric acid in the presence of chloride ions using commercially available anion exchange resins. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 118, 488-498. Article. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.032>
- Masri, L. (2023). *Démétallisation de l'acide phosphorique par des résines échangeuses d'ions* [Mémoire de maîtrise non publié]. Polytechnique Montréal.
- Mazur, L. P., Pozdniakova, T. A., Mayer, D. A., Boaventura, R. A. R., & Vilar, V. J. P. (2016). Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. *Water Research*, 90, 354-368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.027>
- Mellah, A., & Benachour, D. (2007). *Adsorption des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique industriel par une bentonite algérienne activée. Modélisation*. Annales de chimie (Paris. 1914) (vol. 32, p. 487-504). <https://doi.org/10.3166/acsm.32.487-504>
- Milonjić, S. K. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian chemical society*, 72(12), 1363-1367. <https://doi.org/10.2298/JSC0712363M>
- Mitsubishi Chemical Corporation. *Strongly Acidic Cation Exchange Resins DIAION™ series*. https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/ion/product/1201064_8072.html
- Mobasherpour, I., Salahi, E., & Pazouki, M. (2012). Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 439-446. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>
- Nachod, F. C., Schubert, J., & Schubert, J. (1956). *Ion exchange technology*. Academic Press.
- Nazari, K., Ghannadi Maragheh, M., & Jabbari Rad, A. (2004). [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00088-4)
- Nekouei, R. K., Pahlevani, F., Assefi, M., Maroufi, S., & Sahajwalla, V. (2019). Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 389-396. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.013>
- Nnaji, C. C., Agim, A. E., Mama, C. N., Emenike, P. C., & Ogarekpe, N. M. (2021). Equilibrium and thermodynamic investigation of biosorption of nickel from water by activated carbon made from palm kernel chaff. *Scientific Reports*, 11(1), 1-20. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86932-6>
- Omri, H., & Batis, N. (2013). Removal of Cd(II) from Phosphoric Acid Solution by Adsorbents: Equilibrium and Kinetic Studies. *Chemical Science Transactions*, 2, 357-366. <https://doi.org/10.7598/cst2013.285>

- Onipede, A., & Ojo, J. (2014). Solvent Extraction of Vanadium (V) from Phosphate Solutions with Trioctylmethylammonium Chloride (TOMAC). *Journal of Applied Chemistry*, 7(10), 34-37.
https://www.academia.edu/9106703/Solvent_Extraction_of_Vanadium_V_from_Phosphate_Solutions_with_Trioctylmethylammonium_Chloride_TOMAC_
- Orris, G. J., & Chernoff, C. B. (2002). *Data Set of World Phosphate Mines, Deposits, and Occurrences—Part B. Location and Mineral Economic Data* (No d'enregistrement 02–156–B). U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR U.S. GEOLOGICAL SURVEY
- Parhi, P. K., Das, N. N., & Sarangi, K. (2009). Extraction of cadmium from dilute solution using supported liquid membrane. *J Hazard Mater*, 172(2-3), 773-779.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.063>
- Pehlivan, E., & Altun, T. (2006). The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1), 149-156.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.052>
- Pirsaheb, M., Khosravi, T., Fazlzadehdavilb, M., & Sharafie, K. (2017). Effects of loading rate, resin height, and bed volume on nitrate removal from drinking water by non-selective strong anion exchange resin (A400E). *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 89, 127-135. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20942>
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* (2d English ed.^e éd.). National Association of Corrosion Engineers.
<http://books.google.com/books?id=QjxRAAAAMAAJ>
<http://catalog.hathitrust.org/api/volumes/oclc/1195537.html>
<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAEEAS008/atlas-of-electrochemical?kpromoter=marc>
- Purkayastha, D., Mishra, U., & Biswas, S. (2014). A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 2, 105-128.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.009>
- Rafati Rahimzadeh, M., Rafati Rahimzadeh, M., Kazemi, S., & Moghadamnia, A. A. (2017). Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian J Intern Med*, 8(3), 135-145.
<https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135>
- Roberts, T. L. (2014). Cadmium and Phosphorous Fertilizers: The Issues and the Science. *Procedia Engineering*, 83, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.012>
- Rohm and Haas Company. (2008). *Amberlite 200C Na Industrial Grade Strong Acid Cation Exchanger*. <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Rohm-&-Haas-Amberlite-200C-Na-L.pdf>
- Roshdy, O. E. (2021). Removal of uranium, cadmium and iron ions from phosphoric acid solution using amberjet 1200 H resin: an experimental, isotherm and kinetic study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 329(1), 85-101. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07792-y>

- Ruiz-Beviá, F., Fernández-Sempere, J., & Boluda-Botella, N. (1995). Variation of phosphoric acid diffusion coefficient with concentration. *AIChE Journal*, 41(1), 185-189. <https://doi.org/10.1002/aic.690410118>
- Safer phosphates. (2022). *Fertilisers*. <https://www.saferphosphates.com/fertilisers/>
- Salazar, E., Ortiz, M. I., Urtiaga, A. M., & Irabien, J. A. (1992). Kinetics of the separation-concentration of chromium (VI) with emulsion liquid membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(6), 1523-1529. <https://doi.org/10.1021/ie00006a015>
- Salmon, J. E., Whyman, D. (1966). Orthophosphato-complexes of the vanadyl (IV) ion in aqueous acidic solution. Part 1. Ion-exchange studies. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*(0), 980-985. <https://doi.org/10.1039/j19660000980>
- Salvestrini, S., Leone, V., Iovino, P., Canzano, S., & Capasso, S. (2014). Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 310-316. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.013>
- Samrane, K., & Bouhaouss, A. (2019). Modeling of the Cadmium Isomorphous Substitution During the Co-Crystallization Process for Cadmium Removal from Wet Phosphoric Acid. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 6(7), 393-400. https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/60444872/IRJET-V6I76820190830-35749-og1wzd-libre.pdf?1567231722=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DIRJET_Modeling_of_the_Cadmium_Isomorphou.pdf&Expires=1670351929&Signature=EmeoYDHIYju7hC0NVh2EVtMMPTvbTnBfxoaNt7Zc-e5tEou6XgvCq00xNLSnAfhOr2teWsLPx6VyyqEzszUpYQHRfgRxiCE2DHPapCWcBneX4upxTMVUhrqrHrmaKkrwTF0hxEyq~bTeadCoshpkCS4TrXO3ykivNTMy0f6RZ1IWCLjBO7aJqWWWy4UOwKsIg8nIykySknDbn70pRQoaC2SIm~53MnWcx-Ab9vuAdvJS1v-R9vb6Mn22FF1CxG1fUVTNx-mEiCrbQzx1H52o21LoJVtmAq5IvcMKLmYubzFt-FDb3uNzMVYd7-Czv3U3ENv4oXIuB9S3MiGwfpfzbw__&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA
- Samrane, K., & Bouhaouss, A. (2022). Experimental tests of cadmium and trace metals adsorption on natural clays and activated carbon from wet phosphoric acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 144, 109866. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109866>
- Samrane, K., Boulif, R., Dhiba, D., & Bouhaouss, A. (2018a). Improvements and intensification of industrial co-crystallization process for cadmium removal from wet phosphoric acid. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY*, 7(10), 152-163. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1476369>
- Samrane, K., Boulif, R., Dhiba, D., & Bouhaouss, A. (2018b). IMPROVEMENTS AND INTENSIFICATION OF INDUSTRIAL CO-CRYSTALLIZATION PROCESS FOR CADMIUM REMOVAL FROM WET PHOSPHORIC ACID. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY* 7(10), 152-163. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1476369>
- Santos, I. D., Rodrigues, S. L., Siqueira, J. O., Monte, M. B. M., & Dutra, A. J. B. (2016). Effect of partial oxidation of organic matter on cadmium leaching from phosphate. *Minerals Engineering*, 99, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.021>

- Sastre, A. M., & Szymanowski, J. (2005). EXTRACTION | Solvent Extraction Principles. Dans P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (édit.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (p. 569-577). Elsevier.
- Schweitzer, G. K., & Pesterfield, L. L. (2010). *The aqueous chemistry of the elements*. Oxford University Press.
- Silva, R. A., Hawboldt, K., & Zhang, Y. (2018). Application of resins with functional groups in the separation of metal ions/species – a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(6), 395-413. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1459619>
- Simonescu, C. M., Lavric, V., Musina, A., Antonescu, O. M., Culita, D. C., Marinescu, V., . . . Pandeale, A. M. (2020). Experimental and modeling of cadmium ions removal by chelating resins. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112973. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112973>
- Singh, D. K., Mondal, S., & Chakravartty, J. K. (2016). Recovery of Uranium from Phosphoric Acid: A Review. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 34(3), 201-225. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1169142>
- Skidmore, H. J., & Hutter, K. J. (1999). *Methods of purifying phosphoric acid* (Brevet n° US5945000A). U.S. Patent and Trademark Office. <https://patentimages.storage.googleapis.com/db/3c/e3/161f9533ee05b2/US5945000.pdf>
- Société financière internationale - Groupe de la Banque mondiale. (2007). *Directives environnementales, sanitaires et sécuritaires pour la production d'engrais phosphatés*. https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/583c87fd-62ea-4597-bdf7-444b8c09ae12/031_Phosphate%2BFertilizer%2BPlants.pdf?MOD=AJPERES&CVID=nPtiDM4&ContentCache=NONE&CACHE=NONE
- Speight, J. G. (2017). Chapter Three - Industrial Inorganic Chemistry. Dans J. G. Speight (édit.), *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers* (p. 111-169). Butterworth-Heinemann.
- Stavrinou, A., Aggelopoulos, C. A., & Tsakiroglou, C. D. (2020). A Methodology to Estimate the Sorption Parameters from Batch and Column Tests: The Case Study of Methylene Blue Sorption onto Banana Peels. *Processes*, 8(11), 1467. <https://doi.org/10.3390/pr8111467>
- Sumotarto, U., Hendrasto, F., Meirawati, M., & Hasibuan, I. H. P. (2018). Possible generation and existence of quartz veins at Cisolok Geothermal Area. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 212(1), 012031. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/212/1/012031>
- Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., & Manero, M.-H. (2020). Adsorption - Aspects théoriques. Dans *Techniques de l'ingénieur*. Éditions T.I. <https://doi.org/10.51257/a-v2-j2730>
- Taha, M. H. (2021a). Solid-liquid extraction of uranium from industrial phosphoric acid using macroporous cation exchange resins: MTC1600H, MTS9500, and MTS9570. *Separation Science and Technology*, 56(9), 1562-1578. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1787446>
- Taha, M. H. (2021b). Sorption of U(VI), Mn (II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II) from multi-component phosphoric acid solutions using MARATHON C resin. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(10), 12475-12489. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11256-3>

- Taha, M. H., Masoud, A. M., Khawassek, Y. M., Hussein, A. E. M., Aly, H. F., & Guibal, E. (2020). Cadmium and iron removal from phosphoric acid using commercial resins for purification purpose. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(25), 31278-31288. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09342-7>
- Tatangelo, A. (2006). *Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces*. [Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne]. <https://theses.hal.science/tel-00784807/document>
- The Essential Chemical Industry. (2017). *Phosphoric acid*. <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phosphoric-acid.html>
- Touati, M., Benna-Zayani, M., Kbir-Arighuib, N., Trabelsi-Ayadi, M., Buch, A., Grossiord, J. L., . . . Stambouli, M. (2009). Extraction of cadmium (II) from phosphoric acid media using the di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D2EHDTPA): Feasibility of a continuous extraction-stripping process. *Hydrometallurgy*, 95(1), 135-140. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.012>
- Trémillon, B. (1965). *Les separations par les resines échangeuses d'ions*. Gauthier-Villars.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- Ulrich, A. E. (2019). Cadmium governance in Europe's phosphate fertilizers: Not so fast? *Science of The Total Environment*, 650, 541-545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.014>
- Urtiaga, A. M., Alonso, A., Ortiz, I., Daoud, J. A., El-Reefy, S. A., Pérez de Ortiz, S., & Gallego, T. (2000). Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid. *Journal of Membrane Science*, 164(1), 229-240. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00197-0)
- Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>
- Vaisala. (2023). *Wet Process Phosphoric Acid Production*. <https://www.vaisala.com/system/files/documents/Wet-Process-Phosphoric-Acid-Production-application-note-B211987EN.pdf>
- VALCO Group. (2021). *Phosphoric acid – Manufacturing process for Phosphoric acid* : . <https://www.valcogroup-valves.com/faq-2/phosphoric-acid-manufacturing-process-for-phosphoric-acid/>
- Van der Hagen, M., & Järnberg, J. (2009). 140. *Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids* (Report No. 2009; 43(7)). The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals.
- Vergili, I., Gönder, Z. B., Kaya, Y., Gürdağ, G., & Çavuş, S. (2017). Sorption of Pb (II) from battery industry wastewater using a weak acid cation exchange resin. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 498-507. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.018>

- Virčíková, E., & Fedor, J. (1991). Leaching behaviour of arsenic trisulphide with sodium hydroxide solution. *Hydrometallurgy*, 27(1), 1-6. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90073-U](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90073-U)
- Wajima, T. (2017). A new carbonaceous adsorbent for heavy metal removal from aqueous solution prepared from paper sludge by sulfur-impregnation and pyrolysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 112, 342-352. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.033>
- Wajima, T. (2020). Carbonaceous Adsorbent Derived from Sulfur-Impregnated Heavy Oil Ash and Its Lead Removal Ability from Aqueous Solution. *Processes*, 8(11), 1484. <https://doi.org/10.3390/pr8111484>
- Wang, B., Lan, J., Bo, C., Gong, B., & Ou, J. (2023). Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. *RSC advances*, 13(7), 4275-4302. <https://doi.org/10.1039/D2RA07911A>
- Wang, B., Yang, L., Luo, T., & Cao, J. (2021). Study on the Kinetics of Hydration Transformation from Hemihydrate Phosphogypsum to Dihydrate Phosphogypsum in Simulated Wet Process Phosphoric Acid. *ACS Omega*, 6(11), 7342-7350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05432>
- Wang, B., Zhou, Z., Xu, D., Wu, J., Yang, X., Zhang, Z., & Yan, Z. (2022). A new enrichment method of medium-low grade phosphate ore with high silicon content. *Minerals Engineering*, 181, 107548. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107548>
- Wang, X., Song, J., Chen, Y., Xiao, H., Shi, X., Liu, Y., . . . Chen, X. (2020). CO₂ Absorption over Ion Exchange Resins: The Effect of Amine Functional Groups and Microporous Structures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(38), 16507-16515. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03189>
- Wiryanawan, A., Retnowati, R., Burhan, P., & Syekhfani, S. (2018). METHOD OF ANALYSIS FOR DETERMINATION OF THE CHROMIUM (Cr) SPECIES IN WATER SAMPLES BY SPECTROPHOTOMETRY WITH DIPHENYLCARBAZIDE. 2018, 5(1), 10. <https://jeest.ub.ac.id/index.php/jeest/article/view/120>
- Witkamp, G. J. (1989). *Crystallization of calcium sulfate and uptake of impurities* [Thèse de doctorat, Delft University of Technology]. <http://resolver.tudelft.nl/uuid:26692755-c4b2-476a-be86-bb9737d891ba>
- Xiong, C., & Yao, C. (2009). Study on the adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by D152 resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 815-820. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.082>
- Yousef, N. S., Farouq, R., & Hazzaa, R. (2016). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of nickel ions from aqueous solutions by an ion-exchange resin: application of two and three parameter isotherm models. *Desalination and Water Treatment*, 57(46), 21925-21938. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1132474>
- Zhang, T., Wang, W., Zhao, Y., Bai, H., Wen, T., Kang, S., . . . Komarneni, S. (2021). Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chemical Engineering Journal*, 420, 127574. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127574>

- Zhou, X., & Zhou, X. (2014). THE UNIT PROBLEM IN THE THERMODYNAMIC CALCULATION OF ADSORPTION USING THE LANGMUIR EQUATION. *Chemical Engineering Communications*, 201(11), 1459-1467. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>
- Zhu, Z., Peng, Y., Hatton, T. A., Samrane, K., Myerson, A. S., & Braatz, R. D. (2016). Crystallization of Calcium Sulphate During Phosphoric Acid Production: Modeling Particle Shape and Size Distribution. *Procedia Engineering*, 138, 390-402. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.098>