



HAL
open science

Influence des constantes d'équilibre et des coefficients d'activité sur la précipitation des phosphates de calcium

Ludovic Montastruc, Catherine Azzaro-Pantel, Béatrice Biscans, Michel Cabassud, André Davin, Serge Domenech, Luc Pibouleau

► To cite this version:

Ludovic Montastruc, Catherine Azzaro-Pantel, Béatrice Biscans, Michel Cabassud, André Davin, et al.. Influence des constantes d'équilibre et des coefficients d'activité sur la précipitation des phosphates de calcium. SIMO 2002– systèmes d'information, modélisation, optimisation et commande en Génie des Procédés, Oct 2002, Toulouse, France. pp.0. hal-04104648

HAL Id: hal-04104648

<https://hal.science/hal-04104648v1>

Submitted on 24 May 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INFLUENCE DES CONSTANTES D'EQUILIBRE ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE SUR LA PRECIPITATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM

L. MONTASTRUC, C. AZZARO-PANTEL, B. BISCANS, M. CABASSUD, A. DAVIN, S. DOMENECH,
L. PIBOULEAU

Laboratoire de Génie Chimique- UMR CNRS/INP/UPS 5503
ENSIACET, 118, route de Narbonne 31077 TOULOUSE, France
e-mail: Ludovic.Montastruc@ensiacet.fr

Abstract. The objective of this study is to quantify the influence of equilibrium constants both in liquid and solid phases and activity coefficients involved in phosphate calcium precipitation. The observed discrepancy in liquid phase equilibrium constants reported in the literature leads to determine an uncertainty zone describing the precipitation domain.

Résumé. Cette étude permet de quantifier l'influence des constantes d'équilibres tant de la phase liquide que de la phase solide et des coefficients d'activités sur les courbes d'équilibre de la précipitation des phosphates de calcium. L'écart entre les valeurs relatives aux constantes d'équilibre en phase liquide obtenues à partir d'une analyse bibliographique a conduit à déterminer une zone d'incertitude décrivant le domaine de précipitation.

Mots Clés. précipitation, constantes d'équilibres, calcium, phosphate, coefficient d'activité

Le rejet de phosphore dans le milieu naturel aqueux se traduit par un développement excessif des algues planctoniques et induit généralement une élévation du pH du milieu concerné accompagnée d'une diminution de l'oxygène dissous (phénomène d'eutrophisation). La réduction en apports phosphorés provenant des rejets urbains est ainsi considérée comme le facteur clé de la lutte contre la pollution des rivières et des lacs et se doit d'être particulièrement efficace. Le procédé retenu dans le cadre général de ce travail est basé sur la précipitation du phosphate dans un lit fluidisé de sable. Dans ce contexte, l'optimisation de la précipitation complexe des phosphates de calcium implique une bonne connaissance des mécanismes physico-chimiques mis en jeu et nécessite le développement d'un modèle suffisamment représentatif des phénomènes. Nous présentons dans ce qui suit un modèle basé sur la thermodynamique de la précipitation de deux espèces : l'ACP (Phosphate de Calcium Amorphe) et le DCPD (Phosphate de DiCalcium Dihydraté). L'objectif de ce travail est de quantifier l'importance des constantes d'équilibres et des coefficients d'activité sur la précipitation.

EQUATIONS DU MODELE

Les équations du modèle ont pour but de déterminer des courbes d'équilibres relatives à l'évolution du taux de conversion du phosphate en fonction du pH. Elles impliquent l'équation de sursaturation de l'espèce qui précipite, les bilans de conservation de matière (Phosphate et Calcium) ainsi que la relation d'électroneutralité. Lors de cette précipitation, les espèces considérées dans le milieu aqueux sont, d'une part, pour l'acide phosphorique, H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , et d'autre part, la concentration en Ca^{2+} et les sels de calcium correspondants.

L'équation de la réaction de précipitation de l'ACP est la suivante :



La sursaturation de l'espèce ACP est définie par le paramètre β tel que :

$$\beta_{ACP} = \frac{1}{5} \ln \left(\frac{([Ca^{2+}] \lambda_{Ca^{2+}})^3 ([PO_4^{3-}] \lambda_{PO_4^{3-}})^2}{Ks_{ACP}} \right) \quad (2)$$

où λ désigne le coefficient d'activité de l'ion considéré et Ks_{ACP} le produit de solubilité de l'ACP

L'équation de la réaction de précipitation de DCPD a lieu selon :



De même, on définit la sursaturation de l'espèce DCPD :

$$\beta_{DCPD} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{([Ca^{2+}] \lambda_{Ca^{2+}})([HPO_4^{2-}] \lambda_{HPO_4^{2-}})}{Ks_{DCPD}} \right) \quad (4)$$

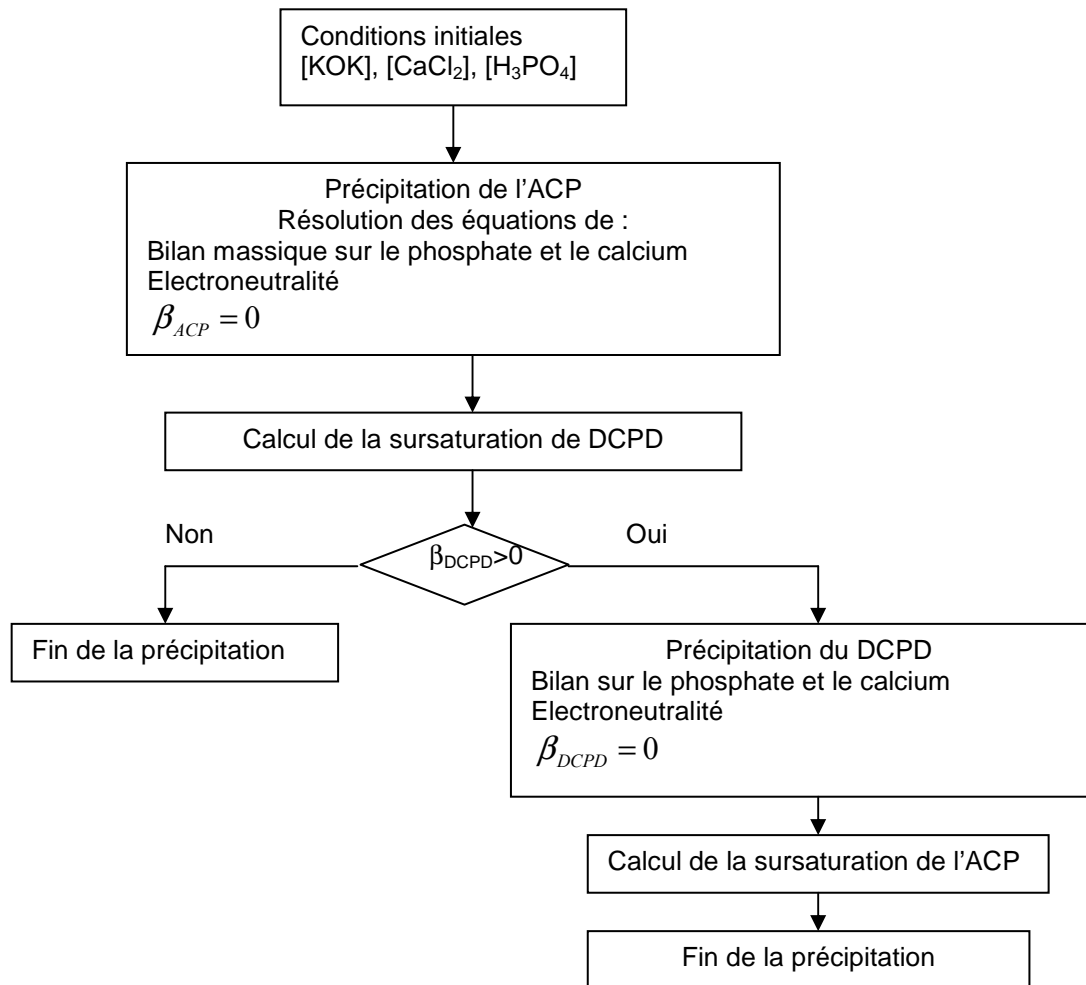


Figure 1. Organigramme du modèle de précipitation des phosphates de calcium

Les équations du modèle sont finalement résolues selon le schéma proposé dans la figure 1. Dans le modèle, toutes les relations d'équilibres de K_1 à K_w sont transformées de façon à ce que chaque espèce soit exprimée uniquement en fonction des concentrations $[Ca^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ et $[H^+]$. Le système à résoudre lors de la précipitation de l'ACP comporte 12 équations non linéaires avec 12 inconnues (11 concentrations d'espèces aqueuses et un taux de conversion). Pour simplifier la résolution numérique en raison d'une initialisation délicate, le nombre d'équations est ramené aux quatre équations de bilans et les inconnues du système sont uniquement les concentrations $[Ca^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[H^+]$ et le taux de conversion en phosphate. Ce système d'équations est résolu par une méthode classique de Newton-Raphson pour différentes concentrations KOH afin d'analyser

l'influence du pH sur le taux de conversion. L'alimentation en calcium se fait par l'intermédiaire de CaCl_2 : par conséquent, nous avons pris une concentration en Cl^- égale au double de celle de Ca^{2+} initiale. Après précipitation de la phase ACP, la sursaturation de la phase DCPD est calculée. Si cette dernière est supérieure à zéro, cela signifie que potentiellement, la phase DCPD peut précipiter. Les notations suivantes (cf. Tableau1) ont été adoptées pour les constantes d'équilibre du système $\text{Ca-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$:

| K_i | A_i | B_i | AB_i |
|-------|------------------|---------------------------|-----------------------------|
| K_1 | H^+ | H_2PO_4^- | H_3PO_4 |
| K_2 | H^+ | HPO_4^- | H_2PO_4^- |
| K_3 | H^+ | PO_4^- | HPO_4^- |
| K_4 | Ca^{2+} | H_2PO_4^- | $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ |
| K_5 | Ca^{2+} | HPO_4^- | CaHPO_4 |
| K_6 | Ca^{2+} | PO_4^- | CaPO_4^- |
| K_7 | Ca^{2+} | OH^- | CaOH^+ |
| K_w | H^+ | OH^- | H_2O |

Tableau 1. Constantes d'équilibre pour le système $\text{Ca-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ $K_i = \frac{(A_i)(B_i)}{(AB_i)}$

INFLUENCE DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

Les constantes d'équilibres relatives au système $\text{Ca-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ peuvent être classifiées en deux groupes : les constantes concernant la phase liquide et celles relatives à la phase solide. L'influence des 8 paramètres pris en compte (6 en phase liquide et 2 en phase solide) a été évaluée à l'aide d'un plan d'expériences à deux niveaux afin de réduire le nombre de simulations. Le premier niveau concerne uniquement des constantes d'équilibres relatives à la phase liquide. Des résultats ont ainsi montré que certaines constantes d'équilibres à savoir $\{K_1, K_4, K_6, K_7\}$ n'avaient aucune influence sur les courbes d'équilibres. Lors du deuxième niveau de planification, l'étude a porté sur l'ensemble des constantes d'équilibres $\{K_2, K_3, K_5, pK_{\text{SACP}}, pK_{\text{SDCPD}}\}$.

Niveau 1 de la planification d'expériences : Constantes d'équilibre en phase liquide

L'influence des constantes d'équilibre de la phase liquide sur la courbe d'équilibre liquide-solide a été étudiée à l'aide des valeurs trouvées dans la littérature (Vieillard, 1978).

| Log_{10} constante d'équilibre | pK_{min} à 25°C | $pK_{\text{utilisé}}$ à 25°C | pK_{max} à 25°C | Ecart (%) |
|---|--------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------|
| K1 | 2.03 | 2.147 | 2.2 | 8.37 |
| K2 | 7.0 | 7.205 | 7.207 | 2.95 |
| K3 | 12.00 | 12.343 | 12.343 | 2.85 |
| K4 | 1.4 | 1.408 | 1.44 | 2.85 |
| K5 | 2.5 | 2.739 | 2.739 | 9.56 |
| K6 | 6.459 | 6.459 | 6.5 | 0.63 |
| K7 | 1.23 | 1.23 | 1.23 | 0.00 |

Tableau 2. Valeurs des constantes d'équilibres de la phase liquide relevées dans la littérature

Les valeurs de pK_{min} et de pK_{max} correspondent aux valeurs minimales et maximales trouvées dans la littérature tandis que la valeur $pK_{\text{utilisée}}$ correspond aux valeurs calculées par Vieillard (1978) au moyen de concepts thermodynamiques. Ce choix a été effectué dans la perspective d'une étude sur l'influence de la température sur les courbes d'équilibre.

Niveau 2 de la planification d'expériences : Constantes d'équilibre relatives aux phases solide et liquide

Les différences entre les valeurs des constantes d'équilibre de la phase solide trouvées dans la littérature étant notables, les valeurs de pK_{SACP} et de pK_{SDCPD} ont été calculées à partir des expériences de Seckler (1994). Une incertitude de 2% sur la valeur du pK_{SACP} et de 5% sur la valeur du pK_{SDCPD} a été prise en compte soit,

$$25,19 \leq pK_{s_{ACP}} \leq 25,70$$

$$6,38 \leq pK_{s_{DCPD}} \leq 6,54$$

Le point d'inflexion sur les courbes de la figure 2 correspond au changement de l'espèce qui précipite. Pour les pH inférieurs au point d'inflexion, les espèces ACP et DCPD précipitent tandis que pour les pH supérieurs seul ACP précipite. Selon le pH utilisé, on constate qu'une incertitude sur la valeur des constantes d'équilibres a un impact majeur sur le taux de conversion. Ainsi les écarts les plus importants sont observés pour des valeurs de pH inférieures à 8.

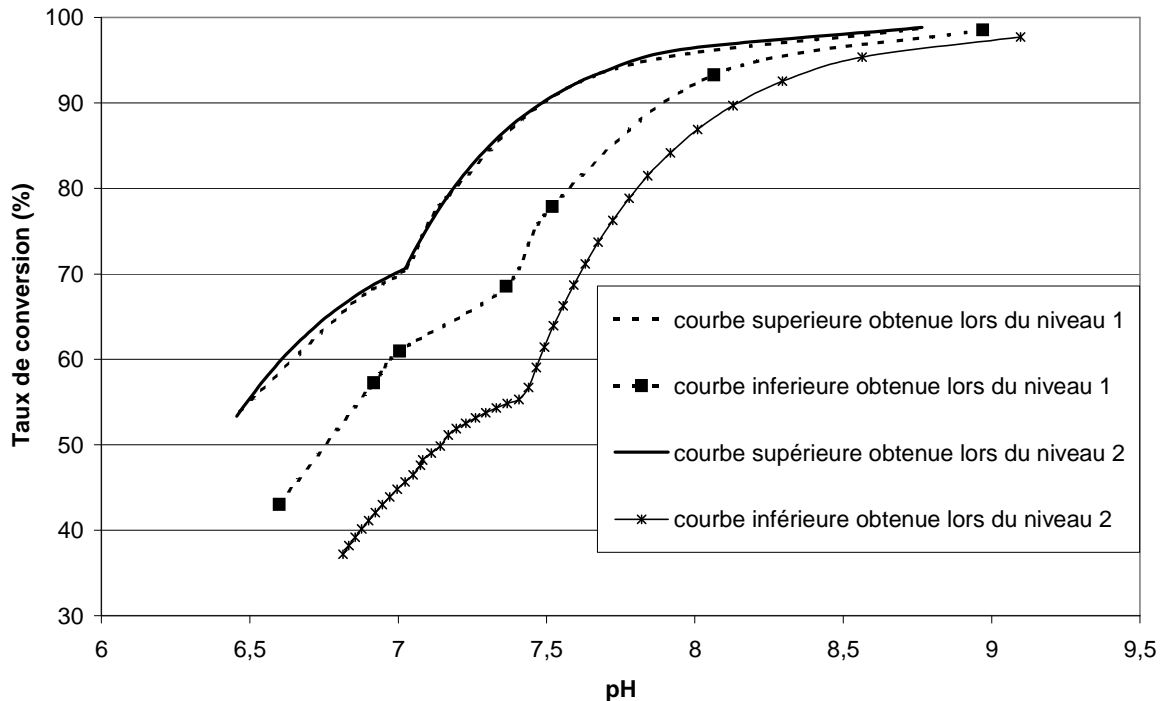


Figure 2. Influence des constantes d'équilibre sur la précipitation

INFLUENCE DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Plusieurs modèles de coefficients d'activités (Zematis, 1986) selon le domaine de variation de force ionique ont été établis. Dans la gamme de force ionique considérée, deux modèles simples sont couramment employés, respectivement celui de Davies et celui de Debye-Huckel (Zematis, 1986). Le modèle de Davies, souvent utilisé dans le système étudié (Seclker, 1994) ne nous semble pas judicieux car il ne tient pas compte de la physico-chimie de chaque ion présent dans le milieu. Le modèle de Debye-Huckel a été retenu dans une première approche. Son avantage est de permettre de faire varier les coefficients d'activités suivant les ions à travers leurs rayons hydratés. Il prend en compte le fait que les ions ne peuvent se rapprocher indéfiniment les uns des autres. Dans cette expression, le facteur α représente la distance la plus courte à laquelle l'anion, non hydraté, peut s'approcher du cation central hydraté. De plus, les interactions ion-ion et ion-solvant sont prises en compte par l'introduction du paramètre C_{DH} , qui traduit la réduction de la valeur de la constante diélectrique au fur et à mesure que la solution est plus concentrée.

Le modèle de Debye-Huckel a pour expression :

$$\text{Log}_{10} \lambda = -A_{DH} z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + B_{DH} \alpha \sqrt{\mu}} + C_{DH} \mu \quad (5)$$

$$\text{avec } A_{DH} = \frac{1}{4\pi \ln 10} \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon k_B T}} \right)^3 \sqrt{\frac{\rho_o N_A}{2}}, B_{DH} = \sqrt{\frac{2e^2 N_A \rho_o}{\epsilon k_B T}} \text{ et } C_{DH} = 0,055$$

Etant donné que le choix du modèle de coefficient d'activité a un impact sur les courbes d'équilibre, l'influence d'une incertitude de plus ou moins 8% sur les coefficients d'activités calculés à partir du modèle de Debye-Huckel a été prise en compte. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un plan d'expériences sur l'ensemble des 9 espèces ioniques présentes dans le milieu réactionnel. Des résultats ont montré que seuls les 4 coefficients relatifs à H^+ , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$ ont une influence notable sur la courbe d'équilibre. Pour visualiser l'importance de ces coefficients d'activités sur les courbes d'équilibre, nous avons recherché les valeurs relatives à l'incertitude sur les 4 coefficients qui permettent d'avoir les mêmes courbes d'erreur obtenues avec les diverses constantes d'équilibre tant en phase liquide qu'en phase solide. Ainsi, une incertitude de 20% sur les coefficients d'activité correspond aux courbes d'incertitude obtenues avec les constantes d'équilibres du tableau 1. Néanmoins, la figure 2 montre qu'une incertitude de 10% influence déjà fortement les courbes d'équilibre.

Le recours à des modèles plus complexes de coefficients d'activités sont de plus en plus utilisés comme Pitzer ou de Chen (Zematis, 1986) et ont été envisagés dans cette étude. Leur utilisation soulève une difficulté pratique à savoir la connaissance de nombreux paramètres. Le modèle de Pitzer nécessite ainsi 4 paramètres pour obtenir le coefficient d'activité de chaque espèce aqueuse tandis que le modèle de Chen utilise 2 paramètres. Pour utiliser le modèle de Pitzer sans aucune hypothèse simplificatrice, il faudrait plus de 150 paramètres. Pour le modèle de Chen, les données nécessaires, bien que moins nombreuses, sont rarement accessibles dans la littérature. Il a donc été écarté de ce travail. Le modèle de Pitzer est basé sur le développement de la loi de Debye-Huckel à laquelle sont ajoutés des termes rendant compte de la dépendance des forces d'interaction à courte distance à la force ionique. Les paramètres d'interaction pour des espèces formées à partir de la complexation des métaux sont très difficiles à mesurer et donc inexistantes. Le formalisme de la méthode de Pitzer est beaucoup plus lourd que celui de la loi de Debye-Huckel. Par souci de concision, seule l'équation donnant le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} d'un sel $M_{v^+}X_{v^-}$ (Zematis, 1986) est rappelée ici :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{z_+ |z_-|}{2} f^{\gamma} + m \left[\frac{2v_+ v_-}{v} \right] B_{\pm}^{\gamma} + m^2 \left[\frac{2(v_+ v_-)^{1.5}}{v} \right] C_{\pm}^{\gamma} \quad (6)$$

$$\text{avec } f^{\gamma} = -\frac{\ln 10}{3} A_{DH} \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1+b\sqrt{\mu}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{\mu}) \right] \quad (7)$$

où $b=1.2$

$$B_{\pm}^{\gamma} = 2\beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha_1^2} \left\{ 1 - \left(1 + \alpha_1 \sqrt{\mu} - 0.5\alpha_1^2 \mu \right) \exp(-\alpha_1 \sqrt{\mu}) \right\} + \frac{2\beta_2}{\alpha_2^2} \left\{ 1 - \left(1 + \alpha_2 \sqrt{\mu} - 0.5\alpha_2^2 \mu \right) \exp(-\alpha_2 \sqrt{\mu}) \right\} \quad (8)$$

$$C_{\pm}^{\gamma} = \frac{3}{2} C^{\phi} \quad (9)$$

où β_0 , β_1 , β_2 et C^{ϕ} sont les paramètres de Pitzer obtenus à partir du lissage de données expérimentales.

Les résultats de la planification d'expériences sur les actions des divers coefficients d'activité ont montré qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte l'ensemble des coefficients d'activité : par conséquent, il n'est pas utile de mettre en place le modèle de Pitzer pour tous les coefficients d'activité puisque seuls, ceux relatifs à H^+ , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$ ont une influence sur les courbes d'équilibre. Par ailleurs le modèle de Debye-Huckel a permis de façon préliminaire de calculer les concentrations des diverses espèces ioniques présentes dans le milieu. Ainsi, les résultats montrent que le système est constitué principalement de 6 espèces ioniques K^+ , Cl^- , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$, les concentrations des autres espèces ioniques étant cent fois plus faibles. Ceci nous conduit à les négliger totalement et à réduire le nombre de paramètres lors de la mise en place du modèle de Pitzer.

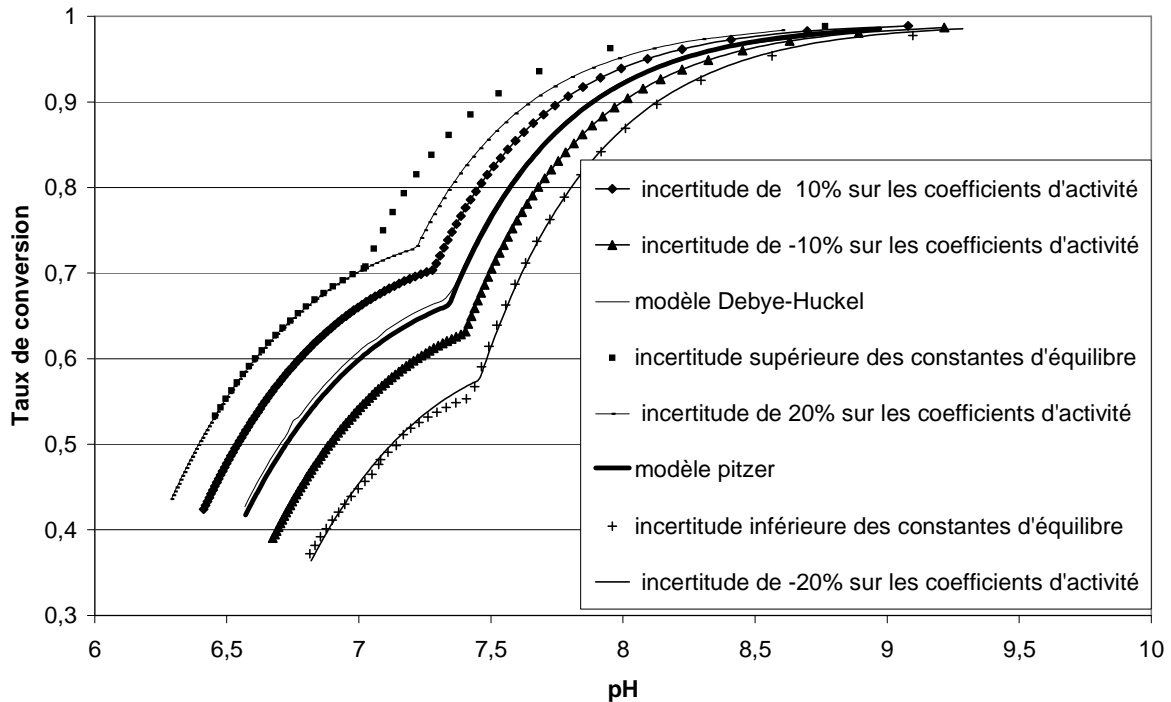


Figure 3. Influence des coefficients d'activités sur la précipitation

Les résultats obtenus avec les différents modèles de coefficients d'activité sont représentés sur la figure 3. Ils montrent que le choix du modèle de coefficients n'a pas un impact majeur en terme de taux de conversion en fonction du pH. Cet élément est important dans la mesure où le modèle de Pitzer nécessite un temps de calcul relativement important (le double de celui de Debye-Huckel) et une initialisation délicate (en général, elle est effectuée à partir des résultats obtenus par le modèle de Debye-Huckel). Finalement, le modèle de Debye-Huckel paraît représenter les phénomènes de façon suffisamment précise et pourrait servir de base pour l'optimisation du procédé.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons identifié les constantes d'équilibre du système $\text{Ca-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ tant en phase liquide qu'en phase solide qui agissent de façon notable sur la précipitation. Leur impact est d'autant plus important que l'on travaille à un pH inférieur à 8. Par ailleurs, nous avons quantifié l'importance relative des coefficients d'activités et mis en évidence que seuls les activités relatives à 4 espèces ioniques sont à prendre en compte. Ces deux résultats suggèrent deux voies importantes pour la suite de ce travail consacrée à l'optimisation du fonctionnement du lit fluidisé utilisé pour la précipitation des phosphates de calcium :

- D'une part, il faut identifier les jeu des constantes d'équilibre qui traduit de façon la plus représentative les phénomènes observés et opérer si possible à pH élevé.
- D'autre part, le modèle de Debye-Huckel semble suffisant pour représenter les coefficients d'activités par rapport au modèle plus sophistiqué de Pitzer qui nécessite un temps de calcul plus lourds. Cet élément est à prendre en compte en vue du couplage du modèle avec une méthode d'optimisation.

REFERENCES

ZEMATIS J.F., CLARK D.M., MARSHALL R., SCRIVNER N.C. Handbook of aqueous electrolytes thermodynamics : Theory and application, Editions DIPPR, 36-56, (1986).

VIEILLARD P., Géo chimie des phosphates. Etude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites, Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse, (1978).

Seckler, M.M. Seckler, M.M., Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed, Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Delft, 1994