

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **06 décembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur Mohamed MOUHIB**

Titre de la thèse : Equilibres entre phases liquides et solides dans les systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -Solvant (DIPE ; TBP ; MIBK ; Hexane) en vue de la purification de l'acide phosphorique : Étude expérimentale et modélisation thermodynamique

Résumé



L'acide phosphorique (H_3PO_4) est le deuxième acide inorganique le plus produit au monde, principalement utilisé dans la fabrication d'engrais. Cependant, son utilisation dans des applications technologiques de pointe, telles que l'industrie des semi-conducteurs, nécessite une pureté extrêmement élevée qui ne peut être obtenue qu'après élimination poussée des cations métalliques et matière organique dissous, dont l'origine est la roche phosphatée initiale. Pour optimiser la purification de l'acide phosphorique élaboré par voie humide (WPA), il est primordial de maîtriser les équilibres entre phases mis en jeu dans deux méthodes complémentaires et efficaces : l'extraction liquide-liquide et la cristallisation. Dans ce cadre, le présent travail est focalisé sur l'étude systématique et la modélisation des équilibres entre phases liquide-liquide, solide-liquide, liquide-liquide-solide impliquant l'acide phosphorique, l'eau et divers solvants organiques. La 1ère partie présente une analyse systématique des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE-TBP, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE-MIBK, et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -TBP-MIBK) pour évaluer l'effet synergique de ces solvants mixtes sur l'efficacité d'extraction de l'acide phosphorique. En outre, dans le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE, l'efficacité est également évaluée en tenant compte de l'influence de l'addition des solvants TBP et MIBK sur la formation d'une troisième phase liquide. La deuxième partie se concentre sur l'étude des équilibres solide-liquide dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, incluant l'étude des systèmes binaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ par des mesures de solubilité, calorimétrie et diffraction des rayons X. Cette étude permet de délimiter les domaines de stabilité de l'acide phosphorique et de ses hydrates, et de mettre en évidence l'existence de nouvelles phases stables, métastables, ainsi que d'éventuels polymorphismes. Ensuite, une modélisation par le modèle

quasi-idéal permet d'affiner les données expérimentales et d'obtenir des informations sur la structure des solutions. Enfin, la troisième partie explore les équilibres liquide-liquide-solide (LLSE) du système H_2O - H_3PO_4 - C_6H_{14} en fonction de la température. Les données expérimentales sont modélisées dans le domaine de température entre 283.2 K et la température de fusion de l'acide phosphorique anhydre, offrant une représentation précise des équilibres de démixtion et des SLE dans tout le domaine de composition.

Mots-clés : Acide phosphorique, Equilibres entre phases, Cristallisation, Extraction liquide-liquide, Modélisation thermodynamique