

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM

par

Jacques PROSPERT

Rapport CEA - R 2835

CEA-R 2835 — PROSPERT Jacques

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM

Sommaire :

Le phosphate de zirconium a été étudié en vue de son utilisation comme échangeur d'ions : le premier but à atteindre a été de mettre au point une préparation pouvant se révéler facilement utilisable ainsi qu'aisément reproductible. A cet effet, plusieurs essais ont été effectués en faisant varier les rapports molaires du phosphore et du zirconium.

Quelques propriétés physiques, telle la diffraction des rayons X, ont été abordées. Ensuite, l'étude a porté sur certaines propriétés chimiques, particulièrement les pourcentages d'eau libre et d'eau de structure par des pertes au feu, utilisation de la méthode de Karl-Fisher, ainsi que des pertes de poids à la thermobalance.

Enfin, on a tenté d'utiliser l'échangeur à la séparation des ions alcalins. Les études statiques ont permis de constater que l'ordre de fixation de ces ions était $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Les essais effectués en colonne ont montré que Na^+ et K^+ étaient aisément séparables entre eux, ainsi que du couple Rb^+-Cs^+ , ce dernier couple semblant assez difficile à dissocier.

1966

62 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2835 — PROSPERT Jacques

STUDY OF SOME PROPERTIES OF ZIRCONIUM PHOSPHATE

Summary :

Zirconium phosphate has been studied with a view to using it as an ion-exchanger : the first objective was to develop a method of preparation easy to apply and also reproducible. To this end, several tests were carried out varying the molar ratios of phosphorus and of zirconium.

Some physical properties such as the diffraction of X-rays were examined. The work then involved certain chemical properties, particularly the percentages of free water and structural water given by the loss on calcination, the Karl-Fisher method and the weight losses by thermogravimetry.

Finally an attempt was made to apply the exchanger to the separation of alkaline ions. The static tests showed that the order of fixation of these ions was $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Tests with columns showed that Na^+ and K^+ were easily separable, as was the Rb^+-Cs^+ mixture, this last pair being fairly difficult to dissociate.

1966

62 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIII.*

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIII.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jacques PROSPERT

PREMIÈRE THÈSE

Étude de quelques propriétés du phosphate de zirconium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 mai 1963 devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE

Président

PANNETIER
SOUCHAY

}

Examineurs

A mes parents,

A ma femme

Le travail exposé dans ce mémoire a été exécuté dans les laboratoires du Département des Radioéléments, Section de Séparation des Produits de Fission du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay et dans les laboratoires de Chimie Nucléaire Appliquée de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Je tiens à remercier le Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay pour l'aide matérielle et technique qu'il m'a apportée et, plus particulièrement :

- M. FISCHER, Chef du Département des Radioéléments,
- M. RAGGENBASS et M. LEFEVRE de la Section de Séparation des Produits de Fission.

Je remercie M. le Professeur LAFFITE pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury, ainsi que M. le Professeur PANNETIER et M. le Professeur SOUCHAY pour avoir accepté d'en être membres.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur KIKINDAI pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués, ainsi que pour la sollicitude qu'il n'a cessé de me témoigner : je désire qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance, ainsi que Mme KIKINDAI pour les encouragements qu'elle a bien voulu me donner durant mon séjour à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Je remercie enfin mes camarades J.Y. OLLIVIER et J.R. FEUGA et le personnel du laboratoire pour les marques de sympathie qu'ils m'ont toujours témoignées.

INTRODUCTION

1/HISTORIQUE

Le développement de l'étude et de la fabrication des échangeurs d'ions est relativement récent si on le compare à celui d'autres techniques chimiques : mais c'est l'intérêt présenté par cette technique concernant la séparation des terres rares qui en a véritablement développé l'étude.

L'histoire de l'échange d'ions a été étudiée par R. KUNIN [1]. Les premières recherches véritables remontent au milieu du siècle dernier : en effet, en 1850, paraissaient les premiers articles sur ce sujet [2] [3] précisant la nature de la fixation des ions calcium et ammonium par les sols, montrant, entre autres choses, que l'échange se faisait en quantités équivalentes, certains ions se fixant plus facilement que d'autres et surtout que les alumino-silicates étaient responsables de l'échange et qu'on pouvait les synthétiser et obtenir un produit présentant des qualités échangeuses.

Ces travaux furent poursuivis, en particulier, par E. EICHORN [4], E. LEMBERG [5], R. GANS [6] [7] [8] et G. WIEGNER [9], GANS étant le premier à essayer d'appliquer les zéolithes sur une échelle industrielle pour l'adoucissement des eaux et le traitement des solutions sucrées ; mais leur emploi fut bientôt limité car on s'aperçut qu'ils n'étaient stables que dans un faible intervalle de pH.

ADAMS et HOLMES [10] constatèrent alors que certaines résines synthétiques pouvaient échanger des ions et que, de plus, elles supportaient un grand intervalle de pH. Puis ce fut, en 1944, la découverte, par d'ALELIO [11], des résines synthétiques qui sont très stables et ont une très grande capacité : ce sont les résines dérivant du styrène et les résines acryliques. Depuis, leur nombre s'est considérablement accru et le nombre des brevets et publications les concernant est devenu très important puisque KUNIN en a relevé 1200 pour l'année 1958 seulement.

Toutes ces études ont amené les chercheurs à échauffer plusieurs théories de l'échange d'ions.

- La première, dite "Théorie du réseau cristallin", trouve son origine dans les travaux de L. PAULING [12] [13] et W.L. BRAGG [14] : ceux-ci sont partis du fait que dans un solide ionique les constituants du réseau cristallin sont présents en tant qu'ions et non molécules. Dans ce cas, chaque ion est entouré d'un nombre déterminé d'ions de charge opposée, cette détermination se faisant par le nombre de coordination de l'ion et la neutralité électrique : il en résulte que les ions situés à la surface sont moins liés que ceux du centre. Si donc le cristal est placé dans un milieu très polarisé, tel l'eau, les forces d'attraction sont très diminuées, si bien que l'échange ou la réaction avec un autre ion est très possible. La facilité de cet échange dépend de la nature des forces de liaison, la concentration et la charge de l'ion qui se fixe sur le cristal et la taille des deux ions.

Bien que reposant sur une théorie cristalline, le mécanisme peut très bien s'appliquer aux échangeurs organiques et minéraux.

- La seconde, dite "Théorie de la double couche", proposée par H. HEIMHOLTZ [15], puis modifiée par M. GOUY [16] et O. STERN [17], est fondée sur les propriétés électrocinétiques des colloïdes. Elle conduit à assimiler l'échangeur à un lit fixe entouré par un nuage de charges diffus et mobile. Les ions présents dans ce nuage diffus peuvent s'échanger avec des ions de même charge du milieu extérieur : puisque la loi de la neutralité électrique doit être maintenue, l'échange est stoechiométrique.

- La troisième, dite "Théorie de la membrane de Donnan", part de la constatation de

l'inégalité de la distribution des ions de part et d'autre d'une membrane. Dans ce cas, on assimile l'échangeur à l'ion non diffusable. L'avantage de cette théorie est qu'elle permet d'obtenir une relation quantitative.

2/ ECHANGEURS D'IONS MINERAUX

La découverte des échangeurs organiques avait rejeté dans l'ombre les échangeurs minéraux : effectivement, ceux-ci ne pouvaient rivaliser ni sur le plan de la stabilité en fonction du pH, ni généralement sur celui des capacités.

Cependant, on s'est à nouveau intéressé à eux avec le développement de l'énergie atomique. On eut alors besoin d'échangeurs d'ions capables de résister aux hautes températures et pressions ainsi que de supporter une irradiation intense sans destruction. En effet, G.I. CATHERS [18] a étudié l'effet du rayonnement sur les résines organiques : le facteur le plus important est la perte de capacité mais il n'est pas seul. Il y a, en outre, des changements de propriétés physiques et chimiques et il est probable que la sélectivité est affectée. Il a ainsi pu constater que la Dowex 50 exposée à une source de Cobalt 60 perd de 15 à 35 % de capacité par Watt-heure d'énergie absorbée par gramme de résine sèche. Les résultats montrent que la diminution de capacité dépend inversement de la vitesse d'irradiation car la plus faible perte fut obtenue avec la source la plus intense.

Si donc on a, tout de même, pu utiliser les résines échangeuses d'ions; pour les solutions moyennement actives, il a fallu trouver de nouveaux matériaux échangeurs qui, tout en présentant une capacité convenable sur une large bande de pH, puissent être utilisés entre autre pour [19] :

- le traitement de l'eau à haute température afin d'enlever les produits de corrosion et les impuretés ioniques : les échangeurs d'ions sont déjà utilisés à cet effet, mais on doit refroidir l'eau pour éviter la destruction de la résine,

- la purification et le conditionnement de l'eau modératrice et de refroidissement dans les réacteurs à eau pressurisée,

- séparations chimiques et purification dans des champs d'irradiation intense,

- catalyse des réactions à température élevée.

En se fondant sur les propriétés des quelques échangeurs minéraux connus, on a pensé que des matériaux minéraux insolubles seraient supérieurs en stabilité aux échangeurs organiques.

C'est ainsi que la montmorillonite présente des propriétés échangeuses dans l'eau à 300 °C [20] ainsi d'ailleurs que les zéolithes [21], mais ces matériaux n'étaient pas utilisables ne résistant guère aux acides et l'échange se faisant relativement lentement.

Les premières recherches sur de nouveaux échangeurs ont été menées presque parallèlement aux Etats-Unis par K.A. KRAUS et al. [22 à 27] et en Grande Bretagne par C.B. AMPHLETT et al. [28 à 33].

K.A. KRAUS a observé que des précipités obtenus en mélangeant un sel de zirconium et de l'acide phosphorique présentaient des propriétés absorbantes pour les cations. Il s'est ensuite aperçu que ceci n'était pas une propriété exclusive du phosphate de zirconium. En effet, les oxydes et hydroxydes de zirconium, étain, titane et d'autres métaux sont, en général, échangeurs d'anions en solution acide et de cations en solution basique ; cependant, ces tendances varient largement avec l'oxyde. De plus, ces propriétés d'échange de cations s'étendent à un grand nombre de composés tels les molybdates de zirconium.

C.B. AMPHLETT a constaté, par exemple, que les arsénates, tungstates, molybdates de zirconium, thorium, titane avaient des propriétés analogues.

De nombreux autres composés minéraux montrent aussi ces propriétés, tel le phosphomolybdate d'ammonium.

Le plus intéressant du point de vue utilisation en énergie atomique semble être cependant le phosphate de zirconium. C'est pourquoi, après les chercheurs cités plus haut, de nombreux chimistes se sont penchés sur la question, dont : R. BITTEL et R. PLATZER [34], I.J. GAL et O.S. GAL [35] E. MERTZ [36], G.H. NANCOLLAS [37], G. ALBERTI [38 à 41], A. CONTE [38] [39] [41] et G. GRASSINI [40], J.M. PEIXOTO CABRAL [42], E.M. LARSEN [43] et D.R. VISSERS [43] [44], L. BAETSLE [45] [46], J. PELSMAEKERS [45] et D. HUYS [46], N. MICHAEL [47] [48], D. FLETCHER [47] et D.E. CROUCHES [48].

Les recherches que nous avons effectuées portent sur la préparation et l'étude, tant de propriétés physiques que chimiques, du produit obtenu.

1^{re} PARTIE

FABRICATION DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM ET ÉTUDE DE LA COMPOSITION DU PRODUIT OBTENU

Le phosphate de zirconium a longtemps été utilisé pour la détermination quantitative du zirconium [49]. Dans ce cas, on le précipite à partir d'une solution de zirconium en milieu sulfurique très acide avec un excès d'acide phosphorique conduisant à un rapport moléculaire $\frac{PO_4}{Zr}$ supérieur à 2. En lavant et séchant ce produit à la température ambiante, on obtient un solide amorphe translucide. Si on le met dans l'eau, il se fractionne avec bruit.

K.A. KRAUS, dans son premier article, obtenait le phosphate par précipitation, centrifugation et séchage : ensuite, il écrasait le produit afin d'obtenir une faible granulométrie et le tamisait.

La préparation la plus utilisée par la suite a été celle préconisée par C.B. AMPHLETT.

Si on précipite directement le phosphate de zirconium en versant une solution de phosphate ou d'acide phosphorique dans une solution d'un sel de zirconium, on obtient un précipité gélatineux qui décante très lentement et est très difficile à filtrer. Sous certaines conditions, on peut préparer un produit filtrable, finement divisé, présentant des propriétés d'échange [50] : mais la taille des particules est trop faible pour l'utilisation à grande échelle sur colonnes.

Afin d'obtenir un produit granulaire utilisable, C.B. AMPHLETT verse de l'acide phosphorique ou une solution de phosphate dans une solution de sel de zirconium en milieu acide correspondant à l'anion. Ce sel peut être du nitrate de zirconyle en milieu nitrique normal ou de l'oxychlorure de zirconium en milieu chlorhydrique ou perchlorique ou, encore, du sulfate de zirconyle dans de l'acide sulfurique. L'ordre d'addition des réactifs est sans importance et les vitesses d'addition et d'agitation peuvent varier dans de grandes limites, sous réserve que la mixtion soit efficace.

C.B. AMPHLETT a constaté, d'autre part, que la précipitation peut se faire à 50 °C sans dommages pour le produit final. Si on augmente la température, on obtient un gel plus transparent. Si on accroît la concentration de l'acide phosphorique au-delà de 6 N, on obtient un produit poudreux non utilisable, mais ceci ne se produit pas avec des concentrations analogues en ions phosphates provenant de phosphates alcalins.

Cependant, le gel ainsi obtenu ne peut être filtré et lavé aisément, c'est pourquoi C.B. AMPHLETT a cherché à le coaguler, soit par addition de base pour enlever l'excès d'acide, soit par lavage continu avec de l'eau suivi de décantation. Le premier procédé présentant l'inconvénient de saturer le produit en ions alcalins, c'est le second qui a été préféré.

Pour expliquer cette floculation, C.B. AMPHLETT a fait l'hypothèse que le gel consiste en particules chargées négativement, stabilisées par des ions H^+ en présence d'acide libre et floculées par les ions OH^- après neutralisation, ceci dans le cas d'une floculation par la soude.

On filtre alors sous vide, puis on lave jusqu'à un pH voisin de 3. Le gel est ensuite séché jusqu'à former des granulés analogues au silicagel. On obtient alors des grains très irréguliers présentant des craquelures et des bulles d'air ; par immersion dans l'eau, ils fractionnent bruyamment pour donner, après séchage, un produit ne fractionnant plus lorsqu'on le met dans de l'eau à même température que lors de l'opération précédente. Si la température de l'eau est supérieure, il y a de nouveau fractionnement.

C.B. AMPHLETT a effectué une série de préparations en changeant les proportions relatives d'ions phosphates et de zirconium.

La préparation précédente a servi de base à la plupart des chercheurs.

Elle a été cependant modifiée par I. J. GAL et O. S. GAL qui utilisent une solution de sel de zirconium dans l'acide correspondant à l'anion à la normalité 4N. Après lavage, décantation et filtration, ils écrasent le précipité et le traitent à nouveau à 50 °C avec une solution diluée d'acide phosphorique contenant de l'acide chlorhydrique afin d'augmenter les propriétés échangeuses.

D'autres préparations peu différentes de celles-ci ont été proposées [51 à 53]. Quant à nous, nous avons effectué un grand nombre de préparations en faisant varier les proportions relatives des réactifs afin d'étudier l'influence de ces facteurs sur le rapport moléculaire final $\frac{P}{Zr}$. D'autre part, nous avons utilisé comme flocculant l'eau oxygénée, préconisée par STAROZ [54], qui permet une floculation excellente sans l'introduction d'ions gênants. Toutes nos préparations rentrent dans le cadre suivant :

- Mode opératoire : 25 grammes d'oxychlorure de zirconium sont dissous dans environ 50 ml. d'eau permutée. Après filtration, on ajoute du peroxyde d'hydrogène à 110 volumes qui sert de flocculant. On effectue ensuite la précipitation par adjonction de 130 ml. d'acide phosphorique 2N, faite assez lentement. On a choisi ce volume de 130 ml. car on a constaté, qu'un utilisant de l'acide phosphorique 2N, la viscosité augmentait brusquement pour un volume versé de 120 ml. l'adjonction de 10 ml. supplémentaires permet de rendre une certaine fluidité et d'augmenter l'efficacité de l'agitation. Afin que celle-ci puisse s'effectuer constamment, il est nécessaire d'avoir un assez grand volume de solution. Si on précipite avec de l'acide plus concentré, l'augmentation de la viscosité se retrouve pour un volume d'acide versé proportionnellement moins important.

Après décantation pendant 48 heures, on effectue une série de lavages et décantations afin d'amener le pH de la solution surnageante à la valeur comprise entre 3 et 4. On filtre alors sur Büchner et on laisse sécher à la température ambiante (des essais ont été faits à différentes températures mais celle-ci semble la plus probable). Le produit se trouve alors sous la forme précisée par C. B. AMPHLETT, c'est-à-dire gros grains présentant des craquelures et des bulles d'air. On le met à fractionner dans de l'eau permutée et on fait une suite de cycles séchage-fractionnement jusqu'à cessation de ce dernier. Il faut remarquer que le produit final obtenu ne doit pas être laissé à l'air si on veut éviter tout fractionnement ultérieur. En effet, il est relativement hygroscopique et la quantité d'eau incluse varie avec l'état hygrométrique de l'air.

Il est ensuite tamisé.

Afin, comme je l'ai dit plus haut, de faire varier le rapport moléculaire final $\frac{P}{Zr}$ pour 25 g. d'oxychlorure de zirconium, nous avons mis successivement 3, 5, 7, 10 ou 15 ml. d'eau oxygénée, puis 130 ml. d'acide phosphorique 2N, 3N, 4N, ou 5N.

Etude du rapport moléculaire final $\frac{P}{Zr}$

Cette étude n'a été poursuivie, à notre connaissance, que par D. R. VISSERS et L. BAETSLE et J. PELSMAEKER.

L'attention de D. R. VISSERS s'est concentrée sur les rapports $\frac{P}{Zr}$ inférieurs à l'unité, tandis que la nôtre, ainsi que celle des autres chercheurs, s'est portée sur ceux supérieurs à 1.

La méthode de détermination que nous avons utilisée consiste en une fusion alcaline suivie d'une dissolution du phosphate dans l'eau, le zirconium restant insoluble sous forme de ZrO_2 . On le dose gravimétriquement. Le phosphate est alors précipité sous forme de phosphomolybdate d'ammonium. On le redissout dans un excès de soude que l'on dose par de l'acide chlorhydrique.

Mode opératoire : 0,2500 g. de phosphate de zirconium sont pesés dans une capsule de platine avec 4 grammes environ de carbonate de sodium. Le tout est porté au four à gaz à 1100° environ pendant 4 heures.

La capsule est ensuite plongée dans un bécher contenant de l'eau permutée et on doit attendre 48 heures au moins avant d'effectuer la suite du dosage afin de permettre une dissolution pratiquement complète. Ce délai peut cependant être réduit en chauffant le bécher à environ 70 °C. Dans ce cas, il est ramené à environ 20 heures.

Ensuite, on filtre, puis on calcine le filtre, ce qui nous donne le zirconium sous forme de ZrO_2 , d'où le nombre de moles de Zirconium par gramme de phosphate initial par la formule :

$$M_{Zr} = \frac{m}{ZrO_2} \times \frac{1}{0.25} = \frac{4 m}{123,2}$$

d'où :

$$M_{Zr} = \frac{m}{30,8}$$

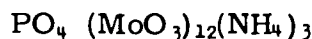
Où : M_{Zr} est le nombre de millimoles de zirconium par gramme de phosphate de zirconium, m est le poids de ZrO_2 trouvé après calcination du précipité.

Pour déterminer la quantité de phosphore, nous avons utilisé une méthode intermédiaire entre celles préconisées par G. CHARLOT [55] et A.I. VOGEL [56].

Le filtrat obtenu précédemment est étendu à 500 ml. dont on prélève 50 ml. auxquels on ajoute 50 ml. d'eau, puis 30 ml. d'acide nitrique concentré et 20 ml. d'ammoniaque concentrée. On porte à ébullition, puis on laisse refroidir jusqu'à une température comprise entre 40° et 45°, ceci afin d'éviter la précipitation d'acide molybdique lors de l'adjonction de molybdate d'ammonium ; on ajoute celui-ci sous forme d'une solution à 15 % dont on verse 15 ml. goutte à goutte avec forte agitation, ce qui précipite le phosphomolybdate d'ammonium :



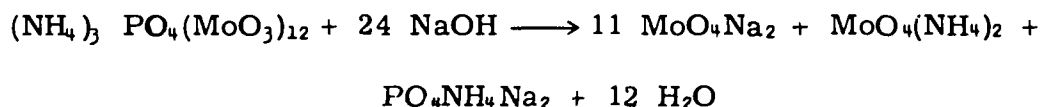
On laisse ensuite déposer le précipité pendant 20 minutes et on le filtre sur verre fritté N° 4. On convertit alors le précipité en :



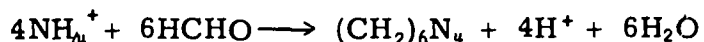
par lavage avec une solution de nitrate de potassium à 1 %. Ce lavage est terminé lorsque le filtrat est neutre.

Le précipité est alors dissous dans 100 ml. de soude N/100.

On a la réaction :



Afin de doser les ions NH_4^+ , trop faiblement acides pour être titrés, on utilise la méthode suivante, fondée sur le fait que l'aldéhyde formique donne avec les ions NH_4^+ de l'hexaméthylène tétramine $(CH_2)_6N_4$ avec libération d'une quantité correspondante d'ions H^+ :



En fait, dans la solution, on a l'acide correspondant à l'hexaméthylène tétramine, soit $(CH_2)_6N_4 H^+$.

On prépare donc une solution de formol à 30 % préalablement neutralisée en présence de phénolphtaléine, ceci afin d'éliminer l'acide formique. Dans cette solution, on dissout 150 mg de phénolphtaléine par litre. On en prélève 12,5 ml. que l'on met dans le bécher avant titration par l'acide chlorhydrique.

Ceci conduit finalement à 26 moles de NaOH neutralisées pour 1 mole de phosphore, d'où le nombre de millimoles de phosphore par gramme de phosphate de zirconium.

Un calcul d'erreur étant difficile à faire parce qu'il est probable que l'erreur la plus importante est due au fait qu'une partie du phosphate est retenue par la zircone ZrO_2 , nous l'avons estimée expérimentalement en partant de phosphate disodique étalonné.

- Mode opératoire : 0,5371 g. de PO_4HNa_2O représentant 1,5 millimole de phosphore ont été mis dans une capsule de platine en présence de 0,3219 g. de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ représentant 1 millimole de zirconium et de 6,9559 g. de CO_3Na . La capsule a été mise au four à gaz pendant 4 heures et on a ensuite fait le dosage comme précédemment :

Nous avons trouvé

1,50 mM de P

1,03 mM de Zr

soit un rapport

$$R = \frac{1,50}{1,03} = 1,46$$

Le rapport initial prévu étant de 1,5, l'erreur relative est donc de 2,7 %.

Nous avons effectué au moins 3 dosages par préparation et à chaque dosage 3 précipitations de phosphomolybdate d'ammonium.

D'autre part, une expérience a été faite afin de constater que la granulométrie du phosphate analysé n'intervient pas.

Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau I.

Tableau I

Rapports moléculaires $\frac{P}{Zr}$ en fonction des quantités de PO_4H_3 et de floculant

Nor- malité cc de l'acide H_2O_2 PO_4H_3	3 cc	5 cc	7 cc	10 cc	15 cc
2 N	<u>PZr 1 :</u> $P_{moy} = 4,22$ $Zr_{moy} = 3,68$ $R_{moy} = 1,15 \pm 0,02$	<u>PZr 3 :</u> $P_{moy} = 4,44$ $Zr_{moy} = 3,70$ $R_{moy} = 1,20 \pm 0,04$	<u>PZr 5 :</u> $P_{moy} = 4,50$ $Zr_{moy} = 3,76$ $R_{moy} = 1,20 \pm 0,04$	<u>PZr 7 :</u> $P_{moy} = 4,32$ $Zr_{moy} = 3,59$ $R_{moy} = 1,20 \pm 0,04$	
	<u>PZr 2 :</u> $P_{moy} = 4,10$ $Zr_{moy} = 3,54$ $R_{moy} = 1,17 \pm 0,06$	<u>PZr 4 :</u> $P_{moy} = 4,36$ $Zr_{moy} = 3,86$ $R_{moy} = 1,13 \pm 0,04$	<u>PZr 6 :</u> $P_{moy} = 4,20$ $Zr_{moy} = 3,48$ $R_{moy} = 1,21 \pm 0,03$	<u>PZr 8 :</u> $P_{moy} = 4,32$ $Zr_{moy} = 3,50$ $R_{moy} = 1,23 \pm 0,04$	
3 N	<u>PZr 9 :</u> $P_{moy} = 5,20$ $Zr_{moy} = 3,40$ $R_{moy} = 1,53 \pm 0,01$	<u>PZr 10 :</u> $P_{moy} = 5,40$ $Zr_{moy} = 3,30$ $R_{moy} = 1,63 \pm 0,00$	<u>PZr 11 :</u> $P_{moy} = 5,20$ $Zr_{moy} = 3,28$ $R_{moy} = 1,59 \pm 0,02$	<u>PZr 12 :</u> $P_{moy} = 5,14$ $Zr_{moy} = 3,46$ $R_{moy} = 1,59 \pm 0,02$	<u>PZr 13 :</u> $P_{moy} = 5,26$ $Zr_{moy} = 3,50$ $R_{moy} = 1,51 \pm 0,05$
4 N	<u>PZr 14 :</u> $P_{moy} = 5,84$ $Zr_{moy} = 3,30$ $R_{moy} = 1,76 \pm 0,02$	<u>PZr 16 :</u> $P_{moy} = 5,80$ $Zr_{moy} = 3,20$ $R_{moy} = 1,81 \pm 0,04$	<u>PZr 18 :</u> $P_{moy} = 5,56$ $Zr_{moy} = 3,50$ $R_{moy} = 1,59 \pm 0,03$	<u>PZr 19 :</u> $P_{moy} = 5,06$ $Zr_{moy} = 3,56$ $R_{moy} = 1,42 \pm 0,03$	<u>PZr 20 :</u> $P_{moy} = 5,98$ $Zr_{moy} = 3,30$ $R_{moy} = 1,81 \pm 0,04$
	<u>PZr 15 :</u> $P_{moy} = 5,64$ $Zr_{moy} = 3,12$ $R_{moy} = 1,81 \pm 0,04$	<u>PZr 17 :</u> $P_{moy} = 5,70$ $Zr_{moy} = 3,18$ $R_{moy} = 1,79 \pm 0,03$			<u>PZr 21 :</u> $P_{moy} = 6,16$ $Zr_{moy} = 3,40$ $R_{moy} = 1,81 \pm 0,04$
5 N	<u>PZr 22 :</u> $P_{moy} = 6,08$ $Zr_{moy} = 3,13$ $R_{moy} = 1,94 \pm 0,00$	<u>PZr 23 :</u> $P_{moy} = 5,52$ $Zr_{moy} = 3,24$ $R_{moy} = 1,70 \pm 0,03$	<u>PZr 24 :</u> $P_{moy} = 5,40$ $Zr_{moy} = 2,94$ $R_{moy} = 1,84 \pm 0,06$	<u>PZr 25 :</u> $P_{moy} = 5,08$ $Zr_{moy} = 3,02$ $R_{moy} = 1,69 \pm 0,08$	<u>PZr 26 :</u> $P_{moy} = 5,48$ $Zr_{moy} = 3,16$ $R_{moy} = 1,74 \pm 0,04$

On peut constater que le rapport moléculaire $\frac{P}{Zr}$ augmente généralement avec la concentration de l'acide phosphorique (donc la quantité) lors de la précipitation, ceci pour les concentrations 2N, 3N et 4N. Pour la concentration 5N, nous trouvons des résultats voisins de ceux obtenus pour la concentration 4N.

Si on trace la droite correspondant aux rapports $\frac{P}{Zr}$ initiaux dans les réactifs qui sont les suivants (fig. 1) :

ac PO_4H_3	2N	3N	4N	5N
rapport	1,12	1,68	2,24	2,80

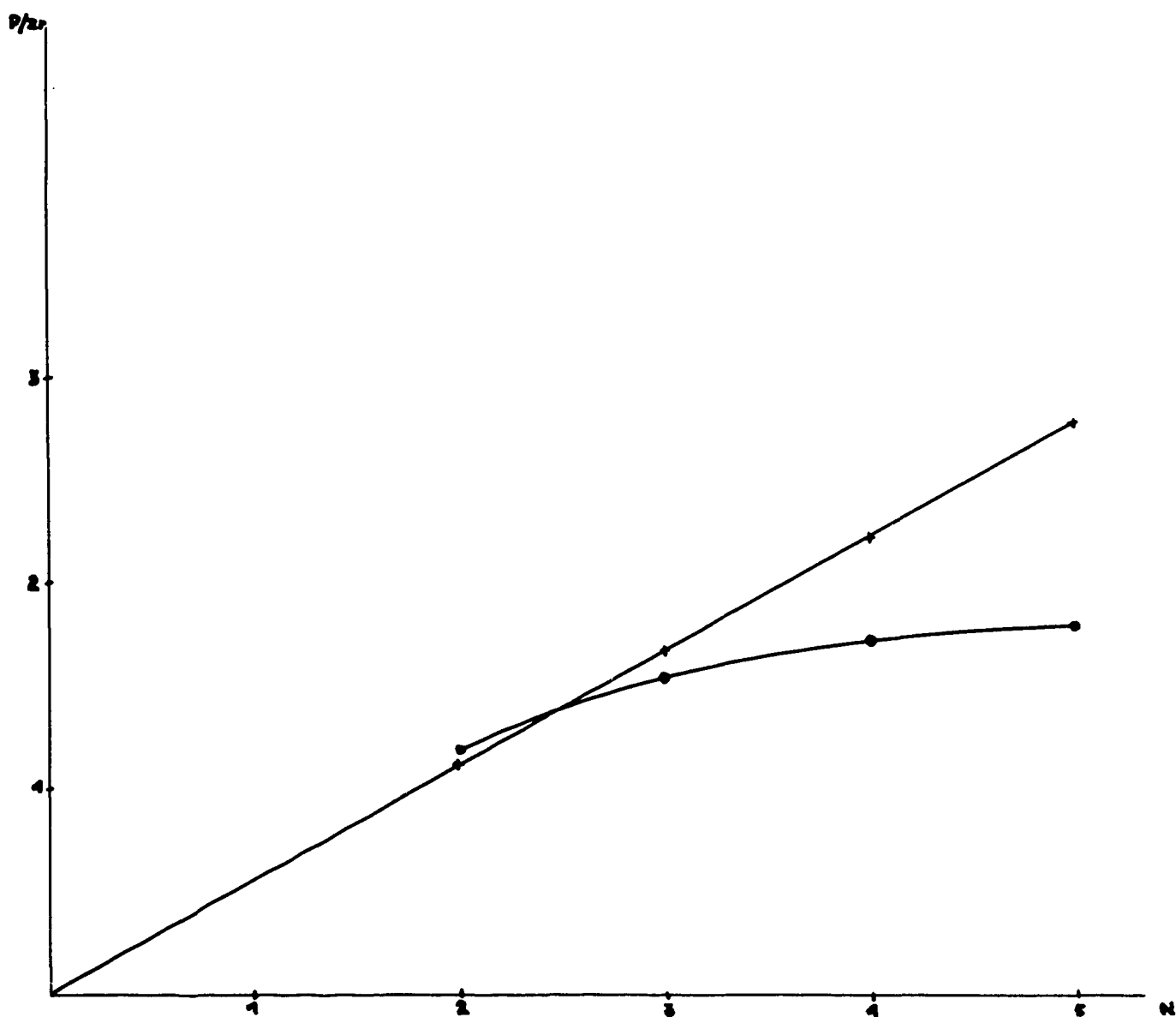


Fig. 1 - Rapports moléculaires P/Zr théoriques et expérimentaux en fonction de la normalité de l'acide PO_4H_3 .
+ Rapport théorique
o Rapport expérimental

On constate que si pour la première série de préparations (ac. phosphorique 2N, préparation : 1 à 8) nous sommes au-dessus de la droite, ce qui montre que tout le phosphore est précipité et non tout le zirconium, pour les suivantes nous sommes au-dessous de cette droite et nous obtenons un rapport qui semble se stabiliser à environ 1,80.

Ceci correspond aux résultats enregistrés par L. BAETSLE et J. PELSMAEKERS [45], le rapport constant trouvé par ceux-ci étant de 1,67.

Cependant, nous avons constaté que ces rapports ne sont pas définitifs. En effet, toutes les préparations ayant un rapport final supérieur à 1,40 présentent lors de leur utilisation une perte d'acide phosphorique due vraisemblablement à deux phénomènes :

- acide phosphorique inclus
- hydrolyse

Nous en reparlerons dans un autre chapitre.

D'autre part, on peut constater que généralement la quantité d'eau oxygénée n'influe guère sur le rapport $\frac{P}{Zr}$. Il faut pourtant noter certaines anomalies présentées nettement par les préparations 18 et 19 étant donnés les résultats de la même série. Nous pensons qu'elles sont dues aux conditions de séchage. En effet, une préparation a été effectuée à la demande du Commissariat à l'Energie Atomique par la Société PROSIM : cette préparation a été faite sur la base de la préparation 19, en faisant varier certaines conditions de séchage. Les résultats ont été les suivants :

- séchage à 50° en atmosphère sèche et sous une épaisseur de 1 cm.

Rapport : 1ère Préparation - $1,40 \pm 0,04$

$$P_{\text{moy.}} = 4,85 \quad Zr_{\text{moy.}} = 3,45$$

- séchage à 50° en atmosphère sèche et sous une épaisseur de 4 cm.

Rapport : 1ère Préparation - $1,39 \pm 0,04$

$$P_{\text{moy.}} = 4,94 \quad Zr_{\text{moy.}} = 3,55$$

2ème Préparation - $1,48 \pm 0,04$

$$P_{\text{moy.}} = 5,05 \quad Zr_{\text{moy.}} = 3,42$$

- séchage à 80° en atmosphère humide et sous une épaisseur de 1 cm.

Rapport : 1ère Préparation - $1,55 \pm 0,03$

$$P_{\text{moy.}} = 5,33 \quad Zr_{\text{moy.}} = 3,43$$

- séchage à 80° en atmosphère humide et sous une épaisseur de 4 cm.

Rapport 1ère Préparation $1,53 \pm 0,07$

$$P_{\text{moy.}} = 5,35 \quad Zr_{\text{moy.}} = 3,51$$

Si donc les résultats sont relativement reproductibles d'une préparation à l'autre, sous réserve de conditions identiques, on constate cependant que la température de séchage, ainsi que l'humidité de l'air, ont une influence certaine.

D'autre part, si la quantité de peroxyde d'hydrogène ne semble guère influencer sur le rapport $\frac{P}{Zr}$, il faut ajouter qu'elle intervient nettement sur la floculation. En effet, la vitesse de décantation augmente nettement avec la quantité de peroxyde d'hydrogène tandis que le volume occupé en est nettement plus faible.

2^{ème} PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM

1/GRANULOMETRIE

L'importance de la granulométrie est primordiale lors de l'utilisation du phosphate de zirconium en colonne : en effet, comme nous le verrons dans une partie ultérieure, la vitesse d'échange est faible, ce qui limite l'utilisation comme échangeur ; or nous avons pu constater qu'elle était imposée par la vitesse de diffusion dans les grains, ce qui nous a conduit à essayer de limiter le diamètre de ceux-ci. Toutefois, on ne doit pas descendre au-dessous d'une certaine valeur, sinon la perte de charge dans la colonne devient excessive.

Nous avons effectué la granulométrie de deux façons :

- par tamisage
- par lévigation dans une série de colonnes de diamètres croissants

a) Tamisage

Ce procédé n'a été utilisé de façon systématique que pour les préparations utilisant l'acide phosphorique 2N ou 4N.

Il a été effectué avec une série de tamis dont les mailles avaient pour dimensions : 0,050 mm ; 0,100 mm ; 0,200 mm ; 0,315 mm ; 0,500 mm.

Pour chaque tamisage nous avons déterminé le diamètre moyen (ϕ_{moy}), correspondant à 50 % de phosphate non retenu, le diamètre correspondant à 90 % de phosphate non retenu (ϕ_{90}) et le diamètre correspondant à 40 % de phosphate non retenu (ϕ_{40}). Ces deux derniers permettant de calculer un coefficient d'homogénéité :

$$C_h = \frac{\phi_{90}}{\phi_{40}}$$

Ce coefficient est d'autant plus voisin de 1 que le produit est plus homogène.

Les résultats sont les suivants :

On constate que la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée n'influe que pour les préparations avec de l'acide 2N et ceci assez faiblement. C'est pourquoi si on fait la moyenne des résultats obtenus pour chaque concentration, on voit que l'augmentation de cette concentration conduit à des particules dont le diamètre moyen est plus faible et la distribution plus régulière.

b) Lévigation

Nous avons utilisé une série de colonnes de diamètres croissants :

1 cm ; 1,2 cm ; 1,4 cm ; 1,6 cm ; 1,8 cm ; 2 cm ; 2,2 cm ; 2,4 cm ; 2,6 cm ; 2,8 cm ; 3 cm .

Le tout était alimenté par une pompe à débit constant, le phosphate étant introduit au haut de la première colonne.

Tableau II

Diamètre moyen (ϕ_{moy}) et coefficient d'homogénéité C en fonction de la préparation.

Nor- malité de l'acide H_2O_2 PO_4H_3	3	5	7	10	15	Moyenne des résultats
2N	<u>PZr 1</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,33 \text{ mm}$ $C_h = 1,40$	<u>PZr 3</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,36 \text{ mm}$ $C = 1,54$ <u>PZr 4</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,38 \text{ mm}$ $C_h = 1,74$	<u>PZr 5</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,40 \text{ mm}$ $C_h = 1,70$	<u>PZr 6</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,43 \text{ mm}$ $C_h = 1,90$		$\phi_{\text{moy}} = 0,38 \text{ mm}$ $C_h = 1,66$
4N	<u>PZr 14</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,29 \text{ mm}$ $C_h = 1,37$ <u>PZr 15</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,36 \text{ mm}$ $C_h = 1,50$	<u>PZr 16</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,29 \text{ mm}$ $C_h = 1,41$	<u>PZr 18</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,24 \text{ mm}$ $C_h = 1,59$	<u>PZr 19</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,38 \text{ mm}$ $C_h = 1,74$	<u>PZr 20</u> : $\phi_{\text{moy}} = 0,23 \text{ mm}$ $C_h = 1,44$ <u>PZr 21</u> $\phi_{\text{moy}} = 0,29 \text{ mm}$ $C_h = 1,68$	$\phi_{\text{moy}} = 0,28 \text{ mm}$ $C_h = 1,53$

Nous avons calculé par la formule de Stokes, le diamètre maximum des grains correspondant à chaque colonne.

$$\frac{\pi d^3 (\varphi_s - \varphi_l) g}{6} = 6\pi r \eta v$$

où d est le diamètre des grains

φ_s la densité du solide

φ_l la densité de l'eau

r le rayon des grains

η la viscosité de l'eau

v la vitesse de déplacement du liquide

Opérant à 18 °C nous avons donc :

$$\eta_{18^\circ} = 1,0559 \cdot 10^{-2} \text{ poises}$$

$$\varphi_l = 0,99862$$

La densité du phosphate utilisé (PZr, 11), déterminée au picnomètre, étant de 2,27 et le débit de 45 l/h, ceci nous conduit à :

$$d = \frac{0,0493}{D} \text{ cm.}$$

où d est le diamètre minimum des grains dans la colonne et D le diamètre de la colonne en centimètres.

Nous avons ensuite effectué des prélèvements dans chaque colonne et nous avons déterminé le diamètre des grains au microscope, statistiquement.

Ceci nous a donné les résultats du tableau III

On constate que l'accord avec la formule de Stokes est bon : ceci s'explique par le fait qu'on trouve toutes les formes de grains.

En conséquence, si on utilise le phosphate de zirconium en lit fluidisé par exemple, on pourra appliquer la formule de Stokes.

Tableau III

Diamètre moyen des particules dans les colonnes de lévigation en fonction des diamètres des colonnes (débit 45 l/h = Temp. 18°)

Diamètre de la colonne en cm	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
Diamètre minimum des particules restant dans la colonne	0,0493	0,0410	0,0352	0,0308	0,0274	0,0246	0,0224	0,0205	0,0190	0,0176	0,0164
Diamètre moyen	>0,0493	0,0451	0,0381	0,0330	0,0291	0,0260	0,0235	0,0215	0,0198	0,0183	0,0170
Diamètre moyen mesuré		0,0442	0,0405	0,0296	0,0272	0,0241	0,0244	0,0192			

c) Granulométrie en fonction de la température de séchage

Une préparation a été effectuée pour savoir l'influence de la température de séchage sur le comportement du phosphate de zirconium.

Elle a été divisée après un premier séchage à la température ambiante en lots respectivement séchés ensuite à :

25°, 50°, 75°, 100°, 125°, 150°, 175°, 200°, 225°, 250°

Les diamètres moyens sont les suivants

Tableau IV

Diamètre moyen des grains de phosphate de zirconium et coefficient d'homogénéité en fonction de la température de séchage.

θ de séchage	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°
ϕ_{moy}	0,50	0,47	0,47	0,47	0,46	0,46	0,45	0,44	0,44	0,42
C_h	1,33	1,41	1,41	1,41	1,44	1,44	1,41	1,41	1,41	1,40

On constate donc que le diamètre moyen varie assez peu avec, toutefois, une faible tendance à décroître quand la température de séchage croît tandis que le coefficient d'homogénéité est pratiquement constant.

D'autre part si on trace les courbes (fig. 2) du pourcentage de phosphate de zirconium compris entre deux tamis successifs en fonction de la température de séchage, on constate que les pourcentages des très fines et des très grosses particules ne varient guère alors que ceux des particules correspondant aux diamètres voisins du diamètre moyen varient assez sensiblement surtout entre 25° et 50° et entre 225° et 250° ce qui explique la variation plus sensible du diamètre moyen pour ces valeurs alors que le coefficient d'homogénéité reste inchangé.

2/DENSITE

Les mesures de densité n'ont été faites que pour trois préparations : PZr 11, PZr 19 et PZr préparé par Prosim (séchage à 50° sous une épaisseur de 1 cm).

Pour les deux premières préparations, elles ont été prises au picnomètre en utilisant l'eau comme liquide.

Nous avons trouvé :

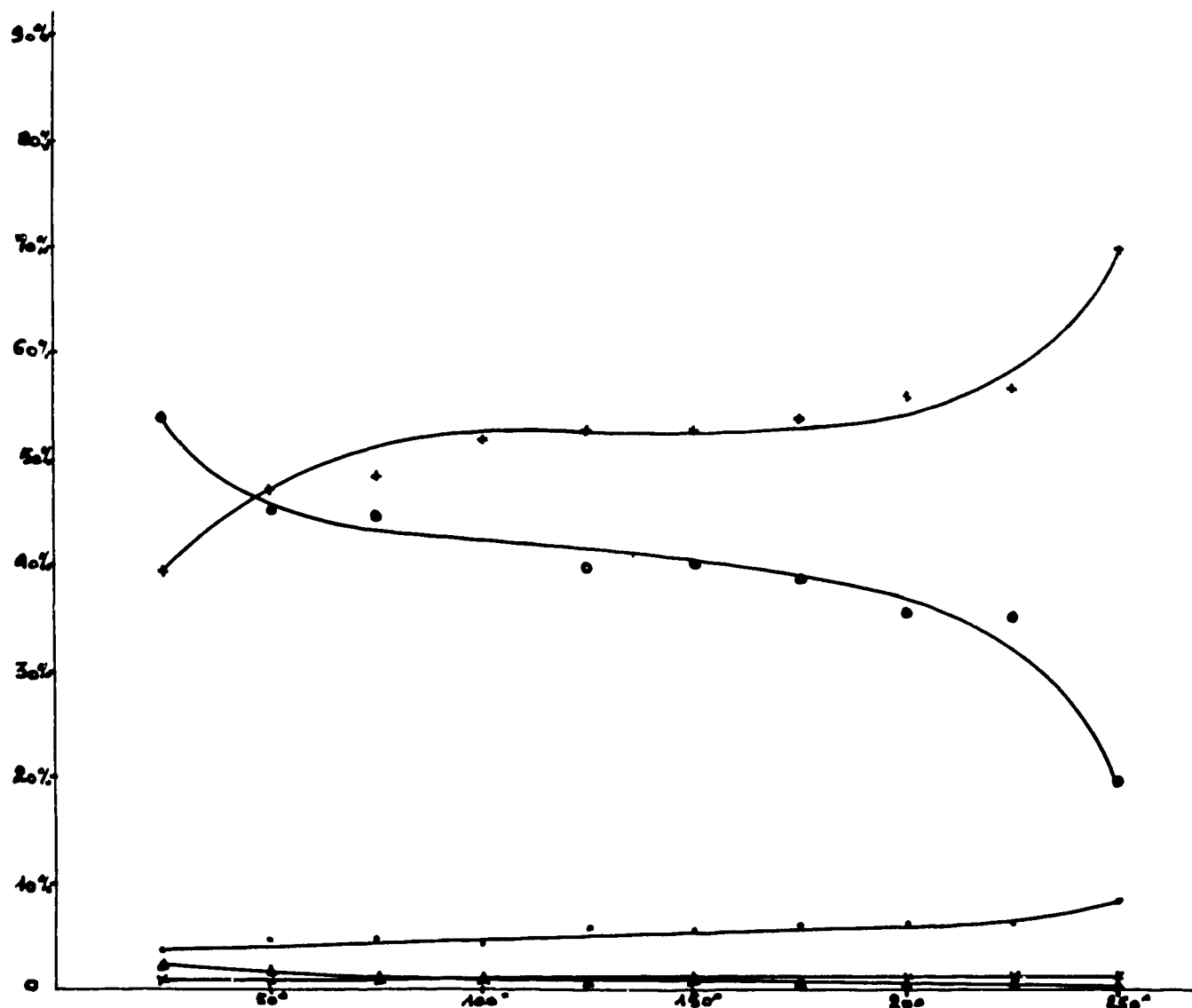


Fig. 2 - Pourcentages de PZr compris entre deux tamis successifs en fonction de la température de séchage, diamètre
 × $\Phi < 0,2$ mm
 • $0,2 \text{ mm} < \Phi < 0,315$ mm
 + $0,315 \text{ mm} < \Phi < 0,5$ mm
 o $0,5 \text{ mm} < \Phi < 0,8$ mm
 Δ $\Phi > 0,8$ mm

PZr 11 d = 2,27

PZr 19 d = 2,34

Pour la troisième préparation, nous avons utilisé comme liquides l'eau et le benzène, ceci afin de vérifier si les résultats concordaient et si donc les résultats précédents étaient valables.

Nous avons obtenu :

$d_1 = 2,24_5$ en utilisant l'eau

$d_2 = 2,25_2$ en utilisant le benzène

Les résultats se correspondent donc bien.

Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles données par L. BAETSLE et J. PELSMAEKERS [45].

3/ETUDE AUX RAYONS X ET PAR DIFFRACTION DES ELECTRONS, ET HYPOTHESES SUR LA STRUCTURE :

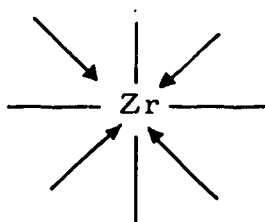
Les essais ont été faits sur la préparation PZr 19. Le produit a été étudié dans des conditions semblables à celles décrites par L. BAETSLE et J. PELSMAEKERS [45], c'est-à-dire en utilisant une chambre de Debye et Sherrer avec un monochromateur de Guinier (monochromateur en quartz à cristal courbé) : la raie $K\alpha$ du cuivre a été employée.

Afin d'obtenir un résultat plus probant, le produit a aussi été étudié par diffraction des électrons : on peut déduire de cette étude que le produit est amorphe avec, peut-être, une très faible amorce d'organisation.

Toutefois, quelques chercheurs ont formé des hypothèses quant aux structures possibles : les études les plus complètes ont été effectuées par L. BAETSLE et J. PELSMAEKERS [45] ainsi que par N. MICHAEL, W.D. FLETCHER, M.J. BELL et D.E. CROUCHER [57].

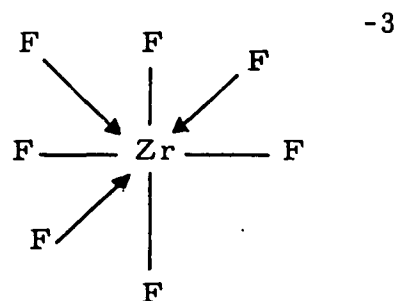
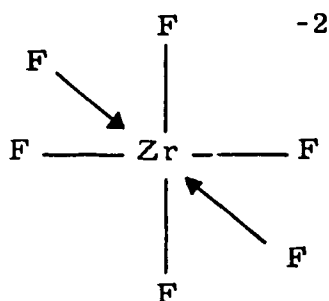
Rappelons, tout d'abord, quelques éléments de la chimie du zirconium : certains faits sont assez bien élucidés pour qu'on puisse affirmer que sa valence normale est de 4 et qu'il peut réaliser les liaisons de coordination 5,6,7,8, les valences 2 et 3 ne sont connues que dans des cas très particuliers. D'autre part, un grand nombre de groupes hydroxyles liés au zirconium est instable et est éliminé par perte d'une ou plusieurs molécules d'eau avec formation d'une structure zircone $Zr=O$, cette dernière étant très stable et tendant à rester non altérée durant les transformations chimiques.

On peut donc considérer l'atome de zirconium comme ayant des positions de valence :



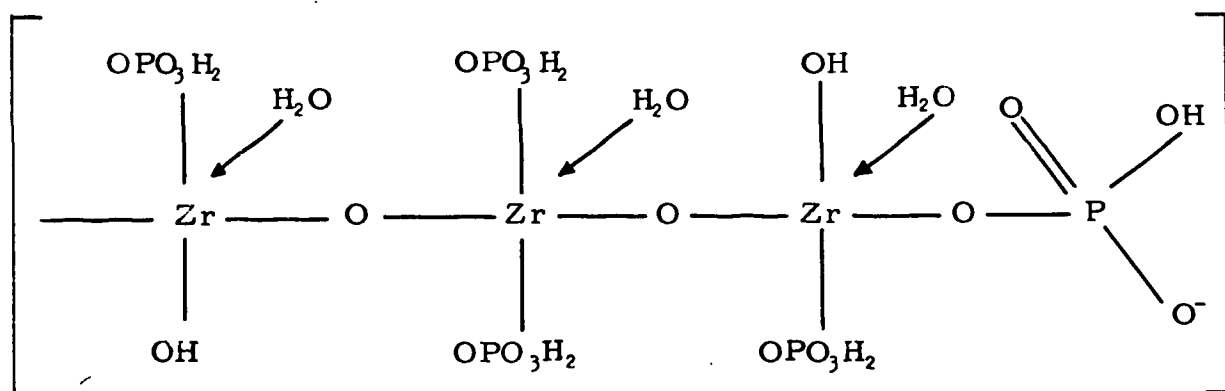
où les traits sont des liaisons de covalence normales et les flèches des liaisons de coordination.

C'est ainsi qu'on a pu constater l'existence des ions

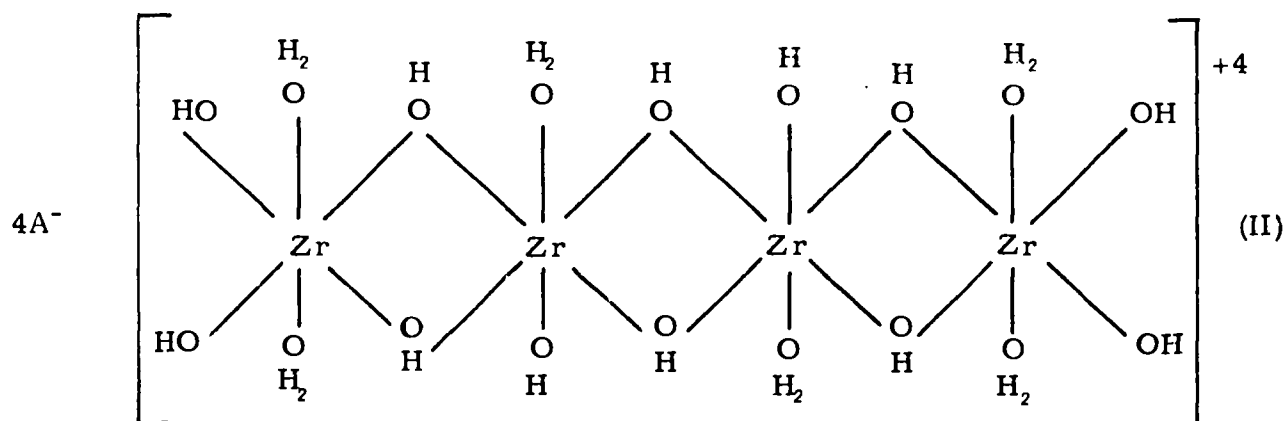
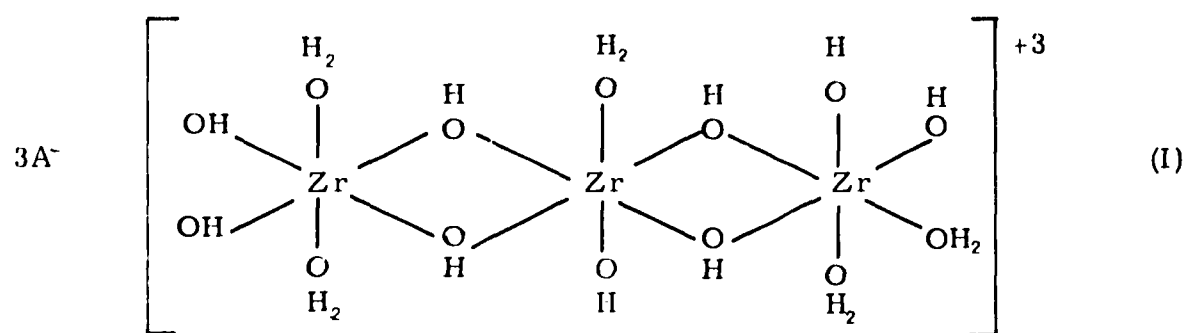


Il faut remarquer, en outre, que ce n'est que très rarement que les quatre valences normales du zirconium ne sont pas réalisées.

Les premiers chercheurs cités plus haut, tenant compte des caractéristiques de titration, de l'hydratation et du fait qu'ils avaient constaté un rapport moléculaire $\frac{P}{Zr}$ égal à 5/3 ainsi qu'une capacité de 4,3 meq/gr de PZr ont proposé la structure suivante :

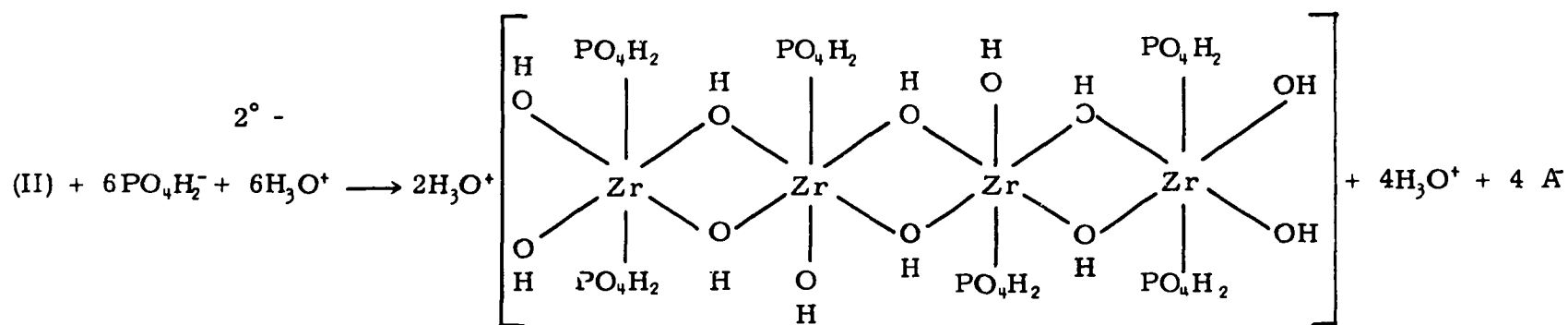
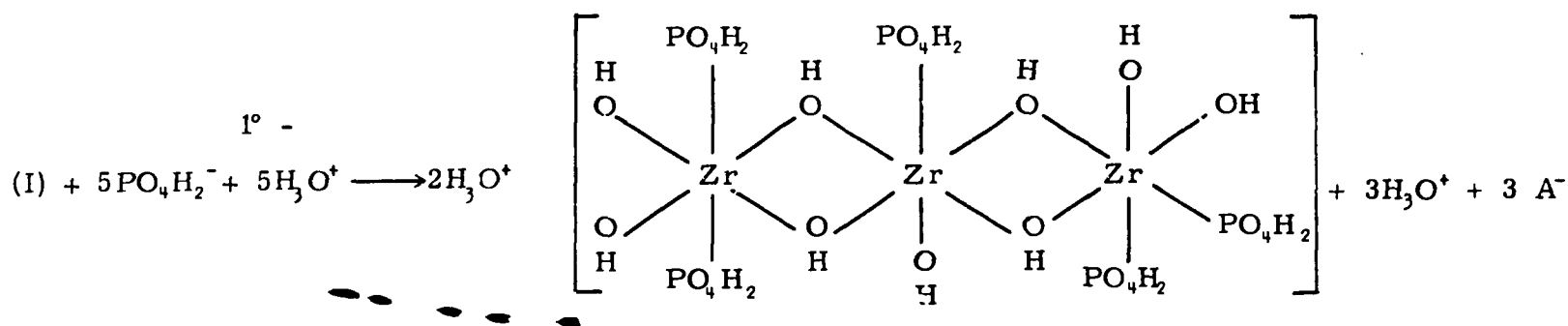


Les seconds sont partis du fait que les sels de zirconium doivent exister en solution sous l'une des deux formes suivantes :



L'adjonction d'acide PO_4H_3 0,1N à une solution de Zr^{+4} 0,005 M en milieu NO_3 H N conduit, selon eux, au remplacement des groupes H_2O par les ions PO_4H_2^- et non à celui des groupes hydroxyles libres ou de liaison, parce que l'excès d'acide ajouté est faible.

Ceci conduirait aux structures possibles suivantes :



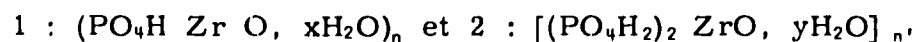
Ce qui conduirait aux rapports $\frac{P}{Zr}$

$$1^\circ - \frac{P}{Z_r} = 1,667$$

$$2^{\circ} - \frac{P}{Z_r} = 1,50$$

Les résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus ne leur ont pas permis de trancher entre ces deux structures.

Quant à nous, les résultats de nos observations ne nous permettent d'infirmier ni de confirmer ces différentes structures. Toutefois, nous pensons qu'il peut exister d'autres structures, le phosphate de zirconium pouvant être considéré alors comme résultant d'un mélange de ces différentes structures. Nous avons pensé que nous pouvions avoir, en particulier :



Les expériences que nous avons entreprises en étudiant la perte de poids à la thermobalance donnent des résultats en accord avec ceux trouvés par R. P. HAMLEN [58] : celui-ci avait préparé du $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \text{ZrO}, x\text{H}_2\text{O}$ et il a constaté la présence de 2 zones de perte de poids rapide entre 18° et 595° , ce que nous avons également remarqué. Nous pouvons donc penser qu'il y a une forte présomption pour la présence de $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \text{ZrO}$ dans les phosphates que nous avons précipités. Les différents rapports molaires $\frac{\text{P}}{\text{Zr}}$ que nous avons trouvés correspondraient alors à des proportions différentes entre les phosphates 1 et 2, ceci nous ayant été ensuite confirmé par une détermination de capacité totale.

3^{ème} PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

1/PERTE AU FEU ET POURCENTAGE D'EAU :

Le phosphate de zirconium étant relativement hygroscopique, afin d'obtenir des résultats comparables pour nos différentes préparations, nous avons décidé de ramener les capacités et autres grandeurs au résidu sec obtenu après passage au bec Mecker pendant une heure.

D'autre part, de nombreuses expériences ont été entreprises parallèlement pour déterminer le pourcentage d'eau libre, ceci par la méthode de KARL-FISHER, et afin d'étudier la courbe de perte de poids à la thermobalance.

a) Perte au feu

Nous avons constaté que, dans ce domaine, la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée lors de la précipitation, pour une même concentration d'acide phosphorique, n'influe guère.

Par contre, si nous faisons la moyenne des résultats obtenus pour chaque concentration d'acide phosphorique, nous obtenons les résultats suivants :

Tableau V

Perte au feu en fonction de la quantité d'acide phosphorique utilisée lors de la précipitation.

Concentration de l'acide phosphorique	2 N	3 N	4 N	5 N
Perte au feu	27,4 %	21,1 %	21,7 %	21 %

Ceci nous montre que lorsque le phosphate est précipité avec un net excès d'acide phosphorique, la perte au feu prend une valeur pratiquement constante, nettement inférieure à celle trouvée avec un phosphate obtenu avec précipitation totale des ions phosphate.

D'autre part, des essais ont été faits avec une préparation analogue au PZr 1 (acide phosphorique 2N et 3 ml. de peroxyde d'hydrogène). Cette préparation avait été divisée en 5 parties séchées respectivement à :

Température ambiante ($\simeq 18^\circ$), 50° , 100° , 150° , 200° .

Les pertes au feu respectives ont été :

Tableau VI

Perte au feu en fonction de la température de séchage

θ ambiante $\simeq 18^\circ$	50°	100°	150°	200°
31,1 %	27,7 %	22,4 %	19 %	18 %

Si l'on trace la courbe représentative (fig. 3), on constate que les trois premiers points sont alignés, représentant donc une perte proportionnelle à la température de séchage, ce qui est tout à fait normal.

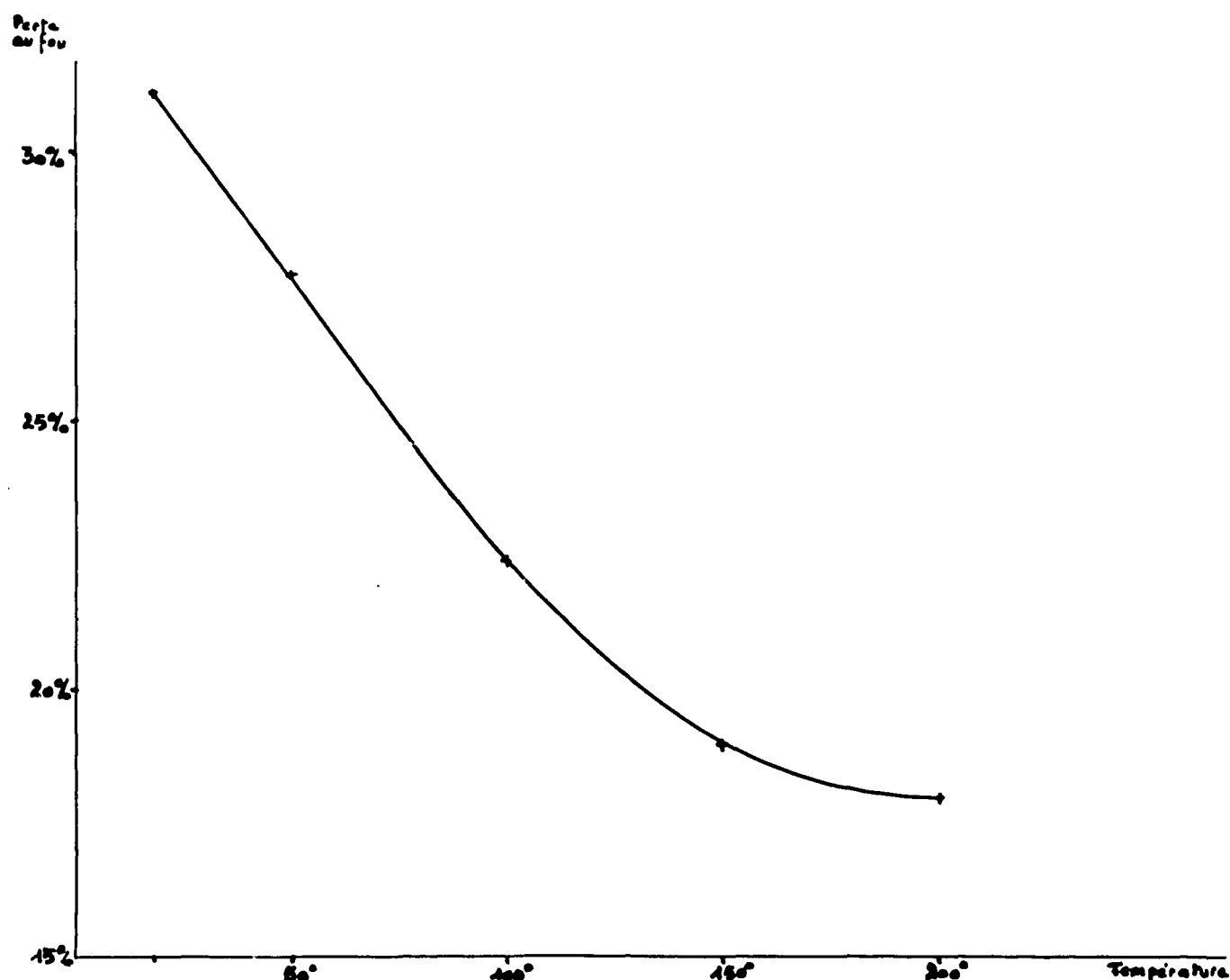


Fig. 3 - Perte au feu en fonction de la température de séchage.

Cependant, si l'on considère que, après séchage, les échantillons ont été laissés à l'air libre, on remarque qu'il y a eu, par séchage, une perte de poids irréversible ; celle-ci étant proportionnelle à la température de séchage de l'ambiante à 100°, c'est donc un départ d'eau que nous constatons, tout au moins jusqu'à 200°.

b) Détermination du pourcentage d'eau libre par la méthode de KARL-FISHER

Nous avons tout d'abord constaté que la perte de l'eau libre s'effectuait très lentement si nous laissions le phosphate sous forme de granulé. C'est pourquoi nous avons été obligés d'utiliser du phosphate pulvérisé. D'autre part, afin d'éliminer l'incertitude due au caractère hygroscopique du produit, nous avons toujours effectué parallèlement une détermination de perte au feu.

Les résultats que nous donnerons ne portent que sur des préparations dont nous connaissons le rapport molaire $\frac{P}{Zr}$ au moment de l'expérience. Ces résultats sont les suivants :

<u>PZr 2</u> (PO_4H_3 2N, 3 ml. H_2O_2)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Perte au feu : 26 \%} \\ \text{Eau libre : 26,1 \%} \end{array} \right\}$	$\Delta = + 0,1 \%$
$\frac{P}{Zr} = 1,17$		
<u>PZr 4</u> (PO_4H_3 2N, 5 ml. H_2O_2)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Perte au feu : 25,9 \%} \\ \text{Eau libre : 25,2 \%} \end{array} \right\}$	$\Delta = + 0,7 \%$
$\frac{P}{Zr} = 1,13$		
<u>PZr 19</u> (PO_4H_3 4N, 10 ml. H_2O_2)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Perte au feu : 23,7 \%} \\ \text{Eau libre : 20,1 \%} \end{array} \right\}$	$\Delta = + 3,6 \%$
$\frac{P}{Zr} = 1,40$		

PZr de fabrication Prosim

(PO_4H_3 4N, 10 ml. H_2O_2)

$$\frac{\text{P}}{\text{Zr}} = 1,40$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Perte au feu : } 30,1 \% \\ \text{Eau libre : } 26,5 \% \end{array} \right\} \Delta = + 3,6 \%$$

On constate donc une nette différence entre les résultats concernant des préparations obtenues lors de précipitations sans excès d'acide phosphorique et avec excès d'acide phosphorique.

Cette différence a toujours été constatée lors de nos différents essais. C'est pourquoi nous avons pensé qu'elle était due, soit à un excès d'acide phosphorique inclus dans les grains et s'évaporant lors du chauffage, soit à un départ d'eau de constitution.

c) Perte de poids à la thermobalance

Les premiers essais effectués avec une montée en température de $300^\circ/\text{heure}$ n'ont montré aucune anomalie sur la courbe qui présentait une perte de poids rapide entre l'ambiante et 200° , puis une perte faible (ces expériences, étant donnée la capacité de la thermobalance, ne nous ont amenés qu'à une température maximum de 900° environ).

Nous avons utilisé ensuite une montée en température de $120^\circ/\text{heure}$ environ. Nous avons pu constater que la courbe de perte de poids dépendait de la préparation (voir fig. 4 et 5). En effet, pour les préparations effectuées avec un excès d'acide phosphorique, nous avons remarqué un second décrochement sur la courbe entre les températures 400° et 590° .

Les résultats se traduisent numériquement par :

Tableau VII

Pertes de poids observées à la thermobalance dans divers intervalle de température en fonction de la préparation (montée en température : $120^\circ/\text{heure}$).

Intervalle de température Fabrication	θ ambiante -200°	$200^\circ-400^\circ$	$400^\circ-450^\circ$	$>450^\circ$	$\theta_{\text{max.}}$
PZr 2	22,8 %	3,1 %	0,5 %	1,5 %	700°
PZr 7	25 %	1,8 %	0,7 %	1,9 %	625°
PZr 13	18,6 %	2,8 %	1,8 %	2,8 %	700°
PZr 24	19 %	3,1 %	2,3 %	3,2 %	700°
PZr 26	20,1 %	2,4 %	2,2 %	2,3 %	650°

Les PZr 2 et PZr 7 ont été faits avec de l'acide 2N. Le PZr 13 avec de l'acide 3N et les PZr 24 et 26 avec de l'acide 5N.

On remarque donc une nette différence entre les premières préparations et les dernières.

Nous avons primitivement pensé que la différence était due à de l'acide phosphorique inclus d'autant plus que lors des essais effectués sur colonne avec ces dernières préparations, on constatait la présence d'acide phosphorique dans la solution à la sortie de la colonne.

Nous avons donc fait une expérience dans le but de déterminer si de l'acide se dégageait effectivement. Nous avons porté à une température de 450° pendant 2 heures, 1 gramme de PZr 24 dans un four garni d'un tube de silice et balayé par un courant d'azote. Avant et après le four était placé un barboteur contenant de la soude 0,01 N (voir fig. 6).

Nous avons, ensuite, analysé les solutions contenues dans les barboteurs par colorimétrie.

- Dans le barboteur N° 1, il n'y avait pas d'acide phosphorique.

- Dans le barboteur N° 2, nous avons trouvé $75 \cdot 10^{-3}$ mg de phosphore, soit 0,0024 millimole de phosphore pour 1 gramme de phosphate. Ceci était donc négligeable.

De plus, après avoir laissé du PZr 23 pendant 5 heures sur bec Mecker, nous l'avons à nouveau dosé pour déterminer le rapport P/Zr :

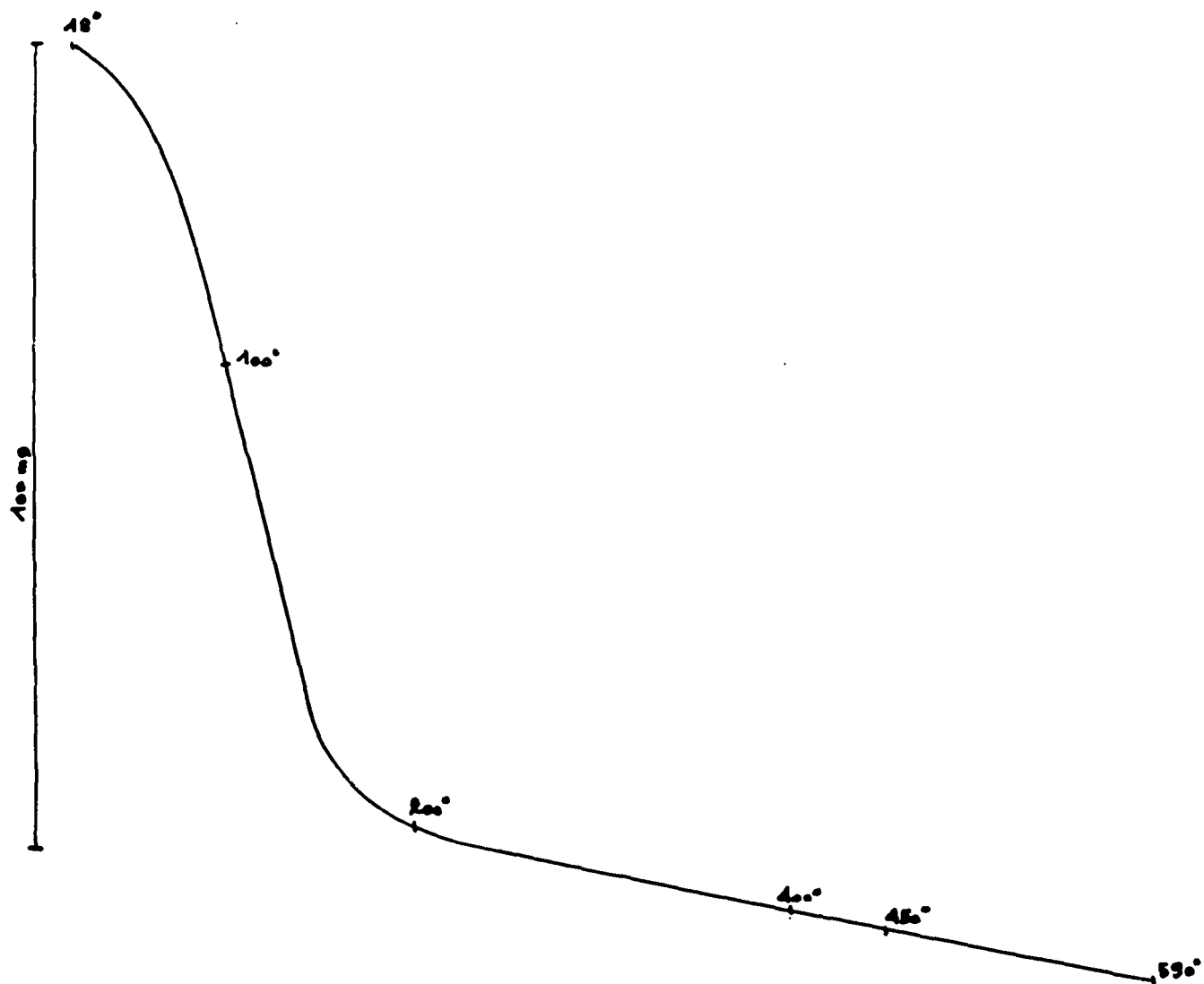


Fig. 4 - Perte de poids à la thermobalance en fonction de la température PZr 7; P/Zr : 1,20; Poids initial : 0,4g. Montée en température : 120°/h.

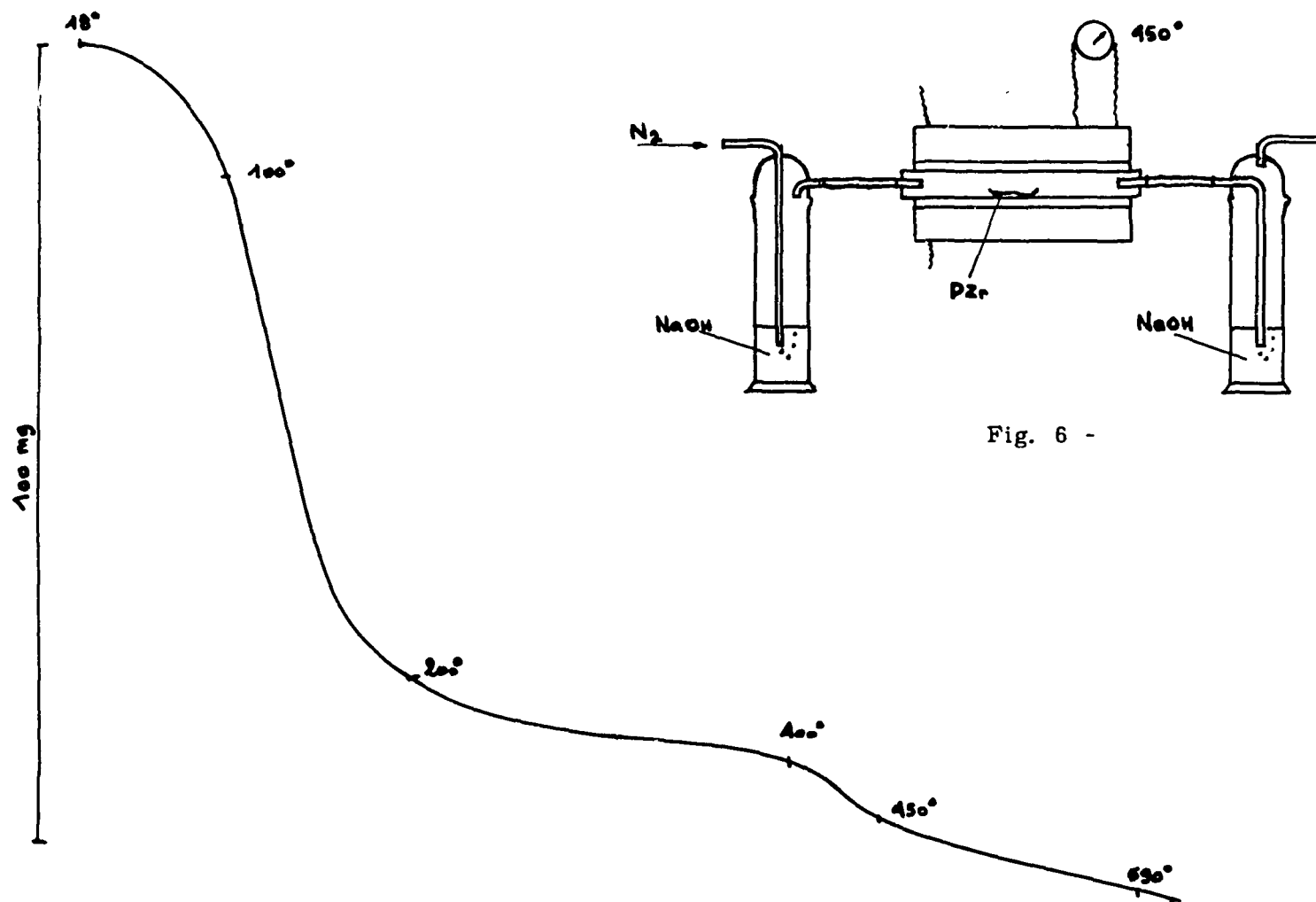


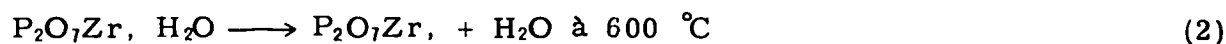
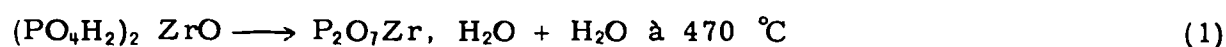
Fig. 5 - Perte de poids à la thermobalance en fonction de la température PZr 26; P/Zr : 1,74; Poids initial : 0,4g. Montée en température : 120°/h.

$$\text{Rapport initial } \frac{P}{Zr} = \frac{5,52}{3,24} = 1,70$$

$$\text{Rapport final } \frac{P}{Zr} = \frac{7,10}{4,20} = 1,69$$

D'après ces résultats, on peut constater que la perte de poids observée entre 400° et 450° ne peut être due à un départ notable d'acide phosphorique. Elle est donc due au départ d'eau de constitution ou de déshydratation.

Nous avons alors confronté nos résultats avec ceux de R. P. HAMLEN [58] qui a étudié la perte de poids de $(PO_4H_2)_2ZrO, xH_2O$ à la thermobalance, ceci avec une montée en température de 300°/h. Présupposant que la préparation qu'il avait faite avait la formule $(PO_4H_2)_2ZrO, xH_2O$ et que le produit final avait la formule P_2O_7Zr , il a estimé que les deux pertes de poids rapides observées sur la courbe entre 457° et 873° correspondent à deux déshydratation :



Comme nous avons utilisé une montée en température plus lente, on peut estimer que la déshydratation constatée par nous à 400° correspond à la réaction (1) et, qu'étant donnée, en outre, la capacité de la thermobalance que nous avons utilisée, nous n'avons pu obtenir la réaction (2) car nous n'avons pas dépassé 700°.

En fait, R. P. HAMLEN a constaté la première déshydratation entre 457 °C et 595 °C : si nous utilisons, comme intervalle de température, 400 °C-590 °C, pour les courbes que nous avons obtenues, nous avons les résultats suivants :

Tableau VIII

Pertes de poids observées dans l'intervalle de température 400 °C-590 °C.

	<u>PZr 2</u>	<u>PZr 7</u>	<u>PZr 13</u>	<u>PZr 24</u>	<u>PZr 26</u>
Perte de poids en % }	0,9 %	2,0 %	2,9 %	4,2 %	4,2 %

Or, nous pouvons calculer approximativement les quantités de $(PO_4H_2)_2ZrO$ et de $PO_4H ZrO$ présentes dans nos préparations en supposant que ce sont les seuls phosphates existant dans celles-ci.

En effet, si nous prenons, par exemple, le PZr 24 : nous avons trouvé, dans 1 gramme de produit, 5,40 millimoles de P et 2,94 millimoles de Zr ; si nous appelons x le nombre de millimoles de $PO_4H ZrO$ et y celui de $(PO_4H_2)_2ZrO$, nous avons :

$$x + 2y = 5,40$$

$$x + y = 2,94$$

d'où :

$$y = 2,46 \text{ et } x = 0,48$$

or, 2,46 millimoles de $(PO_4H_2)_2ZrO$, selon la formule (1), perdent, dans l'intervalle de température considéré, 2,46 millimoles d'eau, soit en poids : $2,46 \times 18 = 44,3 \text{ mg}$, soit 4,3 %.

De même, pour les autres préparations, nous obtenons :

PZr 2	1,0 %
PZr 7	1,3 %
PZr 13	3,2 %
PZr 26	4,2 %

Si nous confrontons nos résultats avec ceux du tableau VIII, nous constatons qu'ils sont en bon accord : ceci permet de supposer que l'hypothèse de la présence de $(PO_4H_2)_2ZrO$ est valable, le reste étant constitué par $PO_4H ZrO$. Nous en avons eu une confirmation en considérant la capacité totale qui a été trouvée pour le phosphate préparé par la Société PROSIM. Elle a été déterminée à pH 11, l'acidité apparue correspondant alors à une capacité de 7,96 meq/g.

Or, ce phosphate avait la composition suivante :

$$P = 4,85 \text{ millimoles}$$

$$Zr = 3,45 \text{ millimoles}$$

Le calcul précédent conduit à :

$$x + 2y = 4,85 \quad \text{où } x \text{ est le nombre de millimoles de } PO_4HZrO \text{ et } y \text{ celui de } (PO_4H_2)_2ZrO$$

$$x + y = 3,45$$

d'où : $y = 1,40 \text{ et } x = 2,05$

Si l'on considère que x millimoles de PO_4HZrO contiennent x milliéquivalents H^+ échangeables et y millimoles de $(PO_4H_2)_2ZrO$ contiennent $4y$ milliéquivalents H^+ échangeables, nous obtenons, au total :

$$4y + x = 5,60 + 2,05 = 7,65 \text{ meq}$$

ce qui est en assez bon accord avec le résultat expérimental.

2/SOLUBILITE DANS L'ACIDE NITRIQUE ET DANS L'EAU

Une première série d'expériences a été faite afin de déterminer la résistance à l'acide nitrique et à l'eau en utilisant un phosphate précipité par de l'acide phosphorique 2N.

Ce phosphate avait été divisé en lots séchés respectivement à température ambiante (θ_{amb}), 50° , 100° , 150° et 200° .

- Mode opératoire : 0,500 gramme de phosphate $0,315 \text{ mm} < \phi < 0,5 \text{ mm}$ était mis dans un tube en présence de 30 ml d'acide nitrique de concentration 0,5N, 1N, 2N, 3N et 4N. Les tubes ont été agités pendant une semaine de façon intermittente.

Afin de rendre les résultats comparables, nous les avons exprimés en pourcent de phosphate dissous par rapport au phosphate initial.

- Résultats

Tableau IX

Pourcentage de PZr dissous dans l'acide nitrique en fonction de la concentration de l'acide et de la température de séchage (agitation intermittente pendant une semaine).

Température de séchage conc. de l'acide nitrique	θ_{amb}	50°	100°	150°	200°
0,5 N	0,19	0,43		0,10	0,06
1 N	0,30	0,30	0,32	0,46	0,22
2 N			0,49	0,58	0,51
3 N	0,50	0,48	0,18	0,64	0,60
4 N	1,00	0,91	0,66	1,23	0,97

Ces résultats sont traduits par la courbe de la figure 7.

On constate que les ordres de grandeurs sont les mêmes pour tous les produits et que la solubilité est très faible (au maximum 1,2 %, dans les conditions de l'expérience). D'autre part, les courbes présentent un palier net entre les concentrations 1N et 3N, suivi d'une chute brusque à la concentration 4N.

Une seconde expérience a été faite afin de déterminer l'influence de la granulométrie utilisée sur la solubilité.

Elle a été faite dans les mêmes conditions que la précédente avec, toutefois, une agitation continue plus forte et un tube supplémentaire contenant de l'eau.

- Résultats

Tableau X

Pourcentage de PZr dissous dans l'eau et l'acide nitrique en fonction de la concentration de l'acide et de la granulométrie (agitation continue pendant une semaine).

Granulométrie conc. de l'acide	$\phi < 0,2 \text{ mm}$	$0,2 \text{ mm} < \phi < 0,315 \text{ mm}$	$0,315 \text{ mm} < \phi < 0,5 \text{ mm}$	$0,5 \text{ mm} < \phi < 0,8 \text{ mm}$
H ₂ O	7,12		1,81	5,27
0,5 N	11,22	10,53	5,62	
1 N	10,92		5,35	4,80
2 N		10,53	5,46	5,08
3 N			6,15	5,02
4 N		10,61	6,23	4,78

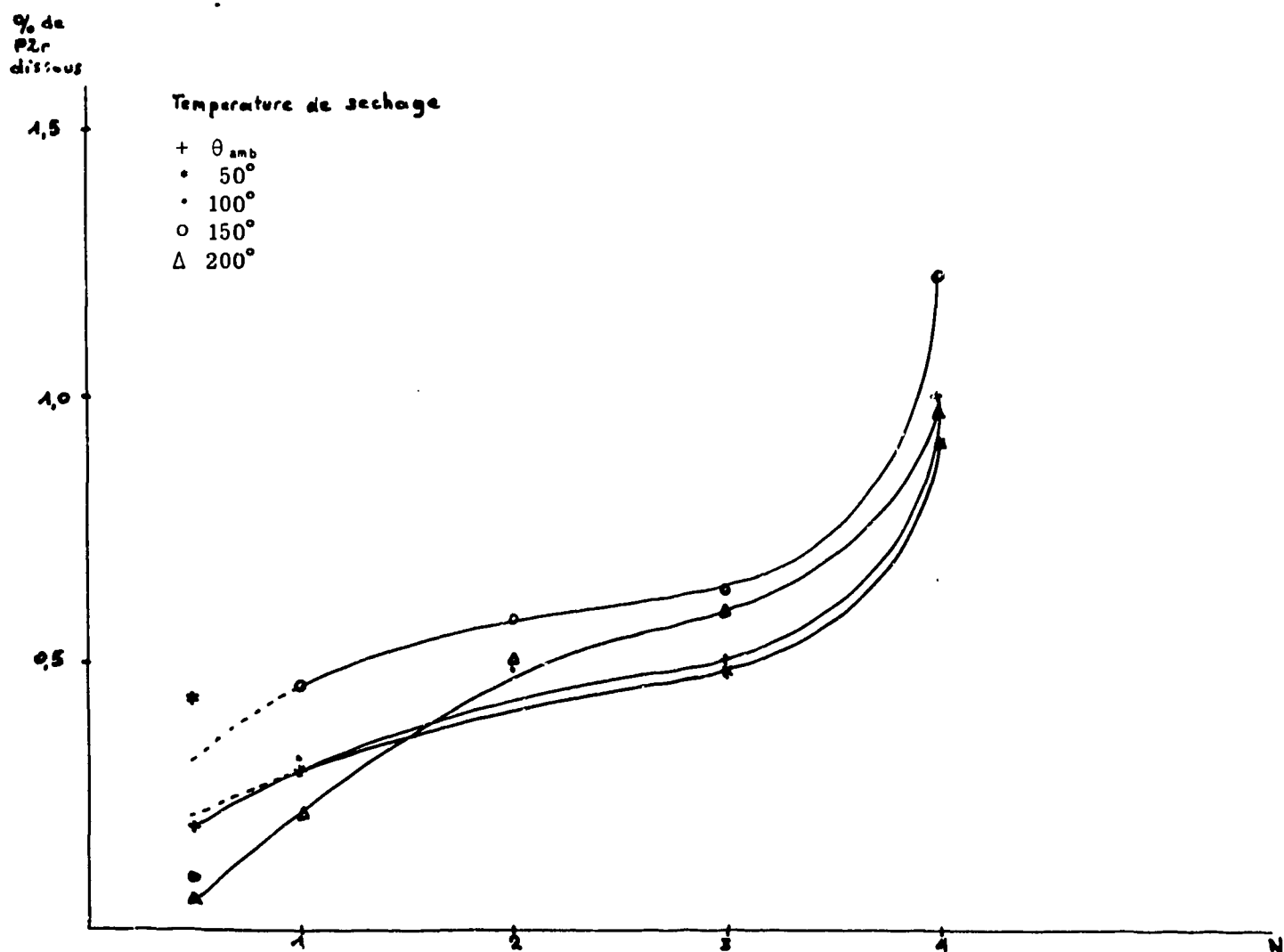


Fig. 7 - Pourcentage de PZr dissous dans l'acide HNO₃ en fonction de la concentration de l'acide et de la température de séchage.

On constate donc que ces résultats montrent une solubilité supérieure qui est due à une agitation plus forte, ce qui l'accélère, en partie, par une usure mécanique plus grande.

D'autre part, la solubilité est nettement plus forte pour les grains de faible diamètre tout en restant assez faible étant donné les conditions sévères de l'expérience.

Une troisième expérience a été faite à vitesse d'agitation lente, granulométrie 0,315 mm $< \phi < 0,5$ mm, avec renouvellement de l'acide nitrique de concentration 4N, les autres conditions restant identiques.

- Résultats

(I) - Solution d'acide 4N renouvelée 5,33 %

(II) - Solution d'acide 4N non renouvelée..... 4,64 %

Nous voyons donc que la solubilité dépend très peu du renouvellement de l'acide.

Nous avons alors pensé qu'il y avait une solubilité initiale suivie d'une solubilité permanente moins importante : c'est pourquoi nous avons fait une nouvelle expérience avec de l'acide nitrique 4N, une granulométrie 0,315 mm $< \phi < 0,5$ mm, forte agitation et 4 tubes que nous avons arrêtés successivement à 24 heures d'intervalle, l'acide des tubes restant étant renouvelé :

- Résultats

Tableau XI

Pourcentage de PZr dissous dans l'acide nitrique 4N en fonction du temps.

Temps de séjour	24 h.	48 h.	72 h.	96 h.
% de phosphate dissout	5,11	5,31	5,96	6,26

On constate qu'en 24 heures la perte de phosphate est de 5,11 % et, qu'entre 24 heures et 96 heures, elle n'est que de 1,15 %, soit une moyenne de 0,38 % par 24 heures.

Enfin, une dernière expérience a été faite avec du phosphate préparé avec de l'acide phosphorique 4N dans les mêmes conditions que la précédente.

Temps de séjour	24 h.	48 h.	72 h.
% de phosphate dissout	2,35	2,22	3,37

Nous pouvons donc dire que la solubilité dans l'acide nitrique présente un palier entre les normalités 1N et 3N pour augmenter brusquement ensuite, qu'elle se décompose en deux parties, la première étant nettement la plus importante. Elle est, d'autre part, pratiquement indépendante de la température de séchage, mais est influencée par la granulométrie et surtout par les conditions d'agitation. Il faut noter que, dans ce dernier cas, rentre en jeu l'usure mécanique qui varie beaucoup avec l'agitation, facilitant ainsi la solubilité.

4^{ème} PARTIE

PROPRIÉTÉS ÉCHANGEUSES DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM

1/COURBES DE SATURATION

J. STAROZ et C. KOTLAROW [54], ayant utilisé une température de séchage de 175°, précisant que ce traitement n'influaient pas sur les qualités échangeuses du phosphate de zirconium, tout en augmentant son insolubilité, il nous a semblé que cette température était trop élevée, compte tenu des résultats donnés par K.A. KRAUS [22] et C.B. AMPHLETT [31].

C'est pourquoi nous avons effectué une série de courbes de saturation portant sur du phosphate séché à :

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| - 25° pendant 48 heures | - 50° pendant 24 heures |
| - 75° " 18 " | - 100° " 6 " 30 min. |
| - 125° " 5 " | - 150° " 4 " |
| - 175° " 4 " | - 200° " 2 " 30 min. |
| - 250° " 1 heure 30 min. | - 300° " 1 heure |

Nous avons utilisé l'ion Na⁺ à la concentration de 1N, sous forme de ClNa ou de NaOH mis en proportions variables, ceci afin d'obtenir différents pH à l'équilibre.

En outre, on a fait une courbe analogue pour un phosphate floclé par de la soude.

- Mode opératoire : 1 gramme de phosphate de zirconium de préparation analogue à celle portant le N° 1 (acide phosphorique 2N, 3 ml de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes) était mis en présence de 25 ml. d'une solution ainsi composée :

N° tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
cc. ClNa N	25	23	21	19	17	15	13	11	9	7	5	0
cc. NaOH 0,25 N ClNa 0,75 N	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25

Les tubes ont été agités par intermittence pendant une semaine. Ensuite, après filtration, on a contrôlé au pHmètre le pH de la solution, dosée alors par de l'acide chlorhydrique 0,01N ou de la soude 0,01N.

Dans le cas des phosphates séchés à 25° et 50°, ainsi que de celui floclé par la soude, nous avons dû, en fait, utiliser 30 ml de solution pour les derniers tubes, afin d'obtenir à l'équilibre un pH suffisamment élevé.

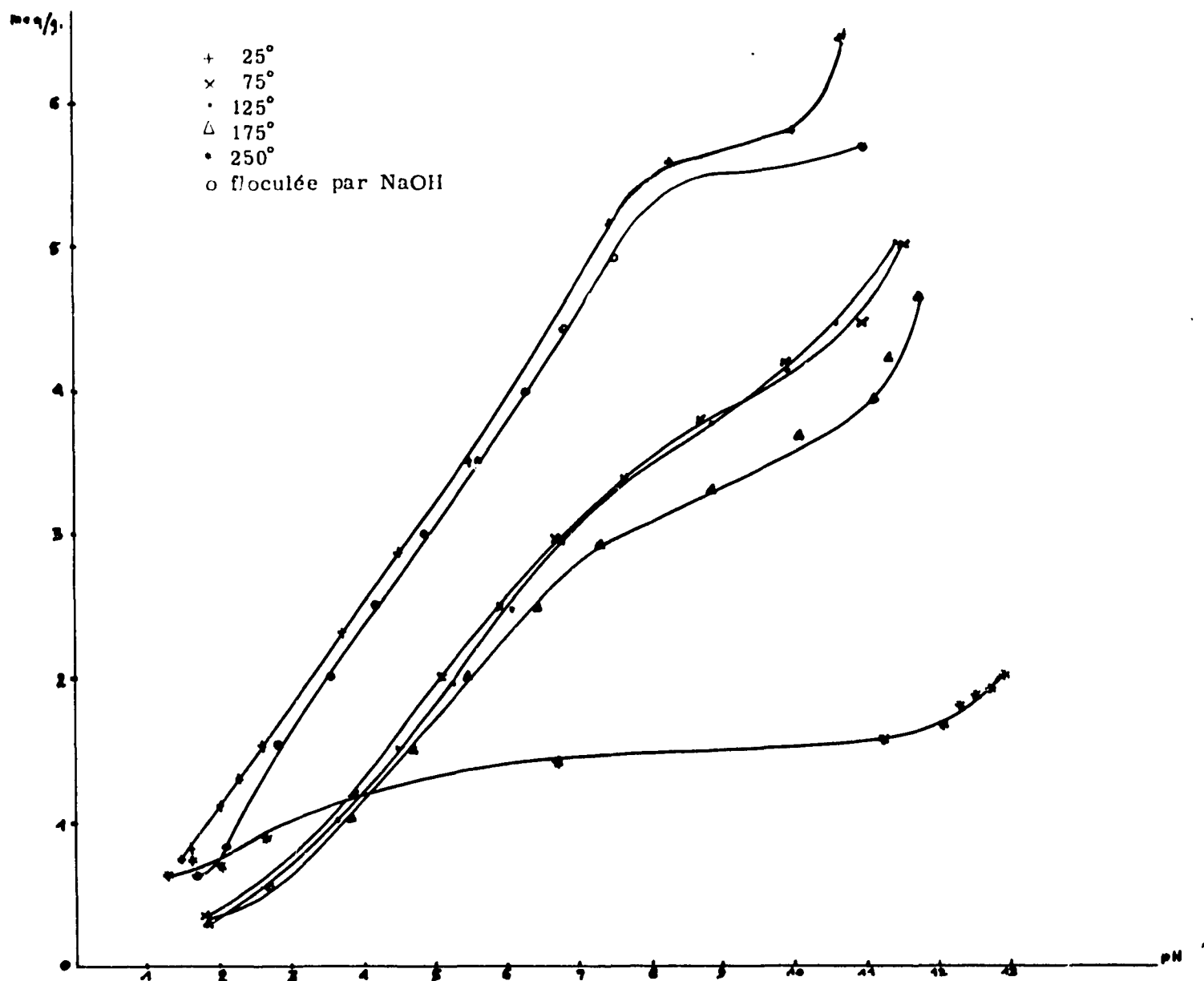


Fig. 8 - Capacité en fonction du pH et de la température de séchage.

On peut constater qu'ils se divisent en 3 groupes :

- phosphates floculés par NaOH, phosphates séchés à 25° et 50°
- phosphates séchés de 75° à 200°
- phosphates séchés à 250° et 300°

On trouve, entre ces trois groupes, une nette différence de capacité. Le second groupe correspond à l'intervalle de température où la perte de poids par déshydratation est la plus forte tandis que la troisième correspond aux températures où commence à s'effectuer la transformation en pyrophosphate.

Dans les utilisations courantes, il est donc préférable d'utiliser un phosphate séché au maximum à 50 °C. Cependant, le fait qu'après séchage à 300° il présente encore des capacités d'échange permet d'envisager son utilisation dans des conditions très différentes de celles des échangeurs ordinaires, c'est-à-dire aux hautes températures ainsi que l'avait constaté la plupart des auteurs. (voir tableau XII)

Tableau XII

Capacités obtenues en fonction du pH et de la température de séchage.

0 de
séchage

	pH	1,45	1,6	2	2,3	2,6	3,7	4,5	5,5	7,45	8,3	10	10,7
	cap.	0,73	0,82	1,11	1,30	1,53	2,31	2,87	3,50	5,16	5,58	5,80	6,4
50°	pH	1,5	1,6	1,8	2	2,25	2,55	2,9	3,3	4,05	5,65	10,8	11,4
	cap.	0,79	0,89	1	1,09	1,30	1,53	1,77	2,04	2,59	3,57	5,36	6,2
75°	pH	1,8	2,55	3,60	5,10	5,90	6,70	7,60	8,70	9,90	11	11,50	
	cap.	0,34	0,56	1,01	2	2,5	2,96	3,38	3,87	4,18	4,46	5,05	
100°	pH	2	2,75	3,8	4,6	5,55	6,2	7,5	8,55	10,45	11,60	11,70	
	cap.	0,27	0,54	1,01	1,5	2	2,48	2,88	3,29	3,70	3,80	4,40	
125°	pH	1,85	2,65	3,625	4,5	5,3	6,025	6,725	7,6	8,85	9,85	10,6	11,4
	cap.	0,30	0,56	1,01	1,51	2	2,49	2,96	3,39	3,77	4,13	4,47	5,0
150°	pH	1,8	2,5	3,5	4,4	5,3	6,2	7,3	8,4	10	10,75	11,05	11,4
	cap.	0,38	0,60	1,02	1,51	2	2,49	2,89	3,34	3,80	3,95	4,27	4,9
175°	pH	1,85	2,65	3,85	4,7	5,5	6,45	7,30	8,90	10,10	11,10	11,388	11,77
	cap.	0,32	0,56	1,01	1,5	2	2,48	2,92	3,30	3,68	3,93	4,24	4,6
200°	pH	1,80	2,65	3,65	4,70	5,65	6,60	7,65	10,65	11,20	11,60	11,75	12
	cap.	0,31	0,56	1,01	1,5	2	2,47	2,88	3,20	3,49	3,65	3,83	4,2
250°	pH	1,32	1,6	2,00	2,65	3,90	6,7	11,2	12,1	12,3	12,5	12,7	12,95
	cap.	0,63	0,75	0,70	0,90	1,17	1,42	1,57	1,66	1,79	1,86	1,93	2,02
300°	pH	1,8	3,3	9	11,45	11,70	11,80	12	12,05	12,10	12,15	12,3	12,75
	cap.	0,21	0,30	0,56	0,66	0,78	0,90	1,02	1,20	1,42	1,69	1,75	2,23
Phosphate floculé par NaOH	pH	1,7	2,1	2,9	3,55	4,2	4,9	5,6	6,25	6,8	7,45	11	
	cap.	0,63	0,82	1,54	2,02	2,51	3	3,5	3,98	4,43	4,91	5,71	

2/COURBES DE NEUTRALISATION

Ces courbes ont été effectuées pour 4 préparations correspondant aux PZr1, PZr6, PZr14, PZr20. Elles ont été obtenues par neutralisation progressive du phosphate par de la soude. A cet effet, nous avons utilisé un appareil d'enregistrement automatique du pH en fonction du volume de soude écoulé.

- Mode opératoire : 0,5000 gramme de phosphate était placé dans un bécher en présence de 100 ml d'eau permutée, puis neutralisé progressivement par adjonction de soude au débit de 0,5 ml/heure.

Nous avons obtenu les résultats suivants, exprimés en pH fonction du nombre de meq OH⁻ versés par gramme de phosphate.

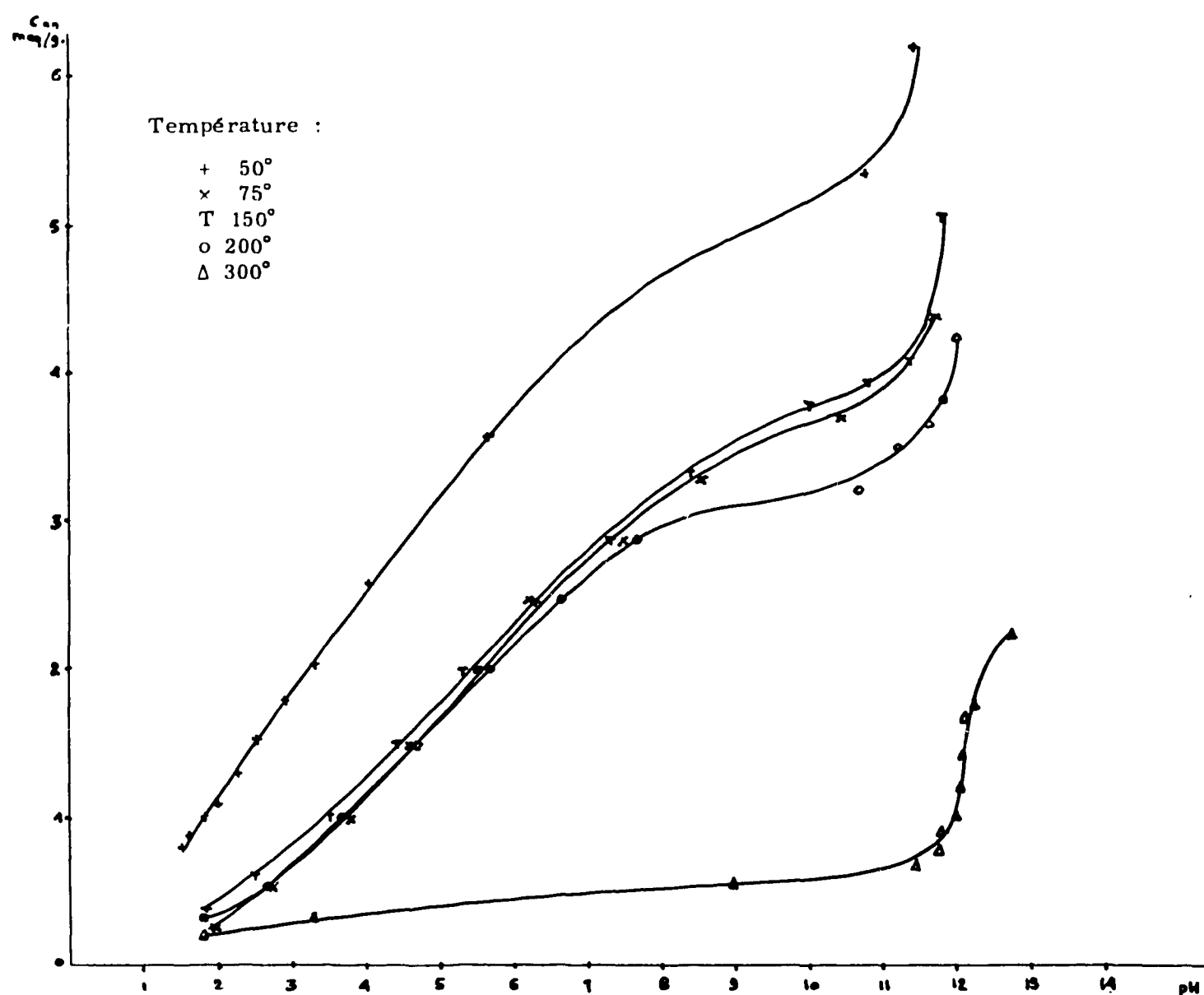


Fig. 9 - Capacité en fonction du pH et de la température de séchage.

Tableau XIII

pH obtenu en fonction du nombre de meq OH^- ajoutés par gramme de phosphate et de la préparation (vitesse d'écoulement 0,5 ml/h).

	3,40	4,00	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,2	10,3	10,4	10,5
PZr 1	0	0,20	0,25	0,31		0,40	0,53	0,72	0,97	1,25	1,60	2,38	2,82	3,52				
PZr 6	0	0,08	0,15	0,215	0,33	0,47	0,67	0,94	1,27	1,62	2,02	2,44	2,95	3,84	4,78	5,06 6,38	6,85	
PZr 14	0	0,49	0,82	1,08	1,32	1,56	1,82	2,44	2,75	3,25	3,76	4,60	5,15	5,66				6,19 8,75
PZr 20	0	0,23 pH (3,5)				1,82	2,11	2,53	3	3,54	4,05	4,65	5,03	5,68		6,21 7,22		

Ces résultats sont traduits par les courbes de la figure 10.

Si l'on se souvient que les rapports $\frac{P}{Zr}$ des produits correspondants sont 1,15, 1,21, 1,76, 1,81, on constate que la neutralisation s'effectue d'autant plus rapidement que le rapport est plus faible, tout en restant semblable pour des rapports voisins.

Il semble, de plus, ainsi que l'a déjà constaté, en particulier, C. B. AMPHLETT, qu'il y ait plusieurs groupes acides tout au moins pour les rapports les plus forts. Nous pouvons dire avec lui que s'il y a plusieurs paliers, il n'y a pas nécessairement un nombre égal de groupes acides

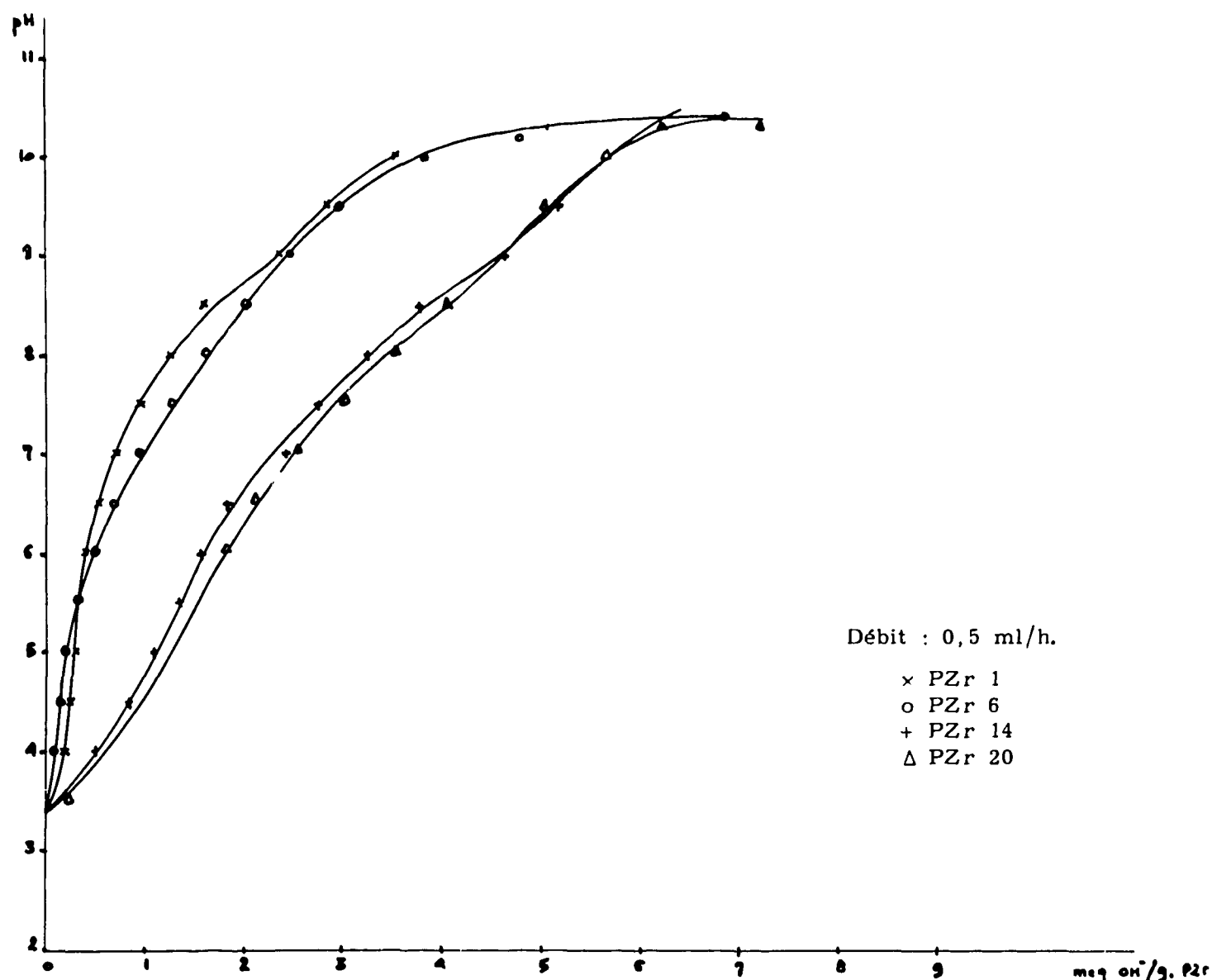


Fig. 10 - pH obtenu en fonction du nombre de meq. OH^- ajoutés par gramme de phosphate et de la préparation.

puisqu'il est possible que le pK d'un seul groupe acide puisse dépendre de sa position dans le réseau du gel.

Le déplacement des courbes avec le rapport $\frac{P}{Zr}$ montre que les groupes plus faiblement acides restent relativement intacts alors qu'il y a perte progressive des plus acides.

De toutes façons, nous pouvons constater par la forme de la courbe que nous avons des groupes échangeurs faiblement acides.

3/CAPACITES CATIONIQUES EN STATIQUE

Afin de comparer les différentes préparations que nous avons effectuées, nous avons opéré, pour la plupart d'entre elles, une détermination de capacité en statique.

- Mode opératoire : 2 grammes de PZr sont mis en présence de 300 ml d'une solution 0,1N de ClNa . Le flacon les contenant est agité pendant une semaine, par intermittence.

L'acidité apparue est déterminée par neutralisation d'une partie aliquote de la solution (50 ml) par de la soude 0,01N.

Afin d'avoir des résultats comparables indépendants du degré d'humidité du phosphate, nous avons ramené les capacités à un gramme de résidu obtenu par passage d'une heure au bec Mecker.

Les mesures ont été effectuées pour des préparations que l'on peut diviser en quatre groupes :

- 1er groupe : préparations dont le rapport $\frac{P}{Zr}$ est de 1,18
- 2ème " : " " " " " 1,40
- 3ème " : " " " " " 1,56
- 4ème " : " " " " " 1,78

A l'équilibre, nous obtenons un échange correspondant à une capacité de :

Tableau XIV

Capacités obtenues à l'équilibre en fonction du rapport $\frac{P}{Zr}$ (2 grammes de PZr dans 300 ml de ClNa 0,1N).

Rapport moyen P/Zr	1,18	1,40	1,56	1,78
cap/g	0,442	0,566	0,609	0,725

La représentation graphique nous donne une droite (fig. 11).

Il faut signaler que le pH de la solution à l'équilibre était de 3 environ : pour les produits ayant les rapports les plus forts, on constatait une hydrolyse assez importante dont nous avons tenu compte.

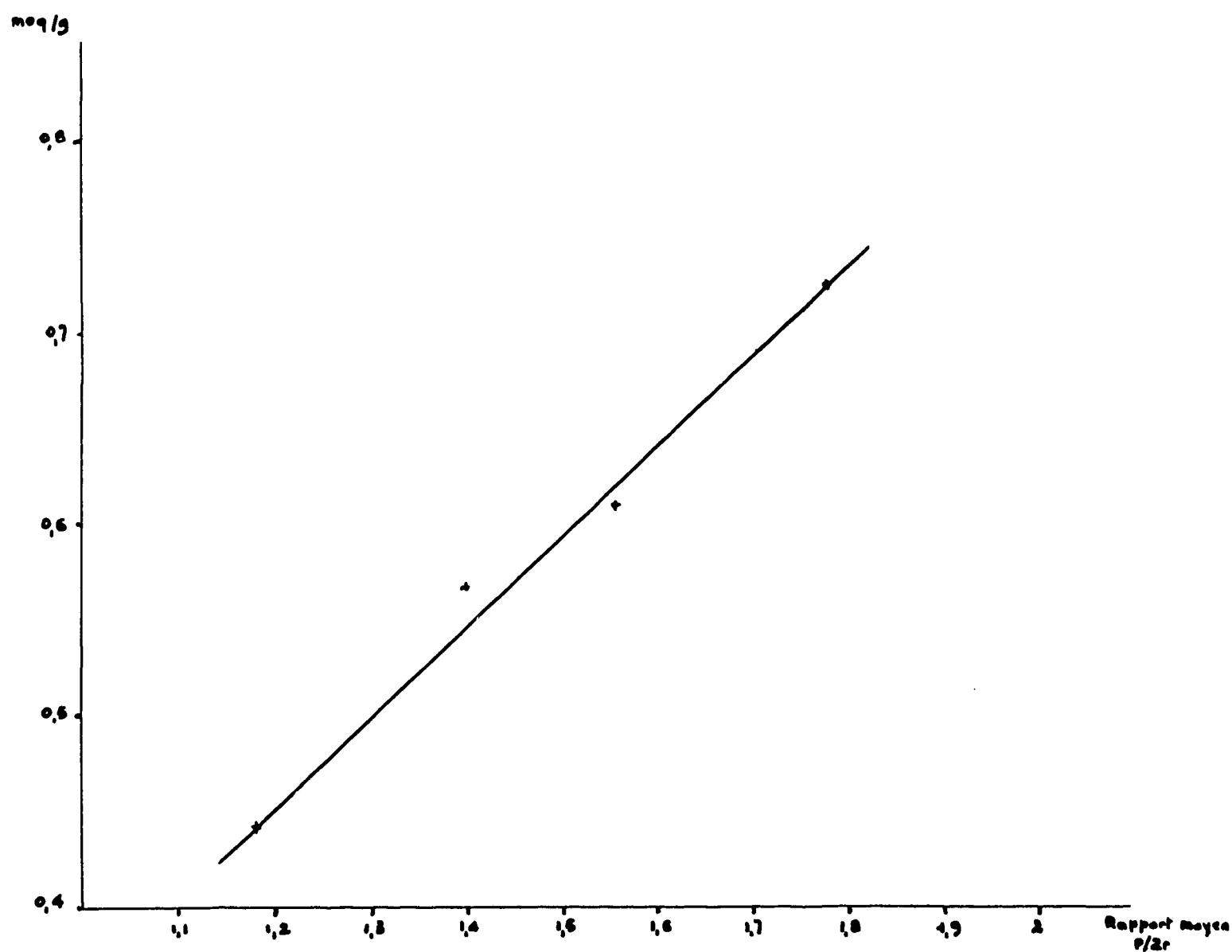


Fig. 11 - Capacités obtenues à l'équilibre en fonction du rapport P/Zr.
(2 g. de PZr dans 300 ml. de ClNa 0.1N)

4/ETUDE DE LA FIXATION EN STATIQUE

a) Une première série de mesures a été faite en considérant la fixation de l'ion Na^+ par des échantillons de phosphate de zirconium de granulométries différentes.

Ainsi, avec une solution initiale contenant 4,74 meq de Na^+ par gramme de phosphate composée comme suit :

- 10 ml de ClNa N
- 15 ml de $\left\{ \begin{array}{l} \text{ClNa} \text{ } 0,7 \text{ N} \\ \text{NaOH} \text{ } 0,316 \text{ N} \end{array} \right.$

Après agitation d'une semaine, nous avons obtenu :

Tableau XV

Capacité obtenue en fonction du diamètre des grains de PZr.

Granulométrie	$\phi < 0,315 \text{ mm}$	$0,315 < \phi < 0,5$	$0,5 < \phi < 0,8$	$\phi > 0,8 \text{ mm}$
Cap. meq/g.	4,47	4,45	4,37	4,18

On constate que la différence est sensible pour les granulométries supérieures à 0,5 mm. il semble donc que la diffusion dans les grains joue un rôle important.

b) Une deuxième série d'expériences a permis de vérifier ce fait.

0,5000 g. de phosphate ont été mis en présence de 30 ml d'une solution 0,01 N de NO_3Cs contenant du césium marqué.

On a relevé, en fonction du temps, les variations du rapport $\frac{C}{C_0}$

C_0 = concentration initiale

C = concentration à l'équilibre

Tableau XVI

Fixation du Cs^+ = variation du rapport $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps.

Temps en heures	0	1	2	3	43	67	93
C/C_0	1	0,419	0,325	0,278	0,112	0,096	0,091

C = concentration lors de la mesure

C_0 = concentration initiale

Ici, $C_0 = 0,01 \text{ N}$

Ce qui se traduit par la courbe de la figure 12.

On peut remarquer que la fixation est au début très rapide, mais, qu'ensuite, elle évolue lentement.

Ceci nous amène à penser qu'il y a au début fixation à la périphérie des grains et, qu'ensuite, la diffusion dans le solide joue le rôle principal.

D'après les résultats précédents, on voit que l'équilibre est atteint à 2 % près, au bout de 48 heures : c'est pourquoi, lorsque nous avons étudié la fixation des alcalins, nous avons limité nos expériences à 48 heures.

5/ETUDE DE LA FIXATION EN DYNAMIQUE

Plusieurs séries d'expériences ont été entreprises dans ce but :

a) La première série a consisté à faire passer à faible débit 1 litre d'une solution de Cl_2Ca à 100 g/litre sur une colonne de phosphate préalablement régénérée par de l'acide NO_3H 3N.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- 3,9863 grammes de phosphate de zirconium
- surface de la colonne : 2 cm^2
- hauteur de la colonne : 2,30 cm

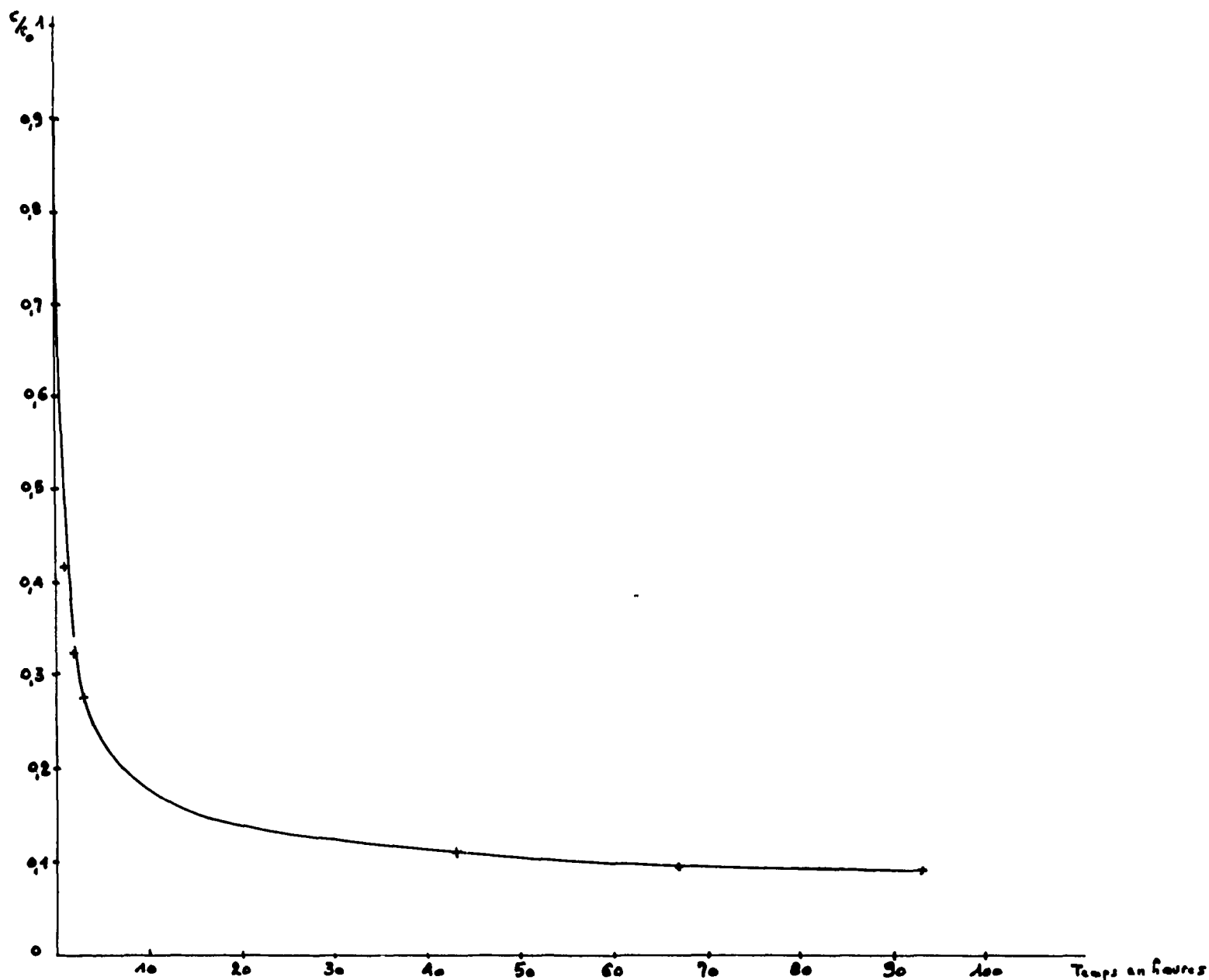


Fig. 12 - Fixation du Cs^+ .
Variation du rapport C/C_0 en fonction du temps.
 C = Concentration lors de la mesure.
 C_0 = Concentration initiale (ici 0,01N)

L'effluent était recueilli dans une fiole jaugée et on dosait l'acidité apparue dans une partie aliquote de 100 ml par de la soude 0,1 N.

- 1ère expérience : débit $1 \text{ ml/cm}^2/\text{min}$.
Nous avons obtenu une capacité de 1,04 meq/g.
- 2ème expérience : débit $0,37 \text{ ml/cm}^2/\text{min}$.
capacité : 1,28 meq/g.

La capacité varie donc nettement avec le débit, ce qu'on pouvait prévoir grâce aux résultats précédents.

b) La deuxième série a été faite en utilisant du césium marqué et un collecteur de fraction permettant de déterminer les courbes de fixation et d'élution.

Les conditions opératoires étaient :

- 2,8009 grammes de phosphate de zirconium à 21 % d'eau
- surface = 0,5 cm²
- hauteur = 5,4 cm
- débit : 0,6 ml/cm²/min.

La solution contenait 500 mg/l. de césium sous forme de NO₃Cs, ce qui représente 3,76 meq/l. ; l'activité était de 5 μ Ci/l.

Nous avons obtenu la courbe de la figure 13.

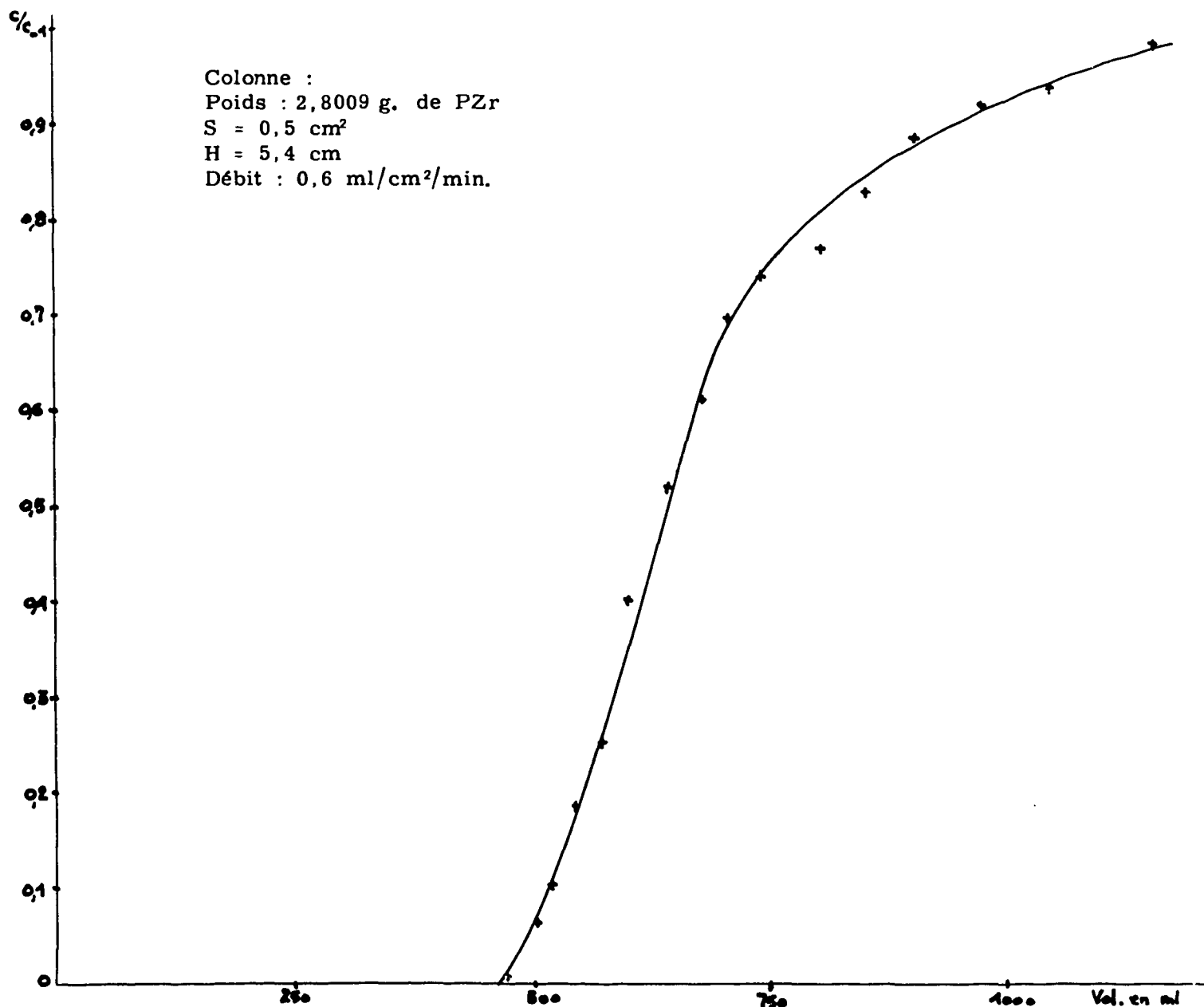


Fig. 13 - Courbe de saturation en dynamique par une solution de Cs à 500 mg/l.

La colonne a ensuite été régénérée par de l'acide chlorhydrique 2N au débit de 0,7 ml/cm²/min . Ceci nous a donné la courbe de la figure 14.

La capacité moyenne déterminée sur ces deux courbes est de 1,01 meq/g. humide, soit 1,28 meq/g. sec(*).

c) Enfin, une troisième série à été faite toujours avec du césium marqué, mais en milieu acide décinormal.

(*) Nous ramenons les résultats à 1 gramme de phosphate après passage d'une heure au bec Mecker pour éliminer l'incertitude due au caractère hygroscopique du produit : c'est ce que nous appelons "g. sec".

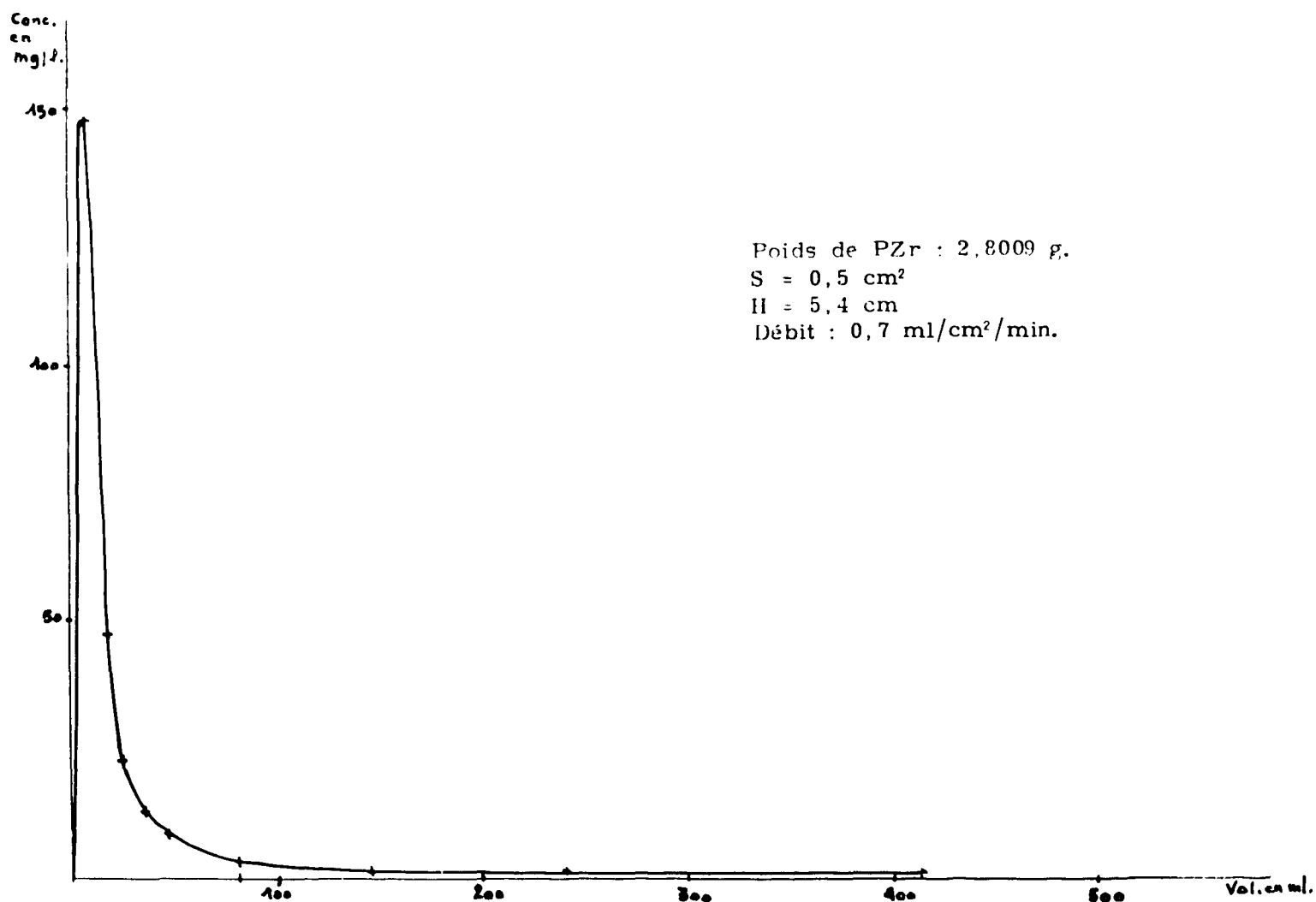


Fig. 14 - Régénération par ClH 2N après saturation de la colonne par une solution de Cs à 500 mg/l.

- Les conditions opératoires étaient, pour la première expérience :
 - 3,8565 grammes de phosphate de zirconium donnant une perte au feu de 26 %
 - surface = 1 cm²
 - Hauteur = 4,65 cm
 - pH de l'influent = 1
 - débit : 0,66 ml/cm²/min.
 - concentration en Cs⁺ = 500 mg/l. soit 3,76 meq/l.

Nous avons obtenu la courbe de la figure 15.

La colonne a ensuite été régénérée par de l'acide nitrique 2N. La capacité obtenue a été de 0,236 meq/g. humide, soit 0,338 meq/g. sec.

- Une seconde expérience a été effectuée dans les conditions suivantes :
 - 2,9230 grammes de phosphate de zirconium donnant une perte au feu de 26 %.
 - surface = 1 cm²
 - hauteur 3,5 cm
 - pH de l'influent = 1
 - débit : 0,61 ml/cm²/min.
 - concentration en Cs⁺ : 12 mg/l. , soit 0,09 meq/l.

Nous avons obtenu la courbe de la figure 16.

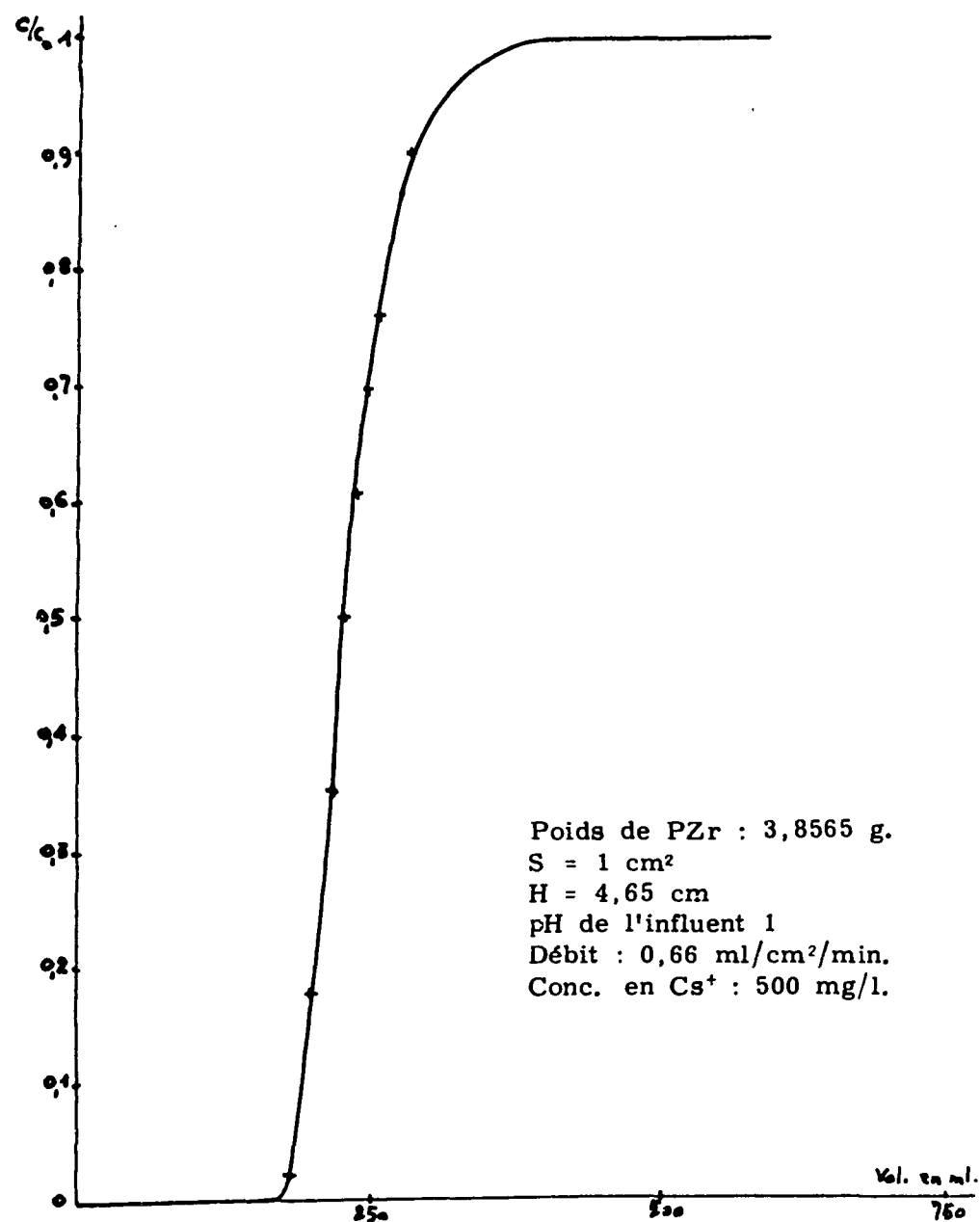


Fig. 15 - Courbe de saturation par du Cs à la concentration de 500 mg/l. à pH 1.

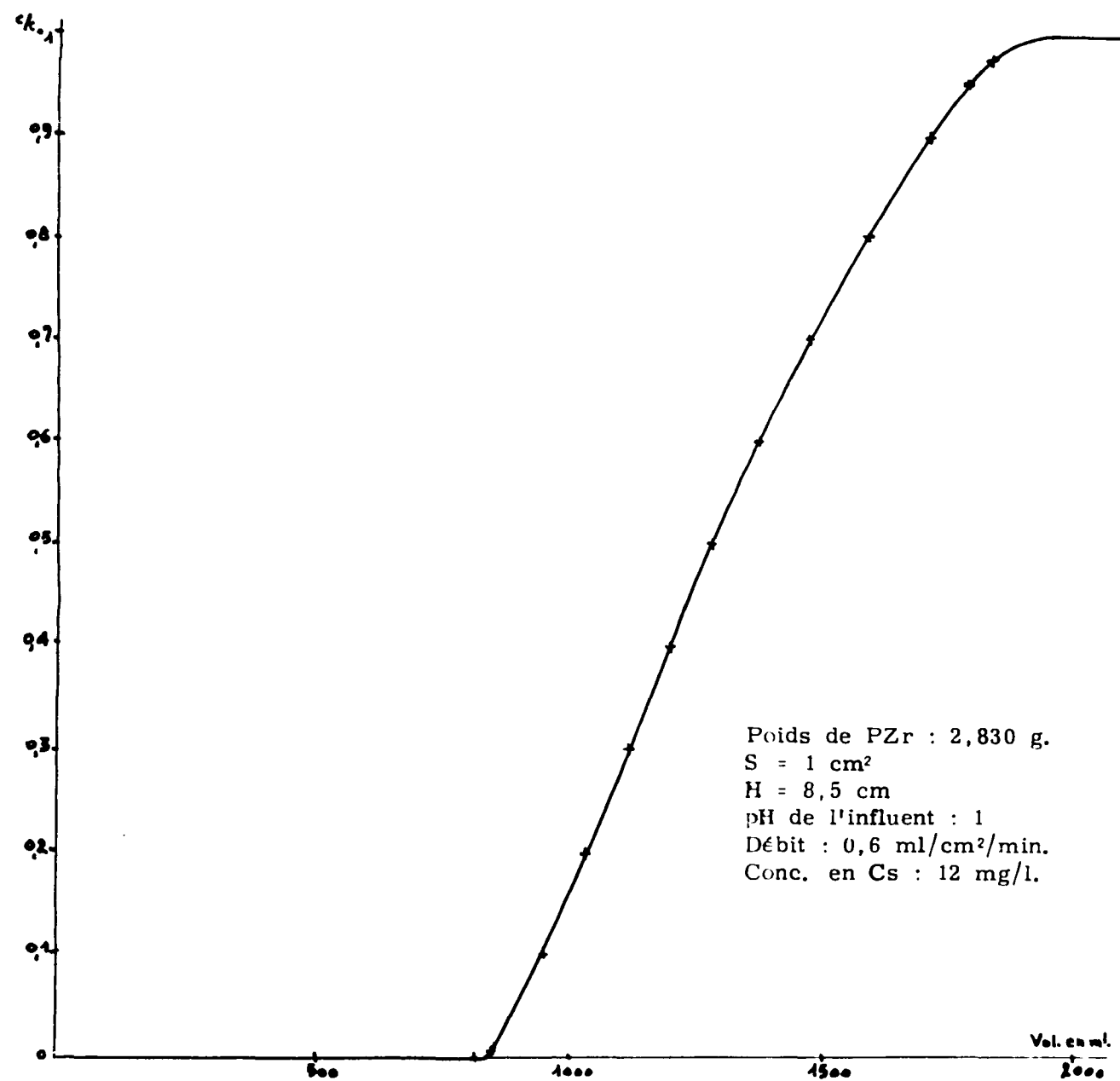


Fig. 16 - Courbe de saturation par du Cs à la concentration 12 mg/l. et à pH 1.

La capacité est de 0,042 meq/g. humide, soit 0,057 meq/g. sec ce qui représente, environ, 17 % de la capacité précédente pour une concentration en Cs^+ représentant 2,4 % de la précédente.

N.B. : il faut remarquer que ces concentrations en Cs^+ ne sont pas arbitraires mais sont des concentrations existant lors du traitement des produits de fission.

Ces différentes expériences nous permettent de constater que la capacité dépend du débit, de l'acidité de la solution, ainsi que, dans ce dernier cas, de la concentration en ion que l'on désire fixer : ce dernier point était prévisible car, alors, le rapport des concentrations $\frac{\text{H}^+}{\text{Cs}^+}$ augmente déplaçant l'échange dans le sens défavorable. Toutefois, on peut remarquer pour les deux dernières expériences citées que lorsque ce rapport passe de 27 environ à 1100 environ, la capacité ne diminue que de 83 %, tout en restant non négligeable (0,06 meq/g. sec environ). On peut donc espérer que l'utilisation du phosphate de zirconium, lors du traitement des produits de fission, est possible, même en milieu acide relativement concentré.

La variation de la capacité en fonction du débit nous montre que c'est la diffusion des ions dans les grains qui régit la vitesse de l'échange, ceci étant corroboré par les premières expériences citées dans ce chapitre. Il faut, toutefois, remarquer que si la variation est nette, elle n'est tout de même point telle qu'il soit nécessaire d'adopter des vitesses de passage trop faibles. En effet, lorsque le débit passe de 1 ml/cm²/min. à 0,37 ml/cm²/min., l'augmentation de capacité n'est que de 23 %. C'est pourquoi, dans nos expériences ultérieures sur la séparation des alcalins, nous avons adopté, pour l'élution, des vitesses de passage de l'ordre de 0,7 ml/cm²/min., la fixation se faisant cependant à très faible vitesse de l'ordre de 0,1 ml/cm²/min., afin d'assurer qu'elle se produit au sommet de la colonne.

5^{ème} PARTIE

APPLICATION DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM A LA SÉPARATION DES ALCALINS

1/ETUDE DE L'EQUILIBRE DES IONS Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ AVEC DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM

Deux séries d'expériences ont été effectuées : la première en utilisant le même volume de solution et le même poids d'échangeur mais des concentrations différentes, la seconde en utilisant les mêmes concentrations et les mêmes poids d'échangeur, mais des volumes de solution différents.

a) Equilibres effectués avec volume de solution et poids d'échangeur constants et concentrations variables

- Mode opératoire : 0,5 gramme environ d'échangeur pesé exactement a été mis dans des tubes contenant 20 ml de solution. Les solutions avaient pour concentrations respectives :

0,001 N, 0,01 N, 0,03 N, 0,1 N, 0,3 N, 1 N

Les tubes ont été ensuite agités mécaniquement pendant 48 heures, temps nécessaire pour que l'équilibre soit pratiquement réalisé comme nous l'avons vu précédemment.

Tous ces essais ont été effectués en utilisant les traceurs Na²⁴, K⁴⁵, Rb⁸⁶, Cs¹³⁷ de périodes respectives 15 heures, 12 heures, 19 jours et 27 ans.

La solution finale a été comptée sur une partie aliquote, ce qui nous donne la concentration à l'équilibre.

Les résultats sont réunis dans les tableaux XVIII et XIX où :

- C₀ est la concentration initiale
- C est la concentration à l'équilibre
- $X_s = \frac{C}{C_0}$
- x est la capacité à l'équilibre, soit $x = \frac{V}{m}(C_0 - C)$

Ici, V = 20 ml, m = 0,5 gramme

- C_R est la capacité totale de l'échangeur ici déterminée sur la courbe de saturation en fonction du pH, soit 2 meq/g.

- $X_R = \frac{x}{C_R}$

Nous avons alors essayé d'appliquer certaines lois simples avancées pour l'échange d'ions. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à trois lois dérivées de l'isotherme de FREUNDLICH.

La première loi est la loi de WALTON [59] qui s'exprime avec les notations que nous avons utilisées sous la forme :

$$x = K C^p \text{ où } K \text{ et } p \text{ sont des constantes.}$$

En coordonnées logarithmiques, ceci se traduit par :

$$\log x = p \log C + \log K$$

Tableau XVIII

$X_s = \frac{C}{C_0}$ en fonction de la concentration initiale C_0 (volume de solution et poids de phosphate constants)

$C_0 \backslash$ cation	Na	K	Rb	Cs
0,001 N	0,337	0,041	0,043	0,005
0,01 N	0,690	0,222	0,121	0,075
0,03 N	0,837	0,487	0,425	0,382
0,01 N	0,921	0,815	0,793	0,735
0,3 N	0,954	0,906	0,893	0,882
1 N	0,976	0,956	0,954	0,953

Tableau XIX

$X_R = \frac{x}{C_R}$ en fonction de C_s (volume de solution et poids de phosphate constants)

$C_0 \backslash$ cation	Na	K	Rb	Cs
0,001 N	0,013	0,019	0,019	0,020
0,01 N	0,062	0,156	0,176	0,185
0,03 N	0,098	0,308	0,345	0,371
0,1 N	0,158	0,370	0,414	0,530
0,3 N	0,276	0,565	0,643	0,708
1 N	0,480	0,880	0,920	0,990

Les résultats sont exprimés sur la figure 17 et donnent les valeurs suivantes :

	P	K
Na	0,417	0,93
K	0,258	1,53
Rb	0,253	1,83
Cs	0,229	1,96

Pour la détermination de la droite moyenne, nous n'avons pas tenu compte du premier point obtenu pour une concentration initiale de 0,001 N. En effet, ce point est nettement en dehors de cette droite moyenne, sauf pour Na.

La seconde loi est celle de ROTHMUND-KORNFELD [60]. Elle se traduit avec nos notations par :

$$\frac{X_R}{1-X_R} = K \left(\frac{K_s}{1-X_s} \right)^p$$

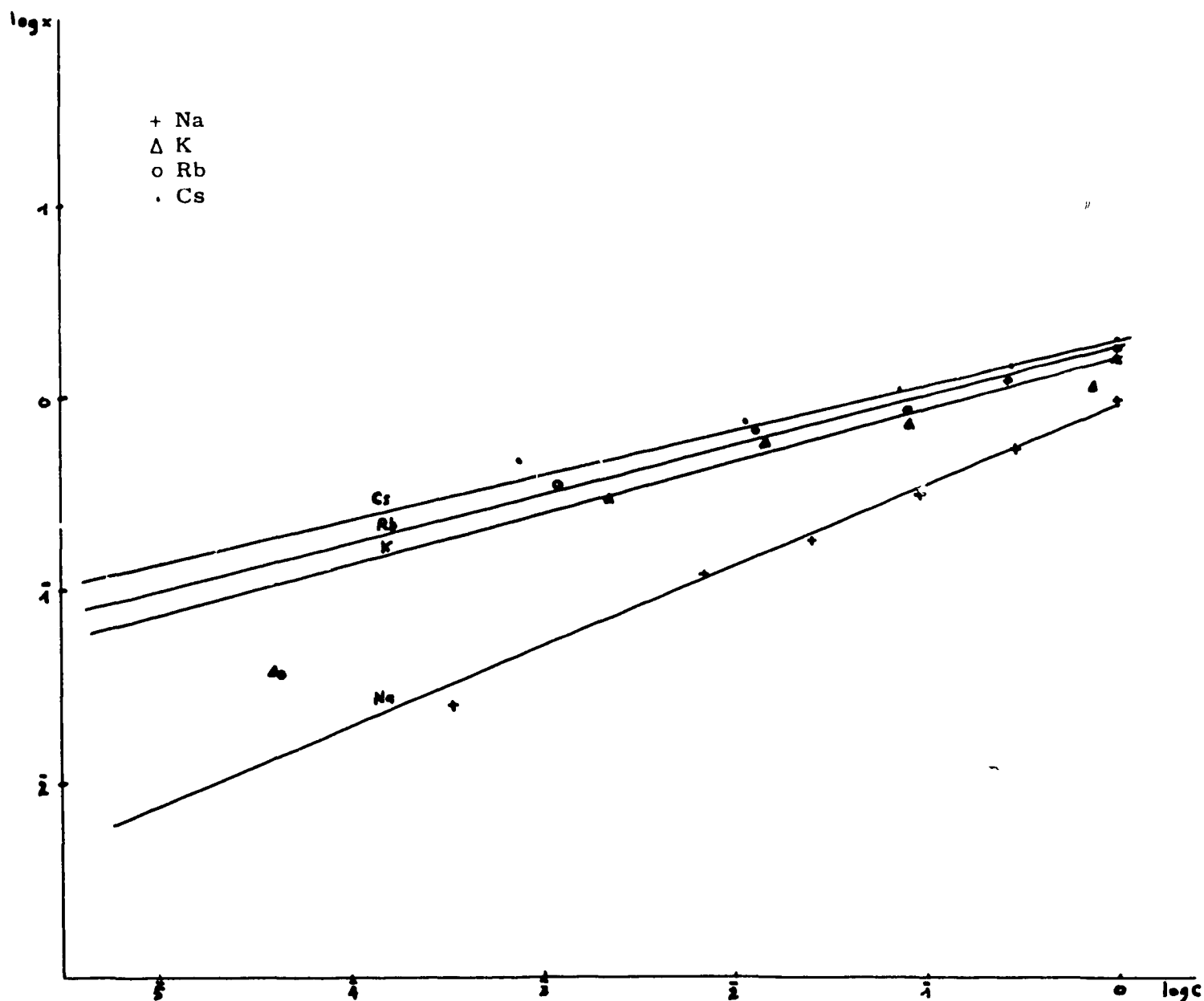


Fig. 17 - Loi de Walton $\log x = p \log C + \log K$
 x = Cap. en meq./g.
 C = Concentration à l'équilibre

Soit, en coordonnées logarithmiques :

$$\log \frac{X_r}{1-X_r} = p \log \frac{X_s}{1-X_s} + \log K \quad (\text{fig. 18})$$

Nous avons alors constaté que, dans le cas du Na, les points correspondaient aux concentrations initiales 0,01N, 0,03N et 0,3N et 1N. Il nous a donc semblé légitime pour les autres ions considérés de calculer les droites moyennes correspondant aux concentrations initiales 0,01N, 0,03N et 0,1N, ainsi qu'à 0,3N et 1N car, pour ces ions, les trois derniers points ne sont absolument pas alignés.

Ceci conduit aux résultats suivants :

	P_1	K_1	P_2	K_2
Na	0,615	$0,40 \cdot 10^{-1}$	1,27	$0,82 \cdot 10^{-2}$
K	0,560	$3,51 \cdot 10^{-1}$	2,13	$1,05 \cdot 10^{-2}$
Rb	0,465	$5,06 \cdot 10^{-1}$	2,04	$2,35 \cdot 10^{-2}$
Cs	0,451	$7,20 \cdot 10^{-1}$	3,64	$0,16 \cdot 10^{-2}$

Dans la détermination de la deuxième droite, des irrégularités sont constatées provenant sans doute du fait que nous n'avons que deux points expérimentaux.

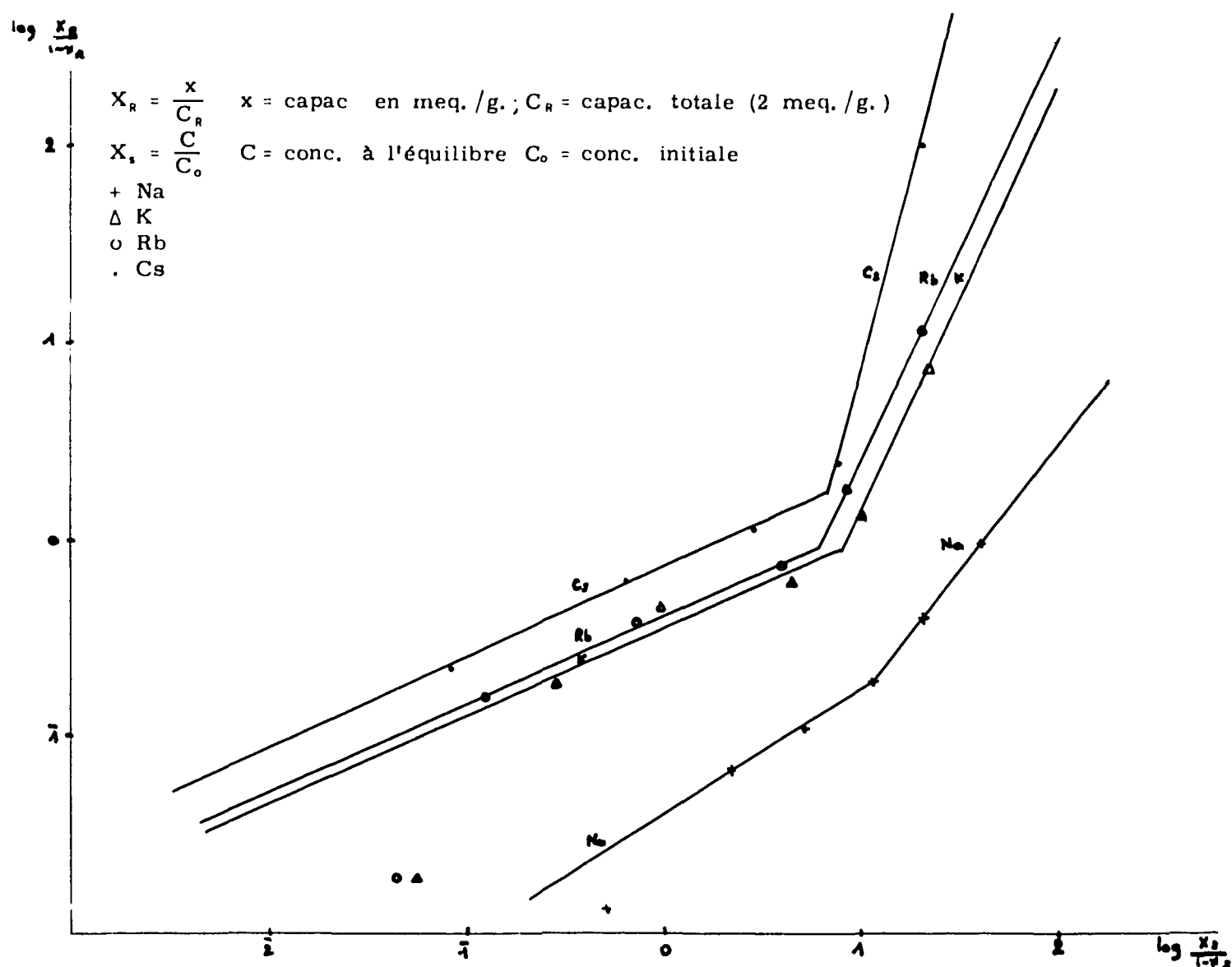


Fig. 18 - Loi de Rotmund-Kornfeld $\log \frac{X_R}{1-X_R} = p \log \frac{X_s}{1-X_s} + \log K$

La troisième loi est celle de BOYD, SCHUBERT et ADAMSON [61] qui, avec nos notations, s'écrit :

$$\frac{\frac{X_s}{1-X_s}}{x} = K + p \frac{X_s}{1-X_s} \quad (\text{fig. 19})$$

Nous avons, à nouveau, déterminé deux droites dans les mêmes conditions que pour la loi de ROTHMUND-KORNFELD.

Les résultats sont les suivants :

	P ₁	K ₁	P ₂	K ₂
Na	1,82	15,6	0,199	34,6
K	1,25	0,46	0,307	5,57
Rb	1,15	0,22	0,385	3,29
Xs	0,951	0,12	0,393	2,34

Le fait que pour les deux dernière lois nous ayons deux droites nous a conduit à supposer qu'ayant un échangeur possédant deux H⁺ échangeables, ces deux H⁺ n'interviennent pas identiquement dans l'échange et la loi par conséquent, s'applique différemment.

b) Equilibres à concentration constante mais avec des volumes différents

- Mode opératoire : 0,2 gramme ou 0,5 gramme de phosphate de zirconium (afin d'obtenir des points dans la partie médiane de la courbe) a été mis en présence de solution de concentration 0,1N pour une série d'expériences et 0,01N pour la seconde série, les volumes étant respectivement de :

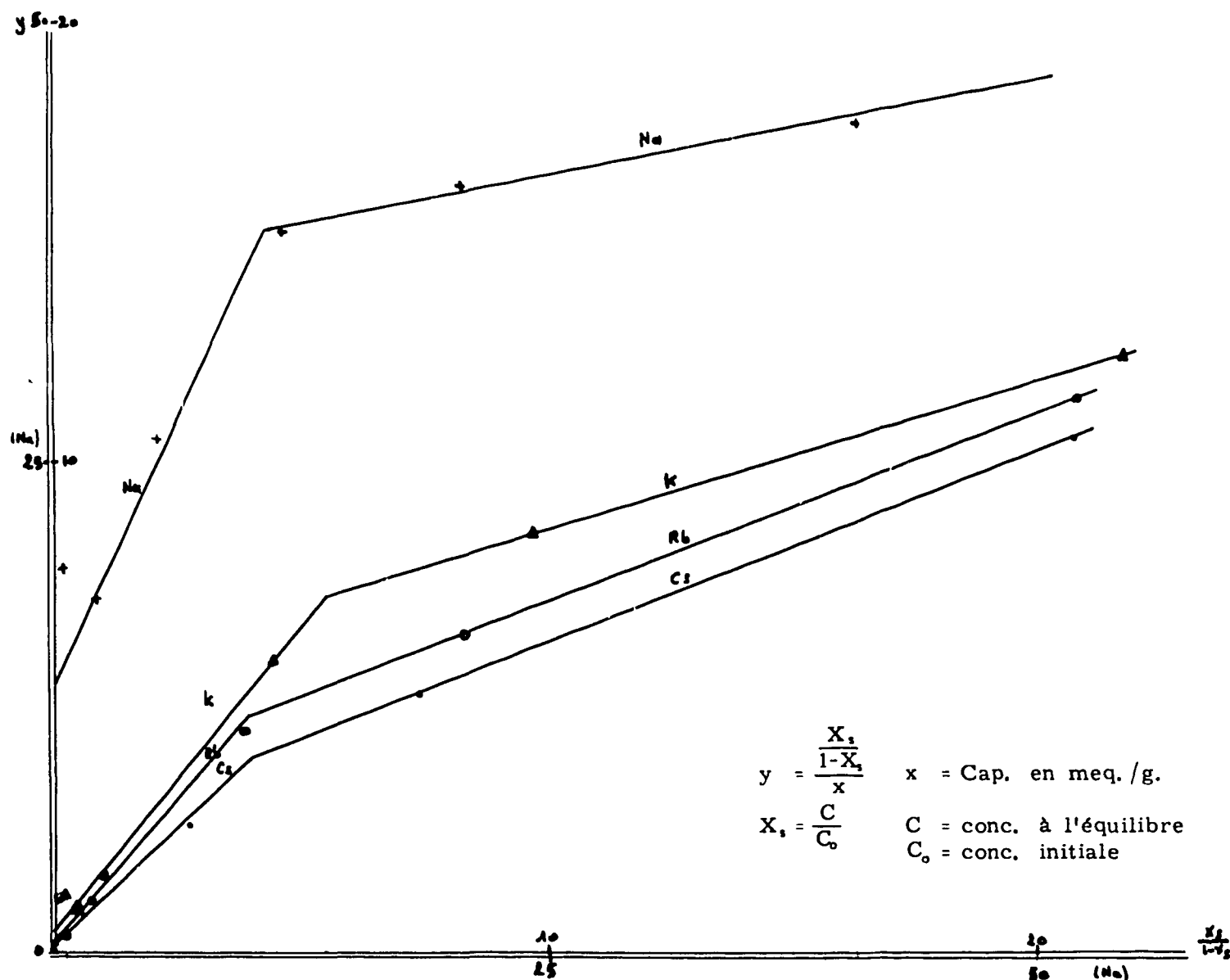


Fig. 19 - Loi de Boyd, Schubert, Adamson $y = K + p \frac{X_s}{1 - X_s}$

5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, 30 ml.

On opérât ensuite comme précédemment.

Les résultats ont été reportés dans les tableaux XX et XXI avec les mêmes notations que pour les expériences précédentes.

Nous avons appliqué à ces résultats la loi de ROTHMUND-KORNFELD qui conduit, dans le cas présent, à la représentation graphique la plus conforme aux résultats expérimentaux.

Rappelons, qu'en coordonnées logarithmiques, elle se traduit par :

$$\log \frac{X_R}{1 - X_R} = p \log \frac{X_s}{1 - X_s} + \log K \quad (\text{fig. 20})$$

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

<u>Na</u> :	$p = 0,740$	$K_{N/10} = 0,054$
		$K_{N/100} = 0,037$
<u>Rb</u> :	$p = 0,484$	$K_{N/10} = 0,310$
		$K_{N/100} = 0,308$
<u>Cs</u> :	$p = 0,406$	$K_{N/10} = 0,604$
		$K_{N/100} = 0,584$
	$p = 0,366$	$K_{N/10} = 0,772$
		$K_{N/100} = 0,679$

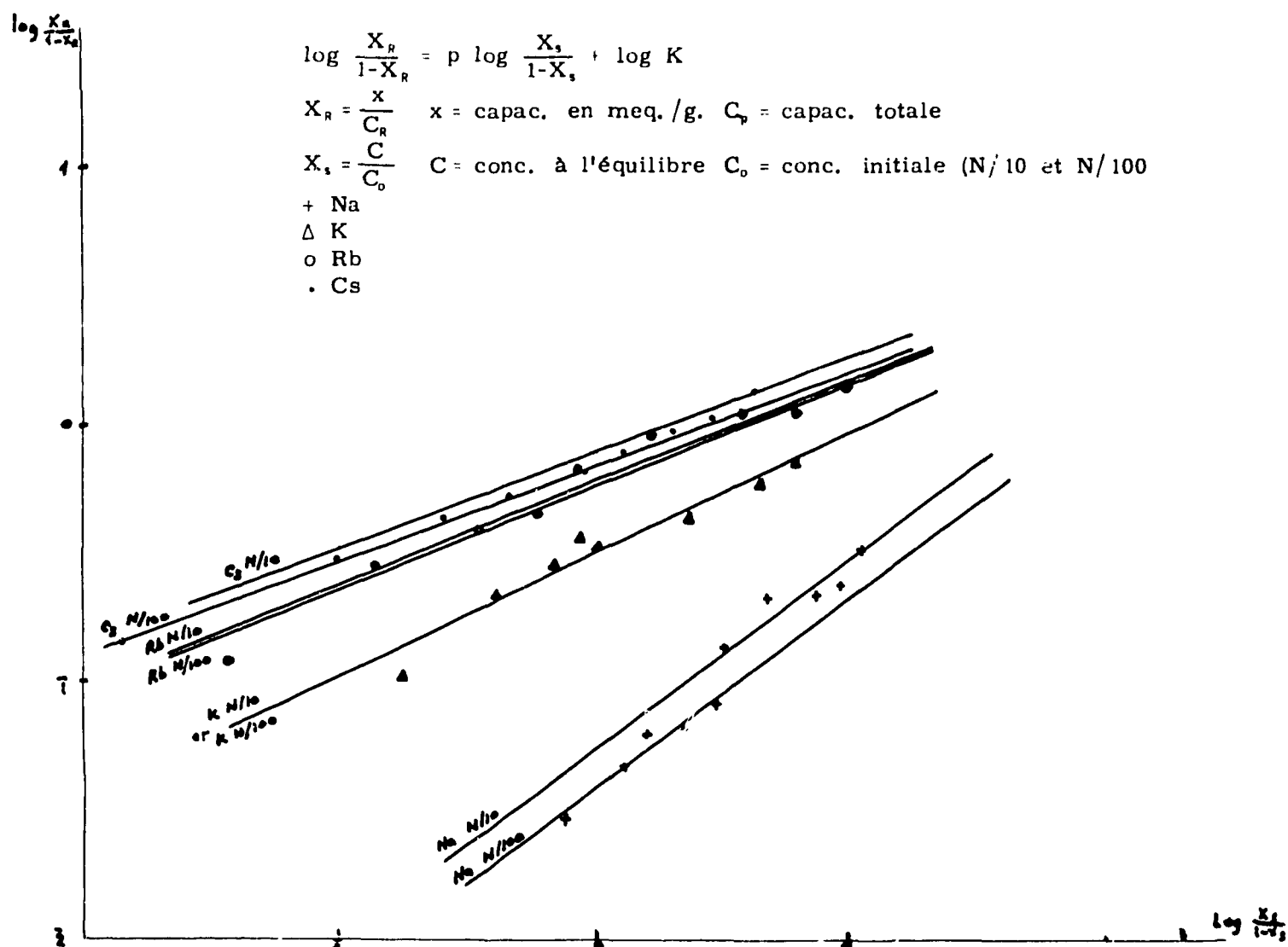


Fig. 20 - Loi de Rothmund-Kornfeld appliquée aux équilibres à concentration initiale constante.

Si nous traçons les courbes représentatives $X_R = f(X_s)$ correspondantes (fig. 21), nous constatons qu'elles présentent un point d'inflexion, ce qui est caractéristique d'un échangeur bifonctionnel.

c) Faisceau des courbes calculées grace aux résultats précédents

Nous avons appliqué les valeurs obtenues pour les concentrations 0,1N et 0,01N aux autres points obtenus dans la première série d'expériences, supposant donc que c'est la même loi qui est applicable. Comme nous avons constaté qu'il n'en était pas ainsi, nous devons dire que les courbes calculées pour les concentrations 0,001N, 0,3N, et 1N ne le sont qu'à titre indicatif, les courbes réelles devant être toutefois peu différentes.

Tableau XX

$X_s = \frac{C}{C_0}$ en fonction du volume de solution : ici, $C_0 = 0,1$.

Concentration initiale $\frac{N}{10}$

		X_s			
Volume	cation	Na	K	Rb	Cs
5 cc		0,765	0,468	0,618	0,303
10 cc		0,828	0,702	0,789	0,563
15 cc		0,882		0,858	0,675
20 cc		0,905	0,815		0,743
30 cc		0,918	0,860	0,923	0,807

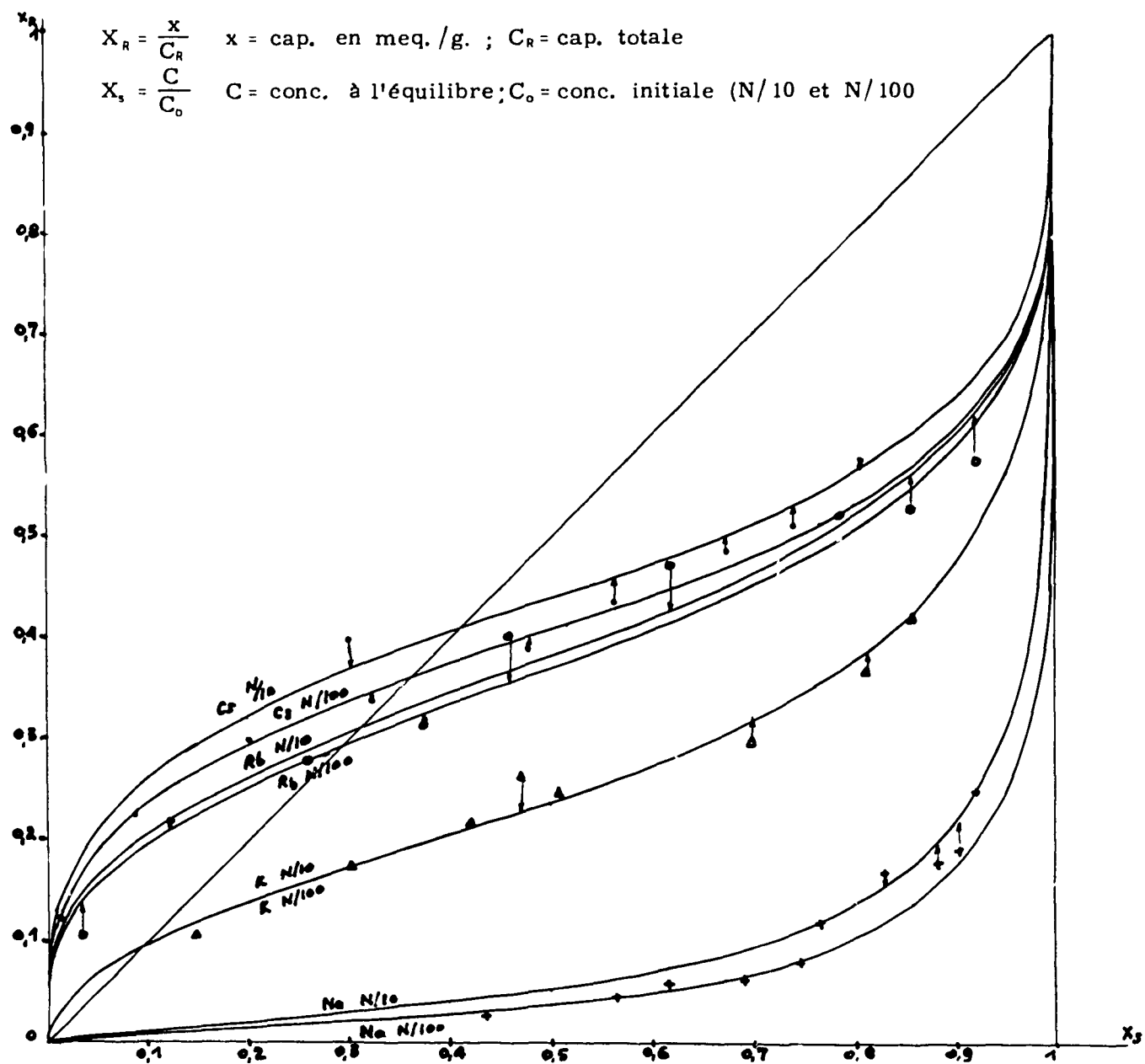


Fig. 21 - Courbes d'équilibre $X_R = f(X_s)$ à concentration initiale constante.

Tableau XXI

$X = \frac{x}{C_R}$ en fonction du volume de solution dans le cas où la concentration initiale de celle-ci est de 0,1N. Ici, $C_R = 2 \text{ meq/g.}$

X_R				
cation Volume	Na	K	Rb	Cs
5 cc	0,118	0,266	0,477	0,399
10 cc	0,172	0,298	0,527	0,437
15 cc	0,177		0,532	0,488
20 cc	0,190	0,370		0,514
30 cc	0,246	0,420	0,577	0,579

Tableau XXII

$X_s = \frac{C}{C_0}$ en fonction du volume de solution. Ici, $C_0 = 0,01N$.

Concentration initiale $\frac{N}{100}$

X_s				
cation Volume	Na	K	Rb	Cs
5 cc	0,437	0,150	0,036	0,014
10 cc	0,565	0,301	0,121	0,089
15 cc	0,616	0,518	0,260	0,200
20 cc	0,690	0,508	0,375	0,322
30 cc	0,746		0,461	0,480

Tableau XXIII

$X_R = \frac{x}{C_R}$ en fonction du volume de solution, la concentration initiale de celle-ci étant 0,01N (ici, $C_R = 2$ meq/g.).

X_R				
cation Volume	Na	K	Rb	Cs
5 cc	0,028	0,106	0,108	0,123
10 cc	0,044	0,175	0,220	0,228
15 cc	0,058	0,218	0,277	0,300
20 cc	0,062	0,246	0,312	0,322
30 cc	0,076		0,404	0,390

Les résultats se traduisent par les figures 22, 23, 24 et 25. Numériquement, nous obtenons :

Na : $p = 0,740$ $K_{0,001N} = 0,022$

$K_{0,01N} = 0,037$

$K_{0,1N} = 0,054$

$K_{1N} = 0,059$

K : $p = 0,484$ $K_{0,001N} = 0,089$

$K_{0,01N} = 0,308$

$K_{0,1N} = 0,310$

$K_{0,3N} = 0,434$

$K_{1N} = 1,65$

Rb : $p = 0,406$ $K_{0,001N} = 0,068$

$K_{0,01N} = 0,584$

$K_{0,03N} = 0,596$

$K_{0,1N} = 0,604$

$K_{0,3N} = 0,761$

$K_{1N} = 3,36$

$\underline{C}_S :$	$p = 0,366$	$K_{0,001N} = 0,142$
		$K_{0,01N} = 0,679$
		$K_{0,03N} = 0,703$
		$K_{0,1N} = 0,772$
		$K_{0,3N} = 1,16$
		$K_N = 32,9$

Ces courbes nous permettent de constater que l'ion Na^+ se fixe assez peu tandis que les ions Rb^+ et Cs^+ sont très proches l'un de l'autre. On peut donc prévoir que ces deux derniers seront difficiles à séparer, ce que nous avons constaté, d'ailleurs, par la suite.

Les résultats expérimentaux nous ont permis, en outre, de calculer les coefficients de distribution (K_0) des différents ions. Ce coefficient est égal au rapport du nombre de milliéquivalents par millilitre de solution au nombre de milliéquivalents par gramme de résine à l'équilibre. Il s'exprime par la formule :

$$K_0 = \frac{V}{m} \frac{C_0 - C}{C}$$

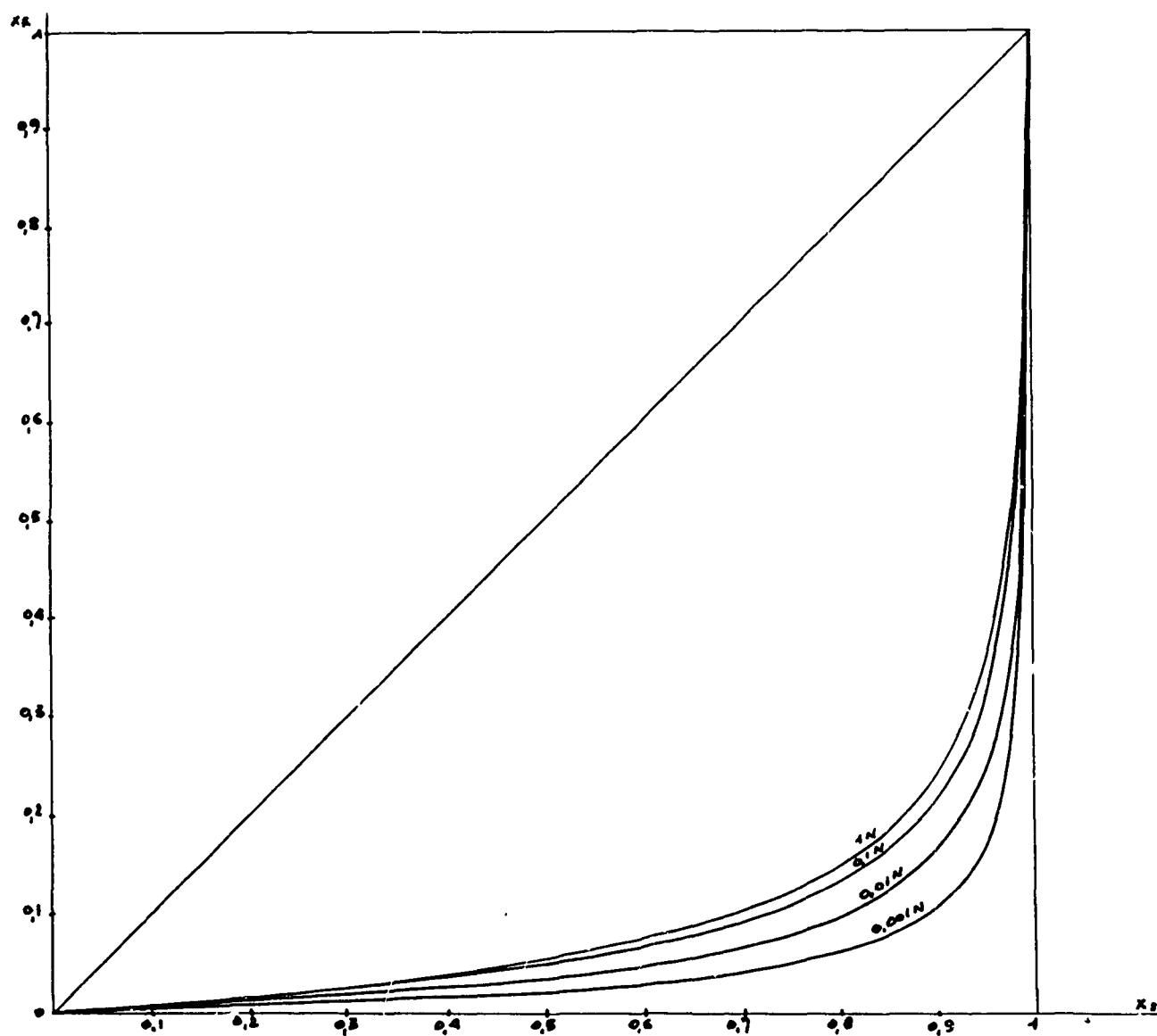


Fig. 22 - Courbes d'équilibres H^+-Na^+ calculées pour différentes concentrations.

avec nos conditions opératoires qui sont :

$$\begin{aligned} V &= 20 \text{ ml.} \\ m &= 0,5 \text{ g.} \end{aligned}$$

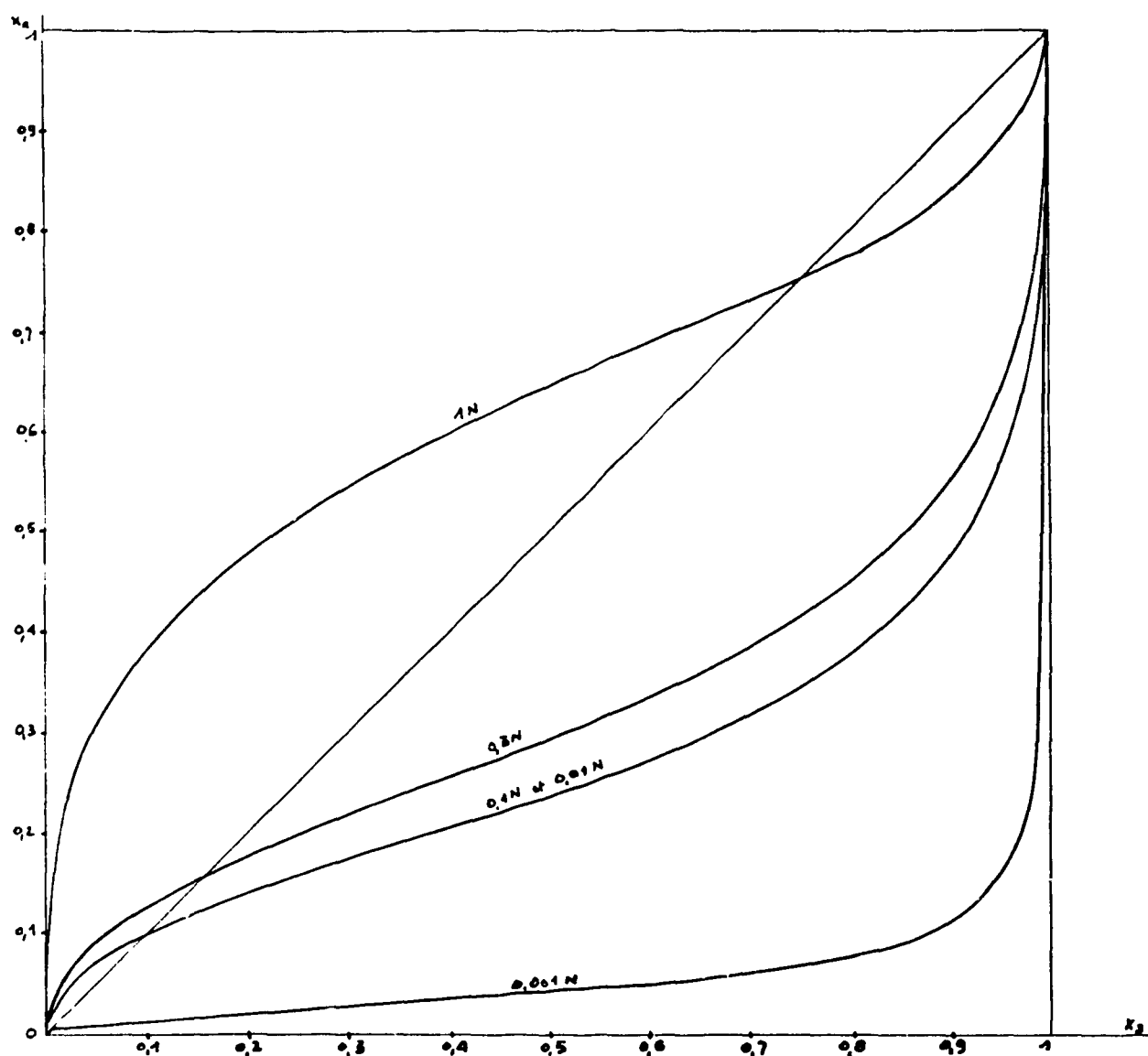


Fig. 23 - Courbes d'équilibres H^+-K^+ calculées pour différentes concentrations.

et en utilisant la notation :

$$X_s = \frac{C}{C_0} \text{ où } C \text{ est la concentration à l'équilibre et } C_0 \text{ la concentration initiale.}$$

On a :

$$K_0 = \frac{20}{0,5} \frac{1-X_s}{X_s} = 40 \frac{1-X_s}{X_s}$$

Ce qui nous donne les valeurs suivantes :

Tableau XXIV

Valeurs de $K_0 = \frac{V}{m} \frac{(C_0 - C)}{C}$ en fonction de l'ion et de la concentration initiale.

cation conc. initiale C_0	Na	K	Rb	Cs
0,001 N	79	936	890	7 960
0,01 N	18	140	291	493
0,03 N	7,8	42	54	65
0,1 N	3,4	9,1	10	14
0,3 N	1,9	4,2	4,8	5,4
1 N	1,0	1,8	1,9	2,0

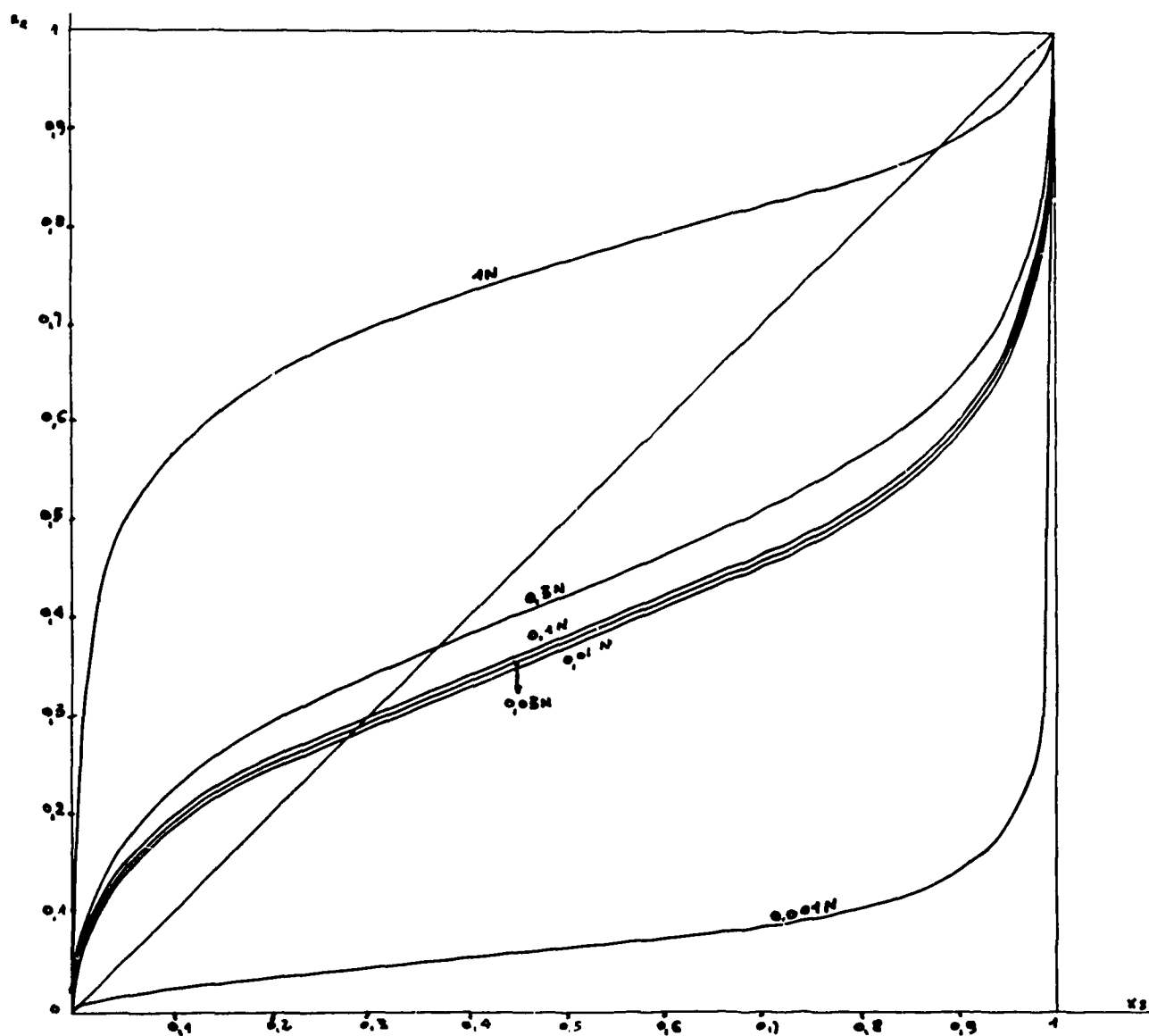


Fig. 24 - Courbes d'équilibres H^+ - Rb^+ calculées pour différentes concentrations.

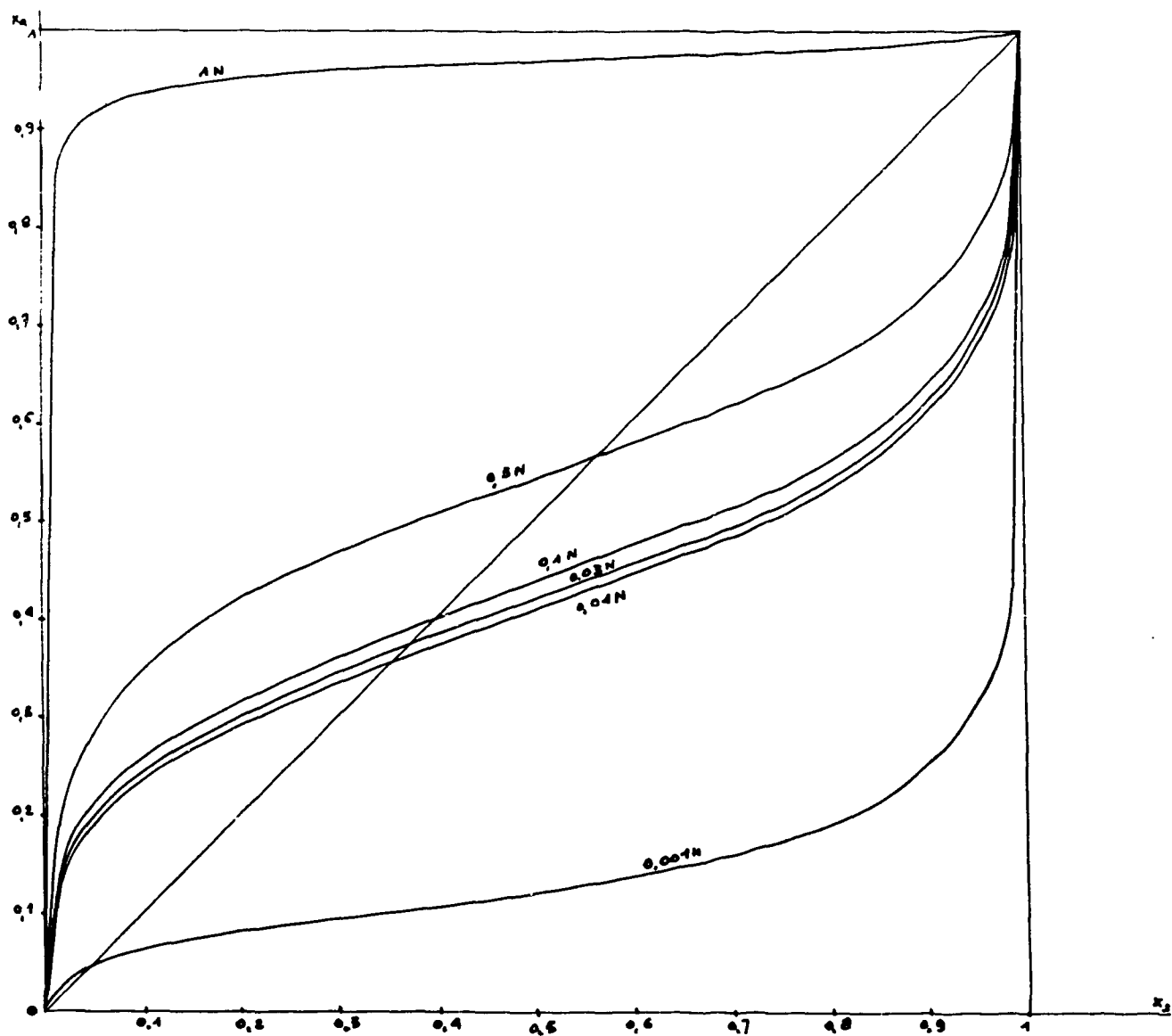


Fig. 25 - Courbes d'équilibres H^+ - Cs^+ calculées pour différentes concentrations.

Ces résultats nous permettent de remarquer que la valeur de K_0 varie très nettement en fonction de la concentration.

N.B. : Il nous faut souligner que, pour la concentration initiale 0,001 N, la précision des mesures n'est pas excellente, presque toute l'activité ayant disparu de la solution, les variations du mouvement propre du compteur utilisé influant nettement sur les résultats expérimentaux.

2/ETUDE DE LA SEPARATION DES IONS Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ SUR DU PHOSPHATE DE ZIRCONIUM

Pour étudier cette séparation, nous avons opéré comme suit : nous avons chargé une colonne contenant du phosphate de zirconium à 10 % de sa capacité totale. Ceci a été fait à une très faible vitesse de passage afin de concentrer les ions sur la partie supérieure de la colonne. On a, ensuite, élué par de l'acide chlorhydrique. L'opération a été effectuée 4 fois en utilisant, à chaque fois, la même solution contenant les 4 ions, mais en changeant à chaque opération le traceur. La première expérience a été faite avec du Na^{24} , la seconde avec du K^{45} , la troisième avec du Rb^{86} et la dernière avec du Cs^{137} .

- Conditions opératoires : nous disposons d'une colonne de phosphate de zirconium correspondant à la préparation 19, le poids de phosphate étant 2,8009 grammes, la perte au feu du produit donnant 20,9 % et les diamètres des grains compris entre 0,240 mm et 0,343 mm.

La colonne avait les dimensions suivantes :

$$S = 0,5 \text{ cm}^2$$

$$H = 5,5 \text{ cm}$$

La capacité totale de la colonne étant de 2,8 meq, nous avons donc fait une solution contenant 0,07 meq de chaque ion dans 5 ml., ce qui nous permettait de charger la colonne à 10 % de sa capacité en y faisant passer ces 5 ml. Le débit, lors de la fixation, était de 3 ml par heure. Ce débit était obtenu à l'aide d'une pompe à deux seringues L.K.B. donnant un écoulement absent de pulsations.

La colonne était ensuite lavée.

On éluait, ensuite, à un débit voisin de $0,7 \text{ ml/cm}^2/\text{min.}$, les quatre opérations s'étant effectuées dans les mêmes conditions. La constance du débit était obtenue par un vase à niveau constant alimenté par un pompe à seringue, l'excès de liquide fourni par cette pompe étant recyclé grâce, à un trop-plein. Afin d'obtenir des débits assez faibles, nous avons été contraints d'intercaler, entre le vase et la colonne, deux capillaires dont l'un était coudé afin d'augmenter la perte de charge.

Tous ces éléments sont représentés sur le schéma 26.

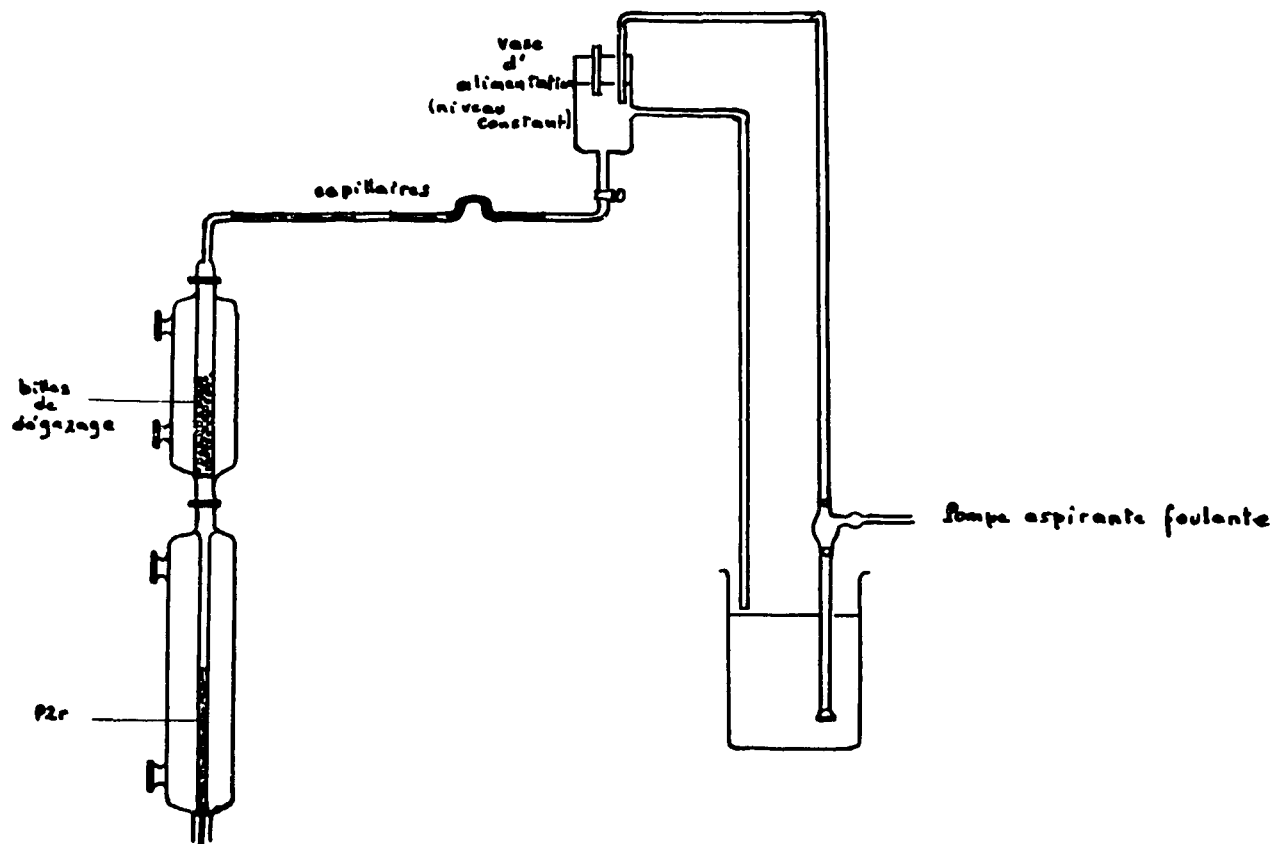


Fig. 26 - Schéma de l'installation.

L'éluat était ensuite recueilli dans un collecteur de fraction dont la rotation était réglée électroniquement à des intervalles de temps allant de 30 secondes à 3 heures.

Ces expériences nous ont permis de constater que la sortie de la plus grande partie du Na s'effectuait durant la fixation et le début du lavage, le reste étant ensuite rapidement élué par de l'acide chlorhydrique 0,01 N. Durant le passage de cet acide, on constatait une très légère fuite de K, mais la majeure partie de celui-ci était élué, ensuite, par de l'acide à la concentration 0,05 N. A la fin du passage de cet acide, on constatait une très faible fuite de Rb, celui-ci étant ensuite élué par de l'acide 0,5 N, mais dans cette élution, on remarquait rapidement la présence de Cs que l'on éliminait enfin complètement par de l'acide 6N.

Dans les conditions expérimentales que nous avons, les volumes nécessaires étaient :

- V_1 (volume de lavage) = 25 ml
- V_2 (volume de ClH 0,01N) = 45 ml
- V_3 (volume de ClH 0,05N) = 43 ml
- V_4 (volume de ClH 0,5N) = 94 ml
- V_5 (volume de ClH 6N) = 150 ml

Les résultats sont représentés par la figure 27.

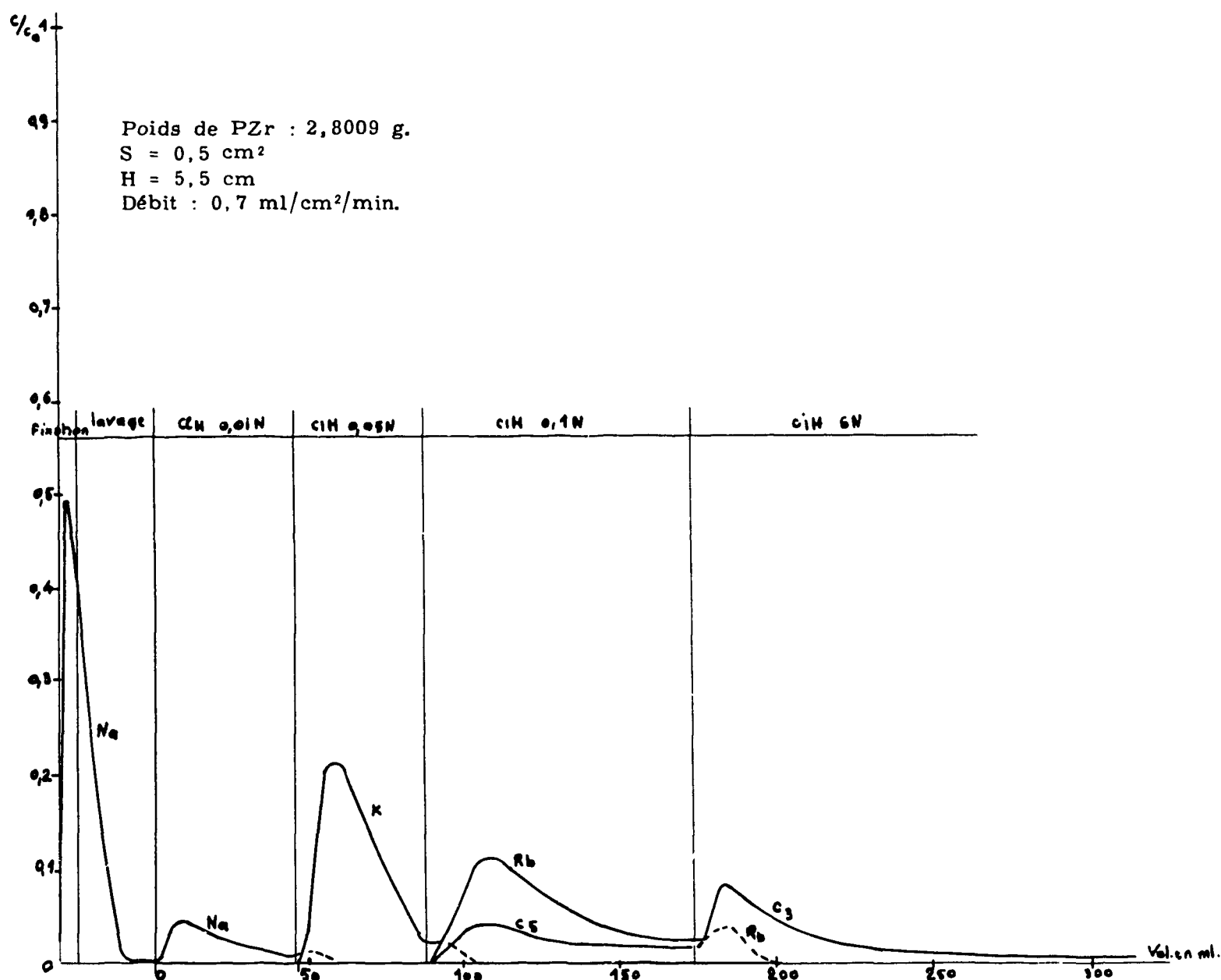


Fig. 27 - Séparation des alcalins sur colonne.

Nous avons, là aussi, essayé d'appliquer une méthode simple pour prévoir les courbes d'élution. Nous avons utilisé la méthode de MAYER et TOMPKINS [62]. Elle permet de passer des résultats des échanges à l'équilibre aux conditions expérimentales sur colonnes. Elle n'est, cependant

précise que si le coefficient de distribution ne dépend pas de la concentration de l'ion considéré dans la solution et, de plus, si la vitesse de passage de l'éluant est assez faible pour que l'équilibre puisse s'établir entre la résine et la solution.

Il est bien évident que la séparation de plusieurs ions à l'aide d'une colonne dépendant d'un grand nombre de facteurs, tels la nature et la quantité des ions à séparer, la nature et la vitesse de passage des solutions éluantes, la taille des grains de l'échangeur, la température, les résultats que nous allons donner ne sont valables que dans les conditions expérimentales précisées plus haut. Toutefois, cette méthode permet d'estimer le degré de précision à attendre dans la séparation de deux ions effectuée pour une colonne déterminée.

Les expériences que nous avons entreprises en dynamique nous ont permis de constater que le coefficient de distribution qui, rappelons le, s'exprime par la formule :

$$K_D = \frac{V}{m} \frac{(1-X_s)}{X_s}$$

varie nettement avec la concentration, la variation étant d'autant plus grande lorsque l'on passe du Na au K, au Rb et au Cs.

On pouvait donc prévoir que les courbes d'élution seraient assez différentes de la courbe normale d'erreur qui doit être obtenue quand le K_D reste constant.

La méthode de MAYER et TOMPKINS consiste à calculer le nombre de plateaux théoriques dans la colonne, chaque plateau étant tel que l'équilibre entre échangeur et solution y est réalisé.

On peut calculer facilement ce nombre p de plateaux théoriques par la formule de MATHESON :

$$p = \frac{2(C+1)}{C} \left(\frac{F_{max}}{W} \right)^2$$

où C est lié directement à K_D par la formule :

$$K_D = \frac{V}{m} C \quad (V \text{ étant le volume total de solution en contact avec les } m \text{ grammes de résine})$$

F_{max} est le nombre de volumes V d'éluant ayant passé à travers la colonne.

W est la demi-largeur de la courbe d'élution pour une ordonnée égale $\frac{1}{e}$ du maximum.

Dans l'élution d'un ion, la concentration maximum correspond au C_i ème volume V de l'effluent.

Enfin, dans le cas de la séparation de deux ions, le volume de solution recueilli non pur s'exprime théoriquement par :

$$F = - \frac{2}{p} \frac{I}{K}$$

où I est le logarithme du pourcentage minimum d'un des ions dans la solution d'effluent contenant l'autre ion et K une constante calculée à partir du nombre de plateaux théoriques p ainsi que des coefficients de séparation C' et C'' des ions considérés.

- Calculs : $m = 2,8009$ grammes

$V = 1,51$ ml déterminé à partir du volume total apparent occupé par l'échangeur et du volume réel calculé à partir de la densité du produit.

Dans le cas de l'élution de l'ion Na^+ par l'acide 0,01N, nous avons :

$$\begin{aligned} C &= 7,2 \\ p &= 1,42 \end{aligned}$$

d'où

Ceci nous a permis de calculer une courbe dont nous pouvons constater qu'elle est assez voisine de la courbe expérimentale (fig. 28).

Elution de l'ion K^+ :

$$\begin{aligned} C &= 9,4 \\ p &= 2,49 \end{aligned}$$

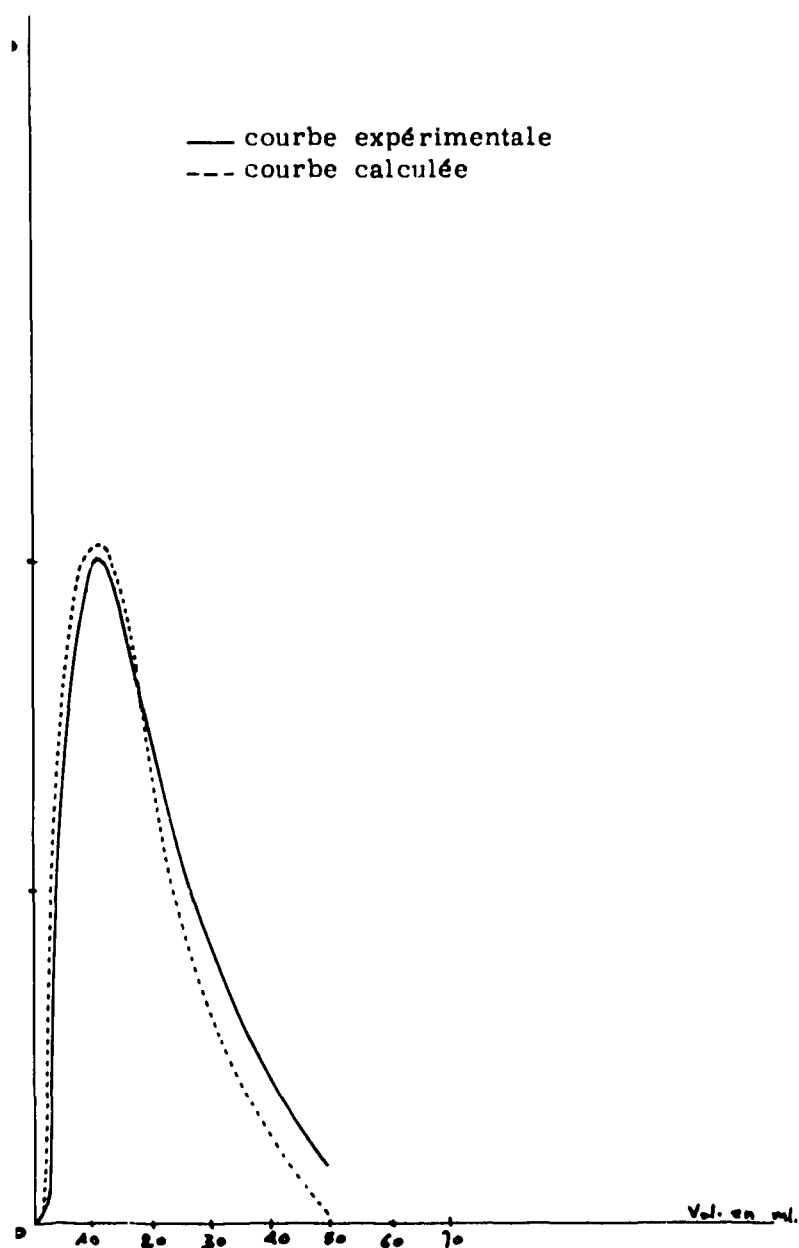


Fig. 28 - Elution du Na lors de la séparation des alcalins.

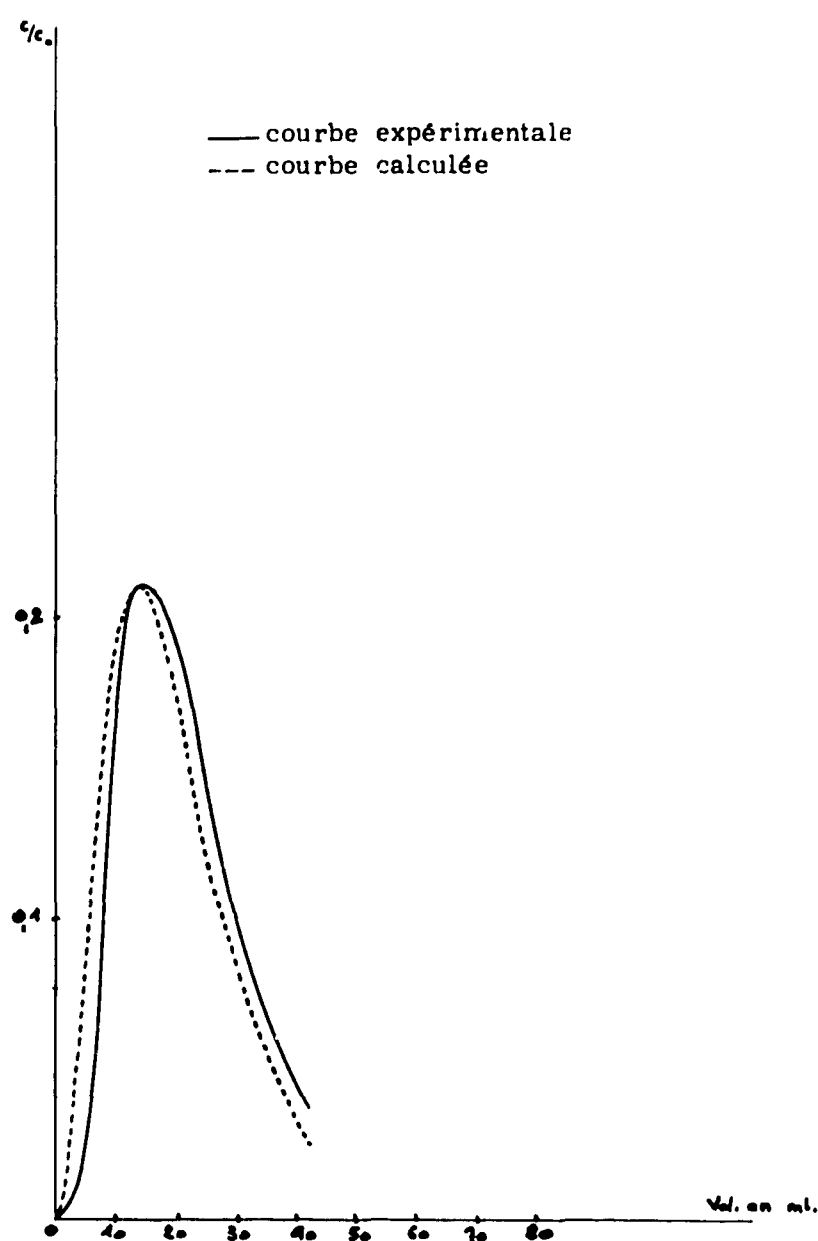


Fig. 29 - Elution du K lors de la séparation des alcalins.

Nous avons, là encore, une courbe calculée voisine de la courbe expérimentale (fig. 29).

Elution des ions Rb⁺ et Cs⁺ :

$$C_{Rb^+} = 12,6 \quad C_{Cs^+} = 13,9 \quad (\text{fig. 30})$$

$$p = 1,63$$

Cette fois, l'écart est assez net entre les courbes calculées et expérimentales, ce qui peut s'expliquer en considérant qu'avant le passage de l'acide 0,5N, on a fait passer déjà deux solutions différentes d'éluant qui ont donc influencé la distribution des ions.

On peut, cependant, calculer approximativement une colonne qui, dans des conditions expérimentales semblables donnerait une contamination de 10 % dans 10 volumes V_1 . On a alors :

$$p = \frac{-2 I}{F \cdot K}$$

Ici, $I = \log 0,1 = -1$

$F = 10$

et

$$K = \log C_r + \log(1 + C_{Rb}) - \log C_{Rb} - \log(1 + C_{Cs})$$

Soit :

$$K = 0,004$$

d'où :

$$p = \frac{2}{10 \times 0,004} = 50$$

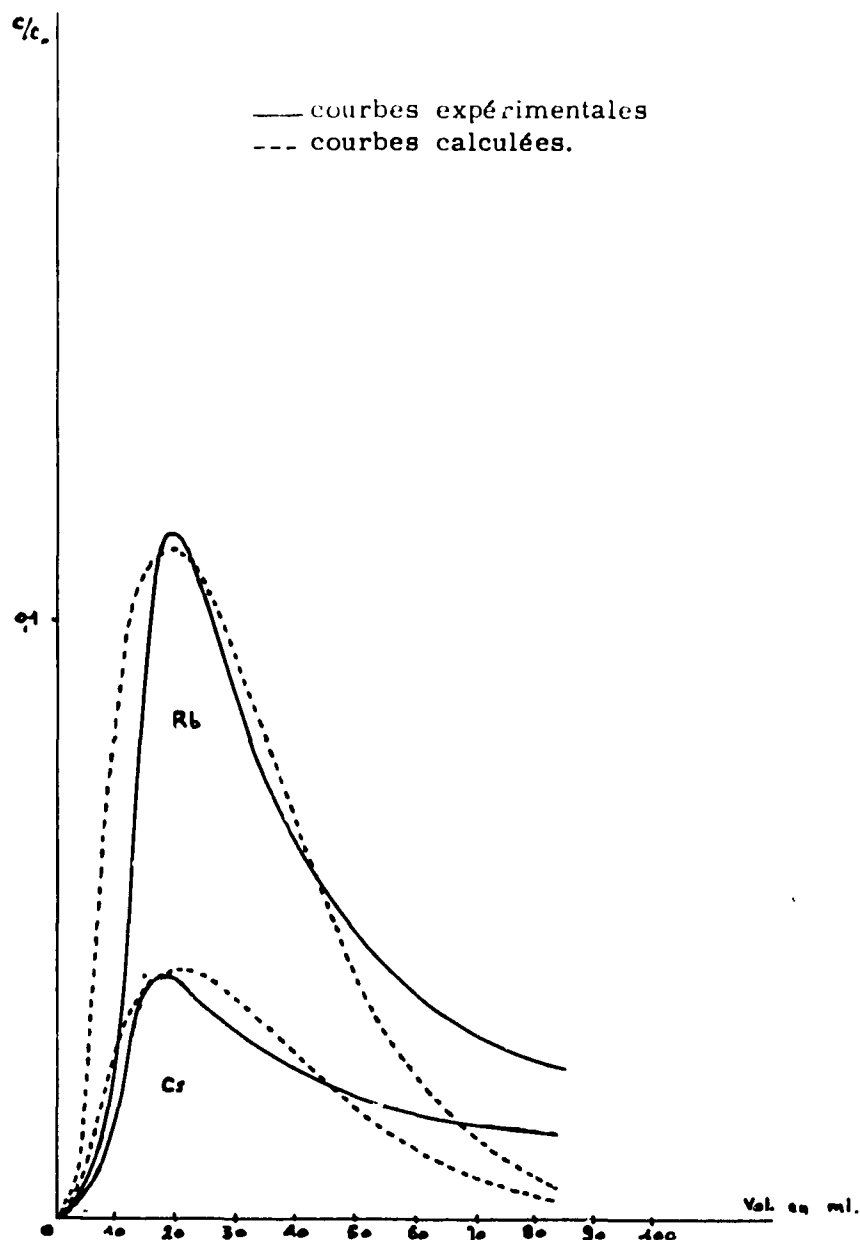


Fig. 30 - Elution du Rb et Cs lors de la séparation des alcalins.

Or, la hauteur équivalente à 1 plateau théorique étant de :

$$h = \frac{5,5}{1,63}$$

on a la hauteur nécessaire de colonne :

$$H = \frac{50 \times 5,5}{1,63} = 185 \text{ cm}$$

Nous pouvons donc conclure en disant que, comme nous l'avait laissé prévoir les résultats en statique, il est relativement facile de séparer les ions Na^+ et K^+ mais que pour séparer les ions Rb^+ et Cs^+ dans des conditions encore assez peu satisfaisantes il serait nécessaire d'avoir une colonne beaucoup plus importante.

RÉCAPITULATION DE CETTE THÈSE

Compte tenu des résultats précédant le début de nos travaux, nous avons voulu entreprendre une étude plus complète du phosphate de zirconium considéré comme échangeur d'ions.

Notre travail s'est divisé en 5 parties :

- I - Etude de la préparation du phosphate de zirconium
- II - Etude de quelques propriétés physiques du produit obtenu
- III - Etude de quelques propriétés chimiques
- IV - Etude des qualités échangeuses
- V - Etude de la séparation des alcalins

La première partie nous a permis, en faisant varier les conditions expérimentales, d'obtenir une gamme de produits dont l'analyse systématique nous a, en partie, révélé la composition. Ceci nous a conduits, plus particulièrement, à adopter une fabrication présentant certaines qualités nécessaires c'est-à-dire, capacité assez bonne, granulométrie assez fine mais suffisante pour l'utilisation en colonnes et surtout hydrolise négligeable en milieu acide. Cette étude nous a montré, en outre, que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme flocculant était souhaitable.

Nous avons ensuite étudié quelques propriétés physiques des produits obtenus. La granulométrie étudiée par tamisage montre que l'influence de la température de séchage du produit est négligeable tandis que celle de la quantité d'acide phosphorique utilisé pour la précipitation est relativement importante. L'étude de la granulométrie par lévigation a, d'autre part, permis de constater que la formule de Stokes est applicable au phosphate de zirconium, ce qu'on peut expliquer en constatant que toutes les formes de grains ont été obtenues.

Nous avons, en outre, étudié le produit par diffraction des rayons X ainsi que par diffraction des électrons et nous avons pu observer qu'il était essentiellement amorphe.

Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés à quelques propriétés chimiques, en particulier aux pourcentages d'eau libre et d'eau de structure. Des expériences de perte au feu, de détermination d'eau libre par la méthode de KARL FISHER et l'étude du phosphate de zirconium à la thermobalance nous ont amenés à proposer une structure tenant compte des résultats ainsi obtenus et de la capacité totale trouvée. De plus, nous avons constaté que la solubilité du produit dans l'acide nitrique à différentes concentrations et dans l'eau se maintient à des valeurs assez faibles, mais qu'elle dépend des conditions de l'expérience, l'usure mécanique des grains pouvant fortement l'influencer.

Les propriétés échangeuses étudiées ensuite montrent que la capacité de l'échangeur varie assez nettement suivant la température de séchage utilisée lors de la préparation, mais qu'elle n'est pas négligeable, même lorsque cette température est de 300°. Nous avons aussi constaté que cette capacité dépend du mode de préparation utilisé.

Des expériences effectuées, soit en statique, soit en dynamique, montrent que la diffusion des ions dans les grains joue le rôle le plus important dans la vitesse d'échange, ce qui nous a amenés à utiliser lors de nos expériences ultérieures des vitesses de passage sur colonne de l'ordre de 0,7 ml/cm²/min. ou des temps de contact de 48 heures pour les expériences en statique.

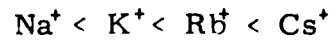
Un certain nombre d'expériences en dynamique, faites en faisant varier les conditions expérimentales, telles l'acidité et la charge en ions que l'on veut fixer dans l'influent, permettent d'envisager l'utilisation du phosphate de zirconium, même dans des conditions assez sévères, c'est-à-dire, par exemple :

Concentration en ion H^+ : 0,1 N

Concentration en ion Cs^+ : $3,8 \cdot 10^{-3}$ N

La capacité sur colonne passant alors de 1,28 meq/g. sec dans le cas d'un influent à pH neutre, à 0,057 meq/g. sec dans le cas d'un influent ayant la composition précitée.

Enfin, la dernière partie de notre étude a porté sur une tentative de séparation des alcalins sur du phosphate de zirconium. Cette étude a comporté des essais en statique et en dynamique. Les essais statiques nous ont permis de constater que l'ordre de fixation des ions était :



les ions Rb^+ et Cs^+ étant assez proches l'un de l'autre.

Les lois d'adsorption du type FREUNDLICH peuvent s'appliquer pour des concentrations initiales moyennes dans le cas d'échange d'ions monovalents, la loi qui rend le mieux compte du phénomène étant toutefois celle de ROTHMUND-KORNFELD.

De plus, ces expériences nous ont montré que nous étions en présence d'un échangeur bifonctionnel, ce que les expériences précédentes avaient laissé entrevoir.

Enfin, les essais dynamiques conduisent à une séparation assez nette des ions Na^+ et K^+ et ne nous ont pas permis de séparer convenablement les ions Rb^+ et Cs^+ .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. KUNIN - "Ion Exchange Resins" - John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1958.
- [2] J.T. WAY - J. Roy. Soc. Agr. Soc. Engl., 1850, 11, 68 ; 1852, 13, 123.
- [3] H.S. THOMPSON - J. Roy. Soc. Agr. Soc. Engl., 1850, 11, 313.
- [4] E. EICHORN - Landw. Tahr., 1875, 4, 1.
- [5] E. LEMBERG - Z. Deut. Géol. Ges., 1876, 28, 519 ; 1870, 22, 335.
- [6] R. GANS - Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt, 1905, 26, 179 ; 1906, 27, 63.
- [7] R. GANS - Centr. Min. Geol. Pal., 1913, 22, 728.
- [8] R. GANS - German Patent 197.111, 1906 ; U.S. Patents 914.405, 1909 ; 943.535, 1909 ; 1.131.503, 1915.
- [9] G. WIEGNER - J. Landw., 1912, 60, 111 ; 1912, 60, 197.
- [10] B.A. ADAMS, E.L. HOLMES - J. Soc. Chem. Ind., 1935, 54, 1-61 ; British Patent 450.308-9, 1936 ; 474.361, 1937 ; Brevet français 796.796-7, 1936 ; U.S. Patents 2.104.501, 1938 ; 2.115.883, 1938 ; 2.191.853, 1940.
- [11] G.E. D'ALELIO - U.S. Patents 2.366.007, 1945 ; 2.593.417, 1952.
- [12] L. PAULING - J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 765.
- [13] L. PAULING - Nat. Acad. Sci. Proc., 1930, 16, 123.
- [14] W.L. BRAGG - Atomic Structure of Minerals, Cornell University Press, 1937.
- [15] H. HEIMHOLTZ - Am. Phys. Chem., 1879, 7, 337.
- [16] M. GOUY - J. Phys., 1910, 9, 457.
- [17] O. STERN - Z. Elektrochemie, 1924, 30, 508.
- [18] C.I. CATHERS - Conférence de Genève 1955.
- [19] C.B. AMPHLETT - J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 6, 220-235.
- [20] S. GOLDSZTAUB, R. WEY - C.R. Acad. Sci. Paris, 1956, 243-261.
- [21] R.M. BARRER - J. Chem. Soc., 1948, 2158 ; 1951, 1267 ; 1952, 1561 ; 1953, 1466, 1876, 4029, 4035 ; 1954, 4641 ; 1955, 2838.
- [22] K.A. KRAUS, H.O. PHILLIPS - J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 1, 694.
- [23] K.A. KRAUS - Chem. and Eng. News, 1956, 34, 4760.
- [24] K.A. KRAUS, T.A. CARLSON, J.S. JONHSON - Nature, London, 1956, 177, 1128.
- [25] K.A. KRAUS, H.O. PHILLIPS - Chem. and Eng. News, 1956, 78, 249.
- [26] K.A. KRAUS et al. - U.S.A.E.C. ORNL, 1956, 2159.
- [27] K.A. KRAUS, F. NELSON - Conférence de Genève 1958.
- [28] C.B. AMPHLETT, L.A. MAC DONALD, M.J. REDMAN - Chem. and Ind. 1956, 1314.

- [29] C.B. AMPHLETT, L.A. Mac DONALD - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, 2, 403.
- [30] C.B. AMPHLETT, L.A. Mac DONALD, M.J. REDMAN - Chem. and Ind. 1957, 365.
- [31] C.B. AMPHLETT, L.A. Mac DONALD, M.J. REDMAN - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, 220.
- [32] C.B. AMPHLETT, L.A. Mac DONALD, J.S. BURGESS, J.C. MAYNARD - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, 10, 69.
- [33] C.B. AMPHLETT - Pat. Appl. 17722/56, 1956 ; Brit. 1177183.
- [34] R. BITTEL, R. PLATZER - Rapport C.E.A. 529, 1958 ; Conférence de Genève 1958.
- [35] I.J. GAL, O.S. GAL - Conférence de Genève 1958.
- [36] E. MERTZ - Berich Bunsen Phys. Chem. Dtsch., 1959, 63, 2, 298-92.
- [37] G.H. NANCOLLAS - A.E.R.E.C.R. 2755, 1959.
- [38] G. ALBERTI, A. CONTE - Atti Acad. National Lincei, 1959, 26, 6, 782-784.
- [39] G. ALBERTI, A. CONTE - J. of Chrom., 1961, 3, 244-257.
- [40] G. ALBERTI, G. GRASSINI - J. of Chrom., 1960, 4, 83-85.
- [41] G. ALBERTI, A. CONTE - Energia Nucleare, 1962, 9, 1, 43-44.
- [42] J.M. PEIXOTO CABRAL - J. of Chrom., 1960, 4, 86-87.
- [43] E.M. LARSEN, D.R. VISSERS - J. of Phys. Chem., 1960, 64, 11, 1732-1736
- [44] D.R. VISSERS - Thèse, University of Wisconsin, 1960.
- [45] L. BAETSLE, J. PELSMAEKERS - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, 21, 124-132.
- [46] L. BAETSLE, D. HUYS - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, 21, 133-140.
- [47] N. MICHAEL, D. FLETCHER - Trans. Amer. Nucl. Soc., 1960, 3, 1, 46-47.
- [48] N. MICHAEL, D.E. CROUCHES - Trans. Amer. Nucl. Soc. 1961, 4, 1, 93-94.
- [49] G. LUNDELL, H. BRIGHT, J. HOFFMAN - "Applied Inorganic Analysis" John Willey and Sons, Inc. N.Y., 1953, 569.
- [50] E.M. LARSEN, W.C. FERNELIUS, L.L. QUILL - Analyt. Chem., 1943, 15, 512.
- [51] B.B.S. JENSEN, E.F. ROSENBERG - Brevet danois 600 337, 1960.
- [52] Brit. Pat. 826 910, 1945
- [53] E.R. RUSSEL, A.W. ADAMSON, J. SCHUBERT, E. BOYD - Can. Pat. 612 121, 1961.
- [54] J. STAROZ, C. KOTLAROW - Rapport C.E.A.
- [55] G. CHARLOT - Analyse quantitative, Masson.
- [56] A.I. VOGEL - Quant. Inorg. Analysis, Longsman, 1955.
- [57] N. MICHAEL, W.D. FLETCHER, M.J. BELL, D.E. CROUCHER - C.V.N.A. 135, 1962.
- [58] R.P. HAMLEN - J. of the Electrochem. Soc., 1962, 109, 8, 746-749.
- [59] H.F. WALTON - Ion Exchange, Academic Press, 1949.
- [60] V. ROTHMUND, G. KORNFELD - Z. Anorg. Chem., 1918, 103, 129.
- [61] G.E. BOYD, J. SCHUBERT, A.W. ADAMSON - J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2818.
- [62] S.W. MAYER, E.R. TOMPKINS - J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2866-2874

Manuscrit reçu le 4.6.1965

FIN