(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 146 604**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 02463**

(51) Int Cl[8] : ***B 03 D 1/00*** *(2023.01), B 03 D 1/02*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 16.03.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 20.09.24 Bulletin 24/38.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE Société de droit marocain* — MA.

(72) **Inventeur(s) :** MAKAN Mohammed, BENMANSOUR Mohammed Rida, MAZOUZ Hamid, ETAHIRI Abderahman et BENHIDA Rachid.

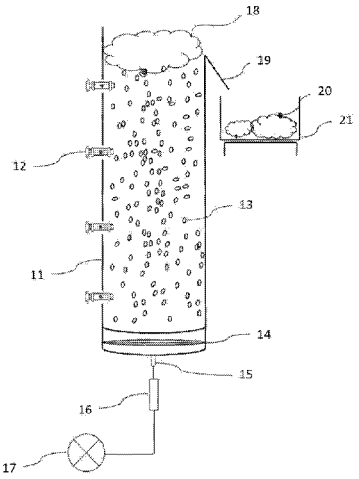
(73) **Titulaire(s) :** UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE Société de droit marocain.

(74) **Mandataire(s) :** REGIMBEAU.

(54) Procédé de traitement de l'acide phosphorique par flottation ionique.

(57) La présente invention a pour objet un procédé de traitement d'une solution d'acide phosphorique comprenant des métaux lourds par flottation ionique dans lequel la solution d'acide phosphorique est mélangée avec un agent tensioactif ionisable et un solide adsorbant.

Figure d'abrégé : Figure 2



FR 3 146 604 - A1

Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement de l'acide phosphorique par flottation ionique

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de traitement d'une solution d'acide phosphorique comprenant des métaux lourds par flottation ionique dans lequel la solution d'acide phosphorique est mélangée avec un agent tensioactif ionisable et un solide adsorbant ayant une granulométrie allant de 5 à 160 μm.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] L'acide phosphorique (H_3PO_4) peut être produit principalement par deux procédés : un procédé humide et un procédé thermique. Le procédé humide est le plus utilisé. L'acide phosphorique issu de la voie humide est obtenu par l'attaque du phosphate naturel par un acide fort tel que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et/ou l'acide sulfurique.

[0003] L'acide phosphorique industriel est notamment un précurseur de fabrication des engrais phosphatés. Cependant, il contient des éléments pouvant polluer les sols ou les nappes phréatiques, tels que le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), l'arsenic (As), le zinc (Zn), le plomb (Pb), le nickel (Ni) ou encore le chrome (Cr).

[0004] Les teneurs en cadmium dans les engrais sont particulièrement surveillées par le parlement européen et d'autres institutions qui exigent des limites en cadmium dans les engrais phosphatés. D'où l'intérêt de réduire la concentration de cet élément au plus bas possible et également de réduire autant que possible les teneurs des autres métaux lourds.

[0005] Différents procédés ont été développés pour éliminer les métaux lourds, tels que la précipitation, l'extraction par solvant, l'adsorption, l'échange d'ion, la co-cristallisation, les techniques membranaires ou encore la flottation ionique.

[0006] Par exemple, les demandes de brevet EP0099804 et EP0203076 décrivent un procédé de traitement de l'acide phosphorique par flottation ionique. Ce procédé consiste à réduire les teneurs en Cd, As et U, contenus dans une solution d'acide phosphorique, par l'ajout d'un dithiophosphate. Bien que ce procédé présente des taux d'élimination importants des métaux lourds, il présente aussi des pertes importantes en acide phosphorique, supérieures à 30%, qui ne permettent pas une exploitation industrielle du procédé à un coût acceptable.

[0007] Les procédés d'échange d'ion ont également été envisagés, dans la demande WO2004/083118 A1, pour l'élimination des métaux lourds. Les rendements de récupération atteints sont seulement d'environ 50% de cadmium.

[0008] La demande de brevet US4503016A décrit un procédé d'extraction liquide-liquide des métaux lourds de l'acide phosphorique, l'extraction se fait par une solution d'ester d'acide dialkyl dithiophosphorique. L'inconvénient de ce procédé réside dans la nécessité de réaliser une étape de prétraitement de la solution d'acide phosphorique. La problématique de l'extraction liquide-liquide est l'étape de séparation des phases où l'ester d'acide dialkyl dithiophosphorique émulsifié ou dissous est susceptible d'être éliminé avec l'acide phosphorique séparé, de sorte qu'il est nécessaire d'avoir en sus une étape de post-traitement.

[0009] Ainsi, les procédés de l'art antérieur présentent des inconvénients en termes d'élimination des métaux lourds ou d'autres éléments de valeurs de l'acide phosphorique industriel. Ils nécessitent notamment des conditions difficiles de traitement, des équipement sophistiqués, des quantités élevées de réactifs, une incompatibilité avec toutes les concentrations d'acide phosphorique, ou encore la nécessité de réaliser un pré- ou post- traitement de l'acide phosphorique.

[0010] Il existe, donc, un besoin de disposer de nouvelles méthodes permettant de faciliter la récupération des métaux lourds d'une solution d'acide phosphorique qui soit réalisable à grande échelle pour un coût modéré.

Résumé de l'invention

[0011] La présente invention concerne un procédé de traitement d'une solution d'acide phosphorique contenant des métaux lourds par flottation ionique, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0012] (i) mélange de la solution d'acide phosphorique, d'un agent tensioactif ionisable et un solide adsorbant ayant à plus de 90% en volume une granulométrie allant de 5 à 160 μm,

[0013] (ii) injection de gaz de manière ascendante dans le mélange issu de l'étape (i) sous agitation pour former des mousses comprenant les métaux lourds, l'agent tensioactif et le solide adsorbant,

[0014] (iii) séparation des mousses contenant les métaux lourds et de la solution d'acide phosphorique.

[0015] D'autres aspects de l'invention sont tels que décrits ci-dessous et dans les revendications.

FIGURES

[0016] [Fig.1] : Exemple de colonne de flottation à l'échelle du laboratoire

[0017] [Fig.2] : Exemple de colonne de flottation à l'échelle du pilote

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0018] Les inventeurs ont mis au point un procédé répondant aux besoins exprimés. Le procédé de traitement d'une solution d'acide phosphorique, typiquement issue de la

voie humide, pour l'élimination de métaux lourds par flottation ionique proposé ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur. Il comprend une étape de mélange d'une faible quantité de solide adsorbant entrainant l'amélioration du rendement de récupération de l'acide phosphorique tout en limitant les quantités de réactif utilisées.

[0019] Les différents modes de réalisation présentés dans l'ensemble de la description peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

[0020] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une solution d'acide phosphorique contenant des métaux lourds par flottation ionique, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0021] (i) mélange de la solution d'acide phosphorique avec un agent tensioactif ionisable et un solide adsorbant ayant à plus de 90% en volume une granulométrie allant de 5 à 160 μm,

[0022] (ii) injection de gaz de manière ascendante dans le mélange issu de l'étape (i) sous agitation pour former des mousses comprenant les métaux lourds, l'agent tensioactif et le solide adsorbant,

[0023] (iii) séparation de la solution d'acide phosphorique et des mousses contenant les métaux lourds.

[0024] Avantageusement, le procédé de traitement selon l'invention permet d'éliminer les métaux lourds présents dans une solution d'acide phosphorique au moyen d'une quantité réduite de réactifs, en particulier d'une quantité réduite d'agent tensioactif ionisable, typiquement une quantité allant de 0,5 à 2g/kg. Les métaux lourds éliminés de la solution d'acide phosphorique par le procédé selon l'invention sont avantageusement le cadmium, le cuivre, l'arsenic, le plomb, le nickel, le chrome et le zinc.

[0025] En particulier, le procédé selon l'invention permet d'éliminer au moins 90% en poids du cadmium présent dans la solution d'acide phosphorique, avantageusement au moins 99% en poids du cadmium est éliminé.

[0026] Un autre avantage du procédé selon l'invention est de limiter les pertes en acide phosphorique.

[0027] Avantageusement, le procédé de traitement ne nécessite pas de traitement préalable, ni de post traitement ultérieur.

[0028] Les avantages du procédé selon l'invention le rendent particulièrement applicable au traitement de solutions d'acide phosphorique à l'échelle industrielle.

[0029] Le procédé de traitement par flottation ionique peut être mis en œuvre à une température allant de 10 à 90°C, typiquement de 15 à 90°C ou encore de 20 à 80°C. La température est choisie afin d'être inférieure à la température de dégradation des réactifs introduit à l'étape (i), en particulier la température est inférieure à la température de dégradation de l'agent tensioactif ionisable. Généralement, la température

de mise en œuvre des étapes (i) et (ii) est identique.

Etape (i) de mélange

[0030] Le procédé selon l'invention comprend donc une étape (i) de mélange de la solution d'acide phosphorique avec un agent tensioactif ionisable et un solide adsorbant ayant à plus de 90% en volume une granulométrie allant de 5 à 160 μm.

[0031] L'étape (i) peut être réalisée sous agitation de manière à favoriser la formation des mousses. Généralement, l'étape de mélange dure de 5 secondes à 15 minutes ou de 1 à 5 minutes.

[0032] Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est mélangée dans un premier temps avec le solide adsorbant puis dans un second temps avec l'agent tensioactif ionisable. L'étape de mélange de la solution d'acide phosphorique avec le solide adsorbant est désignée dans la suite « étape de conditionnement ».

[0033] Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est mélangée dans un premier temps avec l'agent tensioactif ionisable puis dans un second temps avec le solide adsorbant.

[0034] Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est mélangée simultanément avec l'agent tensioactif ionisable et le solide adsorbant.

[0035] Avantageusement, la réduction du temps de contact entre l'élément à flotter (ions métalliques) et le collecteur (agent tensioactif ionisable) avant la mise en œuvre de l'étape de flottation permet de limiter, ou même de s'affranchir des problèmes de relargage qui désigne la séparation entre les ions métalliques en solution et le collecteur.

Solution d'acide phosphorique

[0036] Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre pour tout type de solution d'acide phosphorique, indépendamment de sa provenance. La solution d'acide phosphorique est couramment issue d'un procédé de production par voie humide. Généralement, la solution d'acide phosphorique a une concentration en acide phosphorique allant de 5 à 65% en poids de P_2O_5, généralement allant de 10 à 60% en poids de P_2O_5, ou encore allant de 25 à 55% en poids de P_2O_5, par rapport au poids total de la solution d'acide phosphorique.

[0037] Généralement, la solution d'acide phosphorique présente de 0,1 à 6% en poids d'impuretés par rapport au poids de P_2O_5.

[0038] La solution d'acide phosphorique a typiquement une teneur en cadmium inférieure ou égale à 100 ppm, ou inférieure ou égale à 50 ppm, et typiquement supérieure ou égale à 1 ppm, par exemple allant de 1 à 100 ppm, voire allant de 1 à 50 ppm ou encore allant de 1 à 35 ppm.

[0039] La solution d'acide phosphorique a typiquement une teneur en arsenic inférieure ou

égale à 50 ppm, ou inférieure ou égale à 35 ppm, typiquement allant de 1 à 30 ppm.

[0040] Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est une solution à 29% en poids de P_2O_5. De telles solutions comprennent généralement de 5 à 20 ppm de cadmium.

[0041] Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est une solution à 54% en poids de P_2O_5. De telles solutions comprennent généralement de 10 à 35 ppm de cadmium.

[0042] La solution d'acide phosphorique présente typiquement un taux de solide inférieur ou égal à 3% en poids, typiquement allant de 0,1 à 3% en poids ou de 0,1 à 1% en poids de solide par rapport au poids total de la solution. Un taux de solide faible dans la solution d'acide phosphorique favorise la formation de mousses avec une quantité réduite d'agent tensioactif ionisable. Couramment, une solution d'acide phosphorique avec un taux de solide inférieur ou égal à 3% est obtenue après une étape de pré-traitement par précipitation, adsorption, coagulation/floculation, filtration et/ou ultra-filtration, typiquement de filtration.

[0043] Alternativement, une solution d'acide phosphorique ayant un taux de solide supérieur à 3% en poids, typiquement entre 3 et 5% en poids, peut également être traitée dans le procédé selon l'invention.

Agent tensioactif ionisable

[0044] Dans le procédé de la présente invention, la solution d'acide phosphorique est mélangée avec un agent tensioactif ionisable.

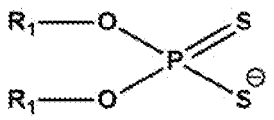
[0045] Le terme agent « tensioactif ionisable » désigne un tensioactif présentant au moins une chaîne hydrocarbonée apolaire et une tête polaire, typiquement une tête polaire chargée négativement.

[0046] L'agent tensioactif ionisable joue le rôle de « collecteur », c'est-à-dire qu'il va former avec les métaux lourds un complexe. Ce complexe est ensuite adsorbé sur le solide adsorbant employé dans le procédé de la présente invention.

[0047] L'agent tensioactif ionisable peut être sélectionné dans le groupe constitué par des dérivés de dithiophosphates, des dérivés de dithiophosphinates, des dérivés de xanthates et leurs mélanges.

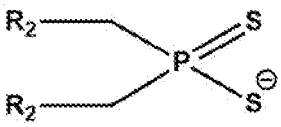
[0048] Typiquement, l'agent tensioactif ionisable est sélectionné dans le groupe constitué par des composés de formule (I), des composés de formule (II) et des composés de formule (III) :

[0049] [Chem.1]



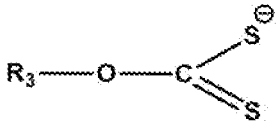
[0050] Dithiophosphate (I)

[0051] [Chem.2]



[0052] Dithiophosphinate (II)

[0053] [Chem.3]



[0054] Xanthate (III)

[0055] dans lesquelles R_1, R_2 et R_3 sont, indépendemment, des groupements alkyls, linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 30 atomes de carbones ou de 2 à 25 atomes de carbones ou de 4 à 20 atomes de carbones ou encore de 6 à 15 atomes de carbones.

[0056] Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est mélangée avec 0,1 à 5%, de préférence 0,5 à 4%, ou encore 1 à 3%, en poids d'agent tensioactif ionisable par rapport à la quantité massique de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique.

Solide adsorbant

[0057] Dans le procédé de la présente invention, la solution d'acide phosphorique est mélangée avec un solide adsorbant ayant à plus de 90% en volume une granulométrie allant de 5 à 160 μm, de préférence de 10 à 120 μm.

[0058] Le terme « solide adsorbant » désigne un solide qui adsorbe les substances dissoutes dans l'acide phosphorique.

[0059] Le solide adsorbant peut être sélectionné dans le groupe constitué par le phosphogypse, le charbon actif, les zéolites et leurs mélanges. De manière préférée, le solide adsorbant est le phosphogypse.

[0060] L'emploi d'un solide adsorbant pour réaliser une flottation ionique permet de former des complexes avec l'agent tensioactif ionisable et les impuretés sous forme de mousse et ainsi favoriser la flottabilité des impuretés en présence de bulles de gaz.

[0061] L'emploi d'un solide adsorbant permet également de limiter la quantité d'agent tensioactif ionisable nécessaire pour éliminer les impuretés tout en limitant les pertes en acide phosphorique qui peut être entrainé avec les impuretés sous forme de mousse.

[0062] Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est mélangée avec 0,1 à 5%, de préférence 0,5 à 4%, ou encore 1 à 3%, en poids de solide adsorbant par rapport à la quantité massique de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique.

[0063] Dans certains modes de réalisation, le solide adsorbant a une granulométrie, à plus de

90% en volume, allant de 5 à 160 μm, typiquement allant de 10 à 120 μm. La granulométrie est typiquement choisie de manière à permettre au solide d'être transporté par les bulles d'air. La granulométrie est couramment déterminée par granulométrie à diffraction laser.

[0064] Eventuellement, la solution d'acide phosphorique peut être mélangée avec un ou plusieurs autres agents conventionnels, tels qu'un agent moussant, un agent réducteur et leurs mélanges. Ces agents ont pour but de faciliter la formation des mousses et d'améliorer le traitement des métaux lourds par flottation ionique.

[0065] L'emploi d'agent réducteur permet de limiter la quantité d'agent tensioactif ionisable. L'agent réducteur est typiquement sélectionné dans le groupe constitué par la poudre de fer, du phosphore rouge, du sulfate de fer (II), de l'iode, de l'hydrazine, et leurs mélanges.

[0066] Lorsque la solution d'acide phosphorique est mélangée dans un premier temps avec le solide adsorbant puis dans un second temps avec l'agent tensioactif ionisable, l'agent réducteur est typiquement ajouté à l'étape de conditionnement.

[0067] La quantité d'agent réducteur utilisée est déterminée en fonction de la charge ionique de la solution d'acide phosphorique selon les connaissances générales de l'homme du métier. La charge ionique désigne typiquement la charge en espèces ionique dont les éléments métalliques à éliminer de la solution d'acide phosphorique. Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est mélangée avec 0,08 à 0,7%, de préférence 0,1 à 0,5%, en poids d'agent réducteur par rapport au poids de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique.

[0068] Les agents moussants permettent de faciliter la formation des mousses comprenant les métaux lourds à éliminer. L'agent moussant peut être par exemple le méthylisobutylcétone couramment abrégé MIBC, l'éther de polypropylene glycol, l'éther d'alkyl polypropylene glycol, l'éther d'alkyl polyglycol, les alcools aliphatiques, les alcools aliphatiques cycliques (huile de pains) (Pine Oils) ou tout autre agent similaire.

[0069] Les agents moussants sont typiquement ajoutés avec l'agent tensioactif ionisable ou après son addition.

[0070] La quantité d'agent moussant utilisée est déterminée en fonction du caractère moussant de la solution d'acide phosphorique selon les connaissances générales de l'homme du métier. Dans certains modes de réalisation, la solution d'acide phosphorique est mélangée avec 0,02 à 2% en poids d'agent moussant par rapport à la quantité massique de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique. Typiquement, la solution d'acide phosphorique est mélangée avec 0,06 à 1,5% en poids ou 0,1 à 1% en poids ou 0,3 à 0,5% en poids par rapport à la quantité massique de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique.

Etape (ii) d'injection de gaz

[0071] L'étape (ii) d'injection de gaz permet de faire flotter vers la surface de la solution d'acide phosphorique, les mousses comprenant les métaux lourds à éliminer, l'agent tensioactif ionisable et l'agent adsorbant. Pour se faire, le gaz est injecté de manière à former des bulles de gaz homogènes qui après adsorption avec les mousses vont transporter les mousses par flottation à la surface de la solution d'activation.

[0072] La surface de la solution d'acide phosphorique est définie selon la direction de l'accélération de l'apesanteur terrestre. Elle correspond à la partie supérieure, typiquement au sommet, du dispositif dans lequel est mis en œuvre le procédé de traitement par flottation ionique.

[0073] Les bulles de gaz peuvent être formées par tous moyens connus de l'homme du métier, par exemple par un fond poreux, un verre fritté ou encore par une ou plusieurs buses d'injection.

[0074] Le gaz injecté à l'étape (ii) peut être de l'air, de l'azote, ou tout autre gaz inerte vis-à-vis des espèces présentes.

[0075] L'injection de gaz à l'étape (ii) peut être réalisée à un débit constant, typiquement à un débit allant de 200 à 400 ml/min ou de 300 à 600 ml/min ou encore de 250 à 800 ml/min dépends de la concentration d'acide phosphorique en P_2O_5, de la masse d'acide phosphorique à traiter et du volume de la colonne de flottation ionique utilisé.

[0076] L'étape (ii) est réalisée sous agitation afin d'avoir une distribution homogène des bulles de gaz dans la solution d'acide phosphorique. L'agitation peut être assurée par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que par exemple une agitation mécanique tel qu'un rotor ou une agitation magnétique. L'agitation peut par exemple être réalisée à une vitesse allant de 100 à 120 rpm (rotation par minutes).

[0077] Généralement l'étape (ii) peut être réalisée durant de 5 secondes à 30 minutes, typiquement de 5 secondes à 5 minutes.

Etape (iii) de séparation

[0078] Le procédé de traitement comprend une étape (iii) de séparation des mousses contenant les métaux lourds de la solution d'acide phosphorique traitée.

[0079] Les métaux lourds éliminés par le procédé selon l'invention sont généralement le cadmium, le cuivre, l'arsenic, le plomb, le nickel, le chrome et le zinc.

[0080] Les mousses récupérées comprennent en outre l'agent tensioactif ionisable, l'agent adsorbant et éventuellement les autres composés optionnels pouvant être mélangés à l'étape (i). Les mousses récupérées peuvent éventuellement être retraitées afin de séparer et valoriser les métaux lourds extraits.

[0081] Généralement, la solution d'acide phosphorique traitée obtenue à l'issue de l'étape (iii) est récupérée une fois les mousses séparées.

[0082] Couramment, les mousses sont récupérées à l'étape (iii) dans la partie supérieure de la solution d'acide phosphorique traitée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Par exemple, les mousses par flottation peuvent se déverser dans un bac de récupération.

[0083] Typiquement, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un taux de récupération élevé. Le taux de récupération désigne le rapport entre la masse de la solution d'acide phosphorique traitée et la masse initiale de la solution d'acide phosphorique. Ainsi, le taux de récupération est supérieur ou égal à 90% en poids, typiquement allant de 90 à 99% en poids de la masse initiale de la solution d'acide phosphorique.

[0084] Le ratio massique mousses récupérées/solution d'acide phosphorique traitée obtenue à l'issue de l'étape (iii) peut être inférieur ou égal à 3% en poids, typiquement inférieur ou égal à 2% en poids, ou inférieur ou égal à 1% en poids, ou inférieur ou égal à 0,5% ou encore supérieur ou égal à 0,1% en poids.

[0085] Typiquement, la solution d'acide phosphorique séparée à l'étape (iii) a une teneur en métaux lourds réduite d'au moins 90% ou d'au moins 99% en poids par rapport à la quantité initialement présente dans la solution d'acide phosphorique.

[0086] Ainsi, la solution d'acide phosphorique séparée à l'étape (iii) comprend typiquement moins de 1,3 ppm de cadmium ou de 0,01 à 1 ppm de cadmium ou de 0,06 à 0,8 ppm de cadmium ou encore de 0,14 à 0,34 ppm de cadmium.

[0087] Plus particulièrement, la solution d'acide phosphorique séparée à l'étape (iii) présente une teneur en arsenic réduite d'au moins 93% ou d'au moins 99% en poids par rapport à la quantité initiale d'arsenic dans la solution d'acide phosphorique.

[0088] Ainsi, la solution d'acide phosphorique séparée à l'étape (iii) comprend typiquement moins de 0,65 ppm d'arsenic, ou de 0 à 0,44 ppm d'arsenic ou de 0,02 à 0,28 ppm d'arsenic ou encore de 0,07 à 0,16 ppm d'arsenic.

[0089] La réduction de la teneur en métaux lourds, en particulier en cadmium et arsenic peut aussi être appelée rendement en métaux lourds dans les mousses. Les valeurs définies ci-dessus s'appliquent donc pour définir les rendements en métaux lourds dans les mousses et en particulier les rendements en arsenic et cadmium.

[0090] Avantageusement, le procédé de traitement selon l'invention ne comprend pas d'étape ultérieure de post-traitement de la solution d'acide phosphorique. Dit autrement, le procédé de traitement selon l'invention comprend, typiquement est constitué, des étapes (i), (ii) et (iii) tel que décrites ci-avant.

[0091] Les figures illustrent de manière non limitative des dispositifs pouvant mettre en œuvre le procédé de traitement par flottation ionique selon l'invention.

[0092] Dans certains modes de réalisation, le procédé selon l'invention est mis œuvre dans un dispositif de flottation, tel qu'une colonne de flottation combinée à un bac de récupération des mousses dans la partie supérieure de la colonne, tel que schématisé sur la [Fig.1].

[0093] La partie I dite partie de traitement comprend la colonne de flottation qui se compose

d'une colonne en verre 1 remplie de la pulpe de minerai de phosphate conditionnée avec le collecteur de flottation selon l'invention. Le gaz est introduit dans le fond de la colonne, les bulles de gaz se forment par le passage du gaz au travers du verre fritté 2. Le gaz est généré par un générateur de gaz 3 et son débit est contrôlé par un débit mètre 4. La pulpe est agitée par un barreau aimanté 5 avec un agitateur magnétique 6 ce qui permet d'obtenir une bonne distribution des bulles de gaz 7. Les mousses 8 se forment au contact avec les bulles de gaz. Les mousses sont ensuite entrainées en tête de colonne dans une zone d'évacuation des mousses 9 correspondant à la partie II dite partie de séparation. Les mousses 8 se déversent alors dans un bac de récupération des mousses 10.

[0094] Dans certains modes de réalisation, le procédé de traitement selon l'invention peut être mis en œuvre dans un dispositif tel qu'une colonne de flottation schématisée sur la [Fig.2].

[0095] La colonne de flottation ionique de la [Fig.2] se compose d'une colonne en verre 11 équipée de vannes d'échantillonnage et/ou d'alimentation 12. Le gaz est introduit par l'intermédiaire d'une entrée de gaz 15, les bulles de gaz 13 se forment par le passage du gaz au travers du verre fritté 14. Le gaz est généré par un générateur de gaz 17 et son débit est contrôlé par un débit mètre 16. Les mousses 18 et 20 se forment au contact avec les bulles de gaz et sont entrainées dans la partie supérieure de la colonne correspondant à la zone d'évacuation des mousses 19. Les mousses 18 et 20 se déversent alors dans un bac de récupération des mousses 21.

[0096] Lorsque le procédé de la présente invention est mis en œuvre dans une colonne de flottation telle qu'illustrée sur la [Fig.1] ou 2, le procédé comprend typiquement dans un premier temps une étape de conditionnement (addition d'un solide adsorbant à la solution d'acide phosphorique préalablement placée dans la colonne de flottation) puis une étape d'addition d'un agent tensio-actif au mélange obtenu à l'issue de l'étape de conditionnement. Puis, un gaz est injecté dans la colonne de manière à réaliser la flottation ionique.

[0097] Le temps de séjour dans le dispositif de flottation est généralement inférieur à 30 minutes, de préférence entre 5 secondes et 5 minutes.

EXEMPLES

[0098] Les exemples suivants, non-restrictifs, illustrent des exemples de réalisation de l'invention.

[0099] Agent adsorbant = Phosphogypse ; c'est un sous-produit de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide.

[0100] Agent tensioactif ionisable = dithiophosphinate de sodium ayant comme formule brute $(C_4H_9)_2PS_2Na$, selon la formule (II) décrite ci-dessus.

[0101] Les quantités d'agent tensioactif ionisable sont exprimées en g/kg de P_2O_5ce qui correspondant à la quantité en gramme d'agent tensioactif ionisable par kilogramme de P_2O_5 de la solution d'acide phosphorique.

[0102] Exemple 1a : Traitement d'acide phosphorique 29% P_2O_5

[0103] 184g d'acide phosphorique de voie humide à 29% P_2O_5, sont placés dans une colonne de flottation ionique telle que représentée sur la [Fig.1].

[0104] L'agent adsorbant (1% en poids rapport à la quantité de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique) est ajouté à la solution d'acide phosphorique puis l'agent tensioactif ionisable (2,4 et 6 g/kg de P_2O_5) est ajouté. Le mélange est agité à 120rpm. Après quelques secondes dans ces conditions, l'air est introduit sous forme de bulles dans la colonne de flottation à un débit constant de 300ml/min. L'agitation est maintenue constante durant toutes les étapes du procédé de flottation.

[0105] Après quelques secondes d'injection de bulles d'air, le procédé de flottation est terminé. Les métaux lourds sont alors récupérés sous forme de mousses dans le bac de récupération des mousses, et la solution d'acide phosphorique traitée dans de la colonne de flottation ionique.

[0106] Le tableau 1, ci-dessous, résume les résultats de séparation des métaux lourds en fonction de la quantité d'agent tensioactif ionisable utilisée.

[0107] [Tableaux1]

Test	Quantité d'agent tensioactif ionisable (g/kg)	R%(Cd)	R%(As)	R%(Cu)
1	2	91,10	90,87	96,41
2	4	99,07	95,22	99,99
3	6	97,09	99,99	99,97

[0108] **Tableau 1: Résultats des analyses de traitement d'acide phosphorique 29% P_2O_5**

[0109] R% (Cd, As, Cu) désigne le rendement massique de récupération en cadmium, arsenic ou cuivre dans les mousses par rapport aux quantités initiales de la solution d'acide phosphorique à traiter.

[0110] La solution d'acide phosphorique est récupérée avec un taux de récupération de 99%. La teneur en P_2O_5 est identique et est de 29% P_2O_5.

[0111] Exemple 1b : Traitement de l'acide phosphorique 29% P_2O_5

[0112] Le protocole de l'exemple 1a est reproduit sur une quantité de 11kg de l'acide phosphorique de voie humide à 29% P_2O_5.

[0113] 11Kg d'acide phosphorique de voie humide à 29% P_2O_5, sont placés dans une colonne de flottation ionique adaptée à la quantité d'acide phosphorique à traiter telle que représentée sur la [Fig.2].

[0114] L'agent adsorbant (1% en poids par rapport à la quantité de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique) est ajouté à la solution d'acide phosphorique puis l'agent tensioactif ionisable (4g/kg de P_2O_5) est ensuite ajouté. Le mélange est agité à 120rpm. Après quelques secondes dans ces conditions, l'air est introduit sous forme de bulles dans la colonne de flottation à un débit constant de 800ml/min. L'agitation est maintenue constante durant toutes les étapes du procédé de flottation.

[0115] Après quelques secondes d'injection de bulles d'air, le procédé de flottation est terminé. Les métaux lourds sont alors récupérés sous forme de mousses dans le bac de récupération des mousses, et la solution d'acide phosphorique traitée dans la colonne de flottation.

[0116] Le tableau 2, ci-dessous, résume les résultats de séparation des métaux lourds en fonction de la quantité d'agent tensioactif ionisable utilisée.

[0117] [Tableaux2]

Test	Quantité d'agent tensioactif ionisable (g/kg)	R%(Cd)	R%(As)	R%(Cu)	R%(V)	R%(Zn)	R%(U)
4	4	99,67	95,82	97,56	57,42	41,28	54,25

[0118] **Tableau 2 : Résultats des analyses de traitement d'acide phosphorique 29% P_2O_5**

[0119] R% (Cd, As, Cu) désigne le rendement massique de récupération en cadmium, arsenic ou cuivre dans les mousses par rapport aux quantités initiales de la solution d'acide phosphorique à traiter.

[0120] La solution d'acide phosphorique est récupérée avec un taux de récupération de 99%. La teneur en P_2O_5 est identique et est de 29% P_2O_5.

[0121] Cet exemple montre que le procédé de traitement selon la présente invention permet de traiter de grandes quantités de solution d'acide phosphorique tout en conservant d'excellents rendements de récupération en métaux lourds, en particulier en cadmium, arsenic et cuivre.

[0122] Exemple 2 : Traitement d'acide phosphorique 54% P_2O_5 à l'échelle laboratoire

[0123] 243g d'acide phosphorique de voie humide à 54% P_2O_5, sont placés dans une colonne de flottation ionique tel que représenté sur la [Fig.1].

[0124] L'agent adsorbant (1% en poids rapport à la quantité de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique) est ajouté à la solution d'acide phosphorique sous agitation à 120 rpm puis l'agent tensioactif ionisable (à 2 et 6g/kg de P_2O5) est ajouté. Le mélange est agité à 120rpm. Après quelques secondes dans ces conditions, l'air est introduit sous forme de bulles dans la colonne de flottation à un débit constant de 600ml/min. L'agitation est maintenue constante durant toutes les étapes du procédé de flottation.

[0125] Après quelques secondes d'injection de bulles d'air, le procédé de flottation est terminé. Les métaux lourds sont alors récupérés sous forme de mousses dans le bac de récupération des mousses, et la solution d'acide phosphorique traitée dans de la colonne de flottation ionique.

[0126] Le tableau 3, ci-dessous, résume les résultats de séparation des métaux lourds en fonction de la quantité d'agent tensioactif ionisable utilisée.

[0127] [Tableaux3]

Test	Quantité d'agent tensioactif ionisable (g/kg)	R%(Cd)	R%(As)	R%(Cr)	R%(Zn)	R%(Ni)	R%(Cu)
4	2	97,02	95,93	52,4	50,09	55,4	99,99
5	6	99,01	98,99	53,62	54,64	59,24	99,99

[0128] **Tableau 3 : Résultats des analyses de traitement d'acide phosphorique 54%**

[0129] R% (Cd, As, Cu) désigne le rendement de récupération en cadmium, arsenic ou cuivre dans les mousses.

[0130] La solution d'acide phosphorique est récupérée avec un taux de récupération de 99%. La teneur en P_2O_5 est identique et est de 54% P_2O_5.

[0131] Cet exemple illustre que le procédé de traitement selon la présente invention permet de traiter des solutions d'acide phosphorique ayant une concentration élevée en P2O5 tout en conservant d'excellents rendements de récupération en métaux lourds, en particulier en cadmium, arsenic et cuivre.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de traitement d'une solution d'acide phosphorique contenant des métaux lourds par flottation ionique, le procédé comprenant les étapes suivantes :
(i) mélange de la solution d'acide phosphorique, d'un agent tensioactif ionisable et d'un solide adsorbant ayant à plus de 90% en volume une granulométrie allant de 5 à 160 μm,
(ii) injection de gaz de manière ascendante dans le mélange issu de l'étape (i) sous agitation pour former des mousses comprenant les métaux lourds, l'agent tensioactif et le solide adsorbant,
(iii) séparation des mousses contenant les métaux lourds et de la solution d'acide phosphorique.

[Revendication 2] Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel la solution d'acide phosphorique est mélangée dans un premier temps avec le solide adsorbant puis dans un second temps avec l'agent tensioactif ionisable.

[Revendication 3] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la solution d'acide phosphorique présente une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- une concentration en acide phosphorique allant de 5 à 65% en poids de P_2O_5,
- une teneur en cadmium allant de 1 à 100 ppm,
- une teneur en arsenic inférieure ou égale à 50 ppm ,
- un taux de solide inférieur ou égal à 3% en poids.

[Revendication 4] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la solution d'acide phosphorique est mélangée à l'étape (i) avec 0,1 à 5% en poids de solide adsorbant par rapport à la quantité massique de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique.

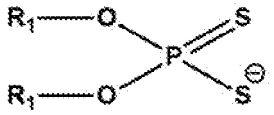
[Revendication 5] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le solide adsorbant a une granulométrie, à plus de 90% en volume, allant de 10 à 120 μm.

[Revendication 6] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le solide adsorbant est sélectionné dans le groupe constitué par le phosphogypse, le charbon actif, les zéolites et leurs mélanges.

[Revendication 7] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'agent tensioactif ionisable est sélectionné dans le groupe constitué par des dérivés de dithiophosphates, des dérivés de dithiophosphinates, des dérivés de xanthates et leurs mélanges.

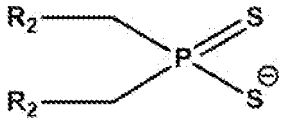
[Revendication 8] Procédé de traitement selon la revendication 7, dans lequel l'agent tensioactif ionisable est sélectionné dans le groupe constitué par des composés de formule (I), des composés de formule (II) et des composés de formule (III) :

Formule (I)



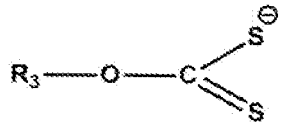
Dithiophosphate (I)

Formule (II)



Dithiophosphinate (II)

Formule (III)



Xanthate (III)

dans lesquelles R_1, R_2 et R_3 sont, indépendemment, des groupements alkyls, linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 30 atomes de carbones.

[Revendication 9] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la solution d'acide phosphorique est mélangée à l'étape (i) avec 0,1 à 5% en poids d'agent tensioactif ionisable par rapport à la quantité massique de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique.

[Revendication 10] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la solution d'acide phosphorique est en outre mélangée avec un agent moussant tel que le méthylisobutylcétone, un agent réducteur et leurs mélanges.

[Revendication 11] Procédé de traitement selon la revendication 10, dans lequel l'agent réducteur est sélectionné dans le groupe constitué par la poudre de fer, du phosphore rouge, du sulfate de fer (II), de l'iode, de l'hydrazine, et leurs mélanges.

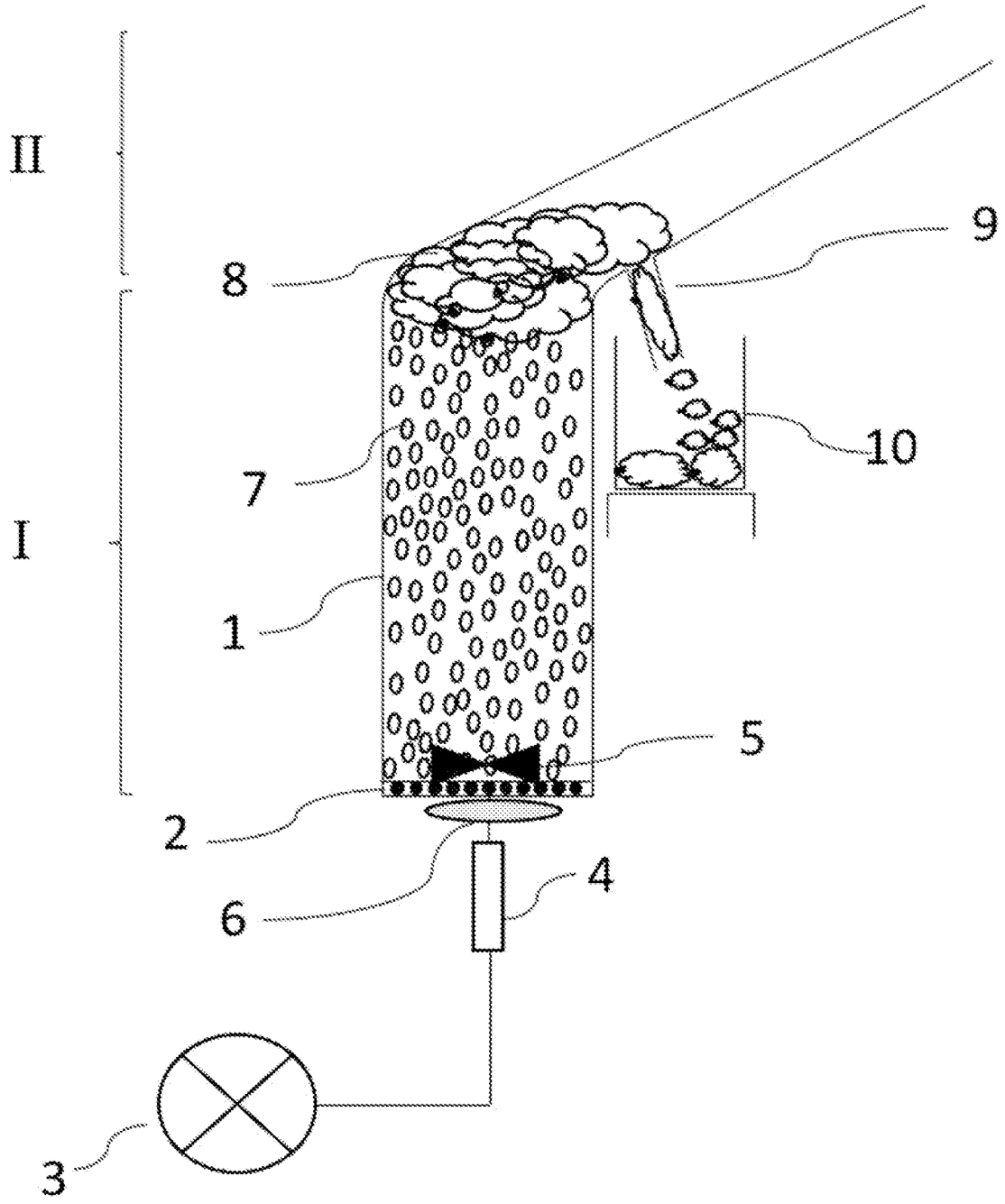
[Revendication 12] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, dans lequel la solution d'acide phosphorique est mélangée avec 0,08 à 0,7% en poids d'agent réducteur par rapport au poids de P_2O_5 dans la solution d'acide phosphorique.

[Revendication 13] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, mis en œuvre à une température allant de 20 à 80°C.

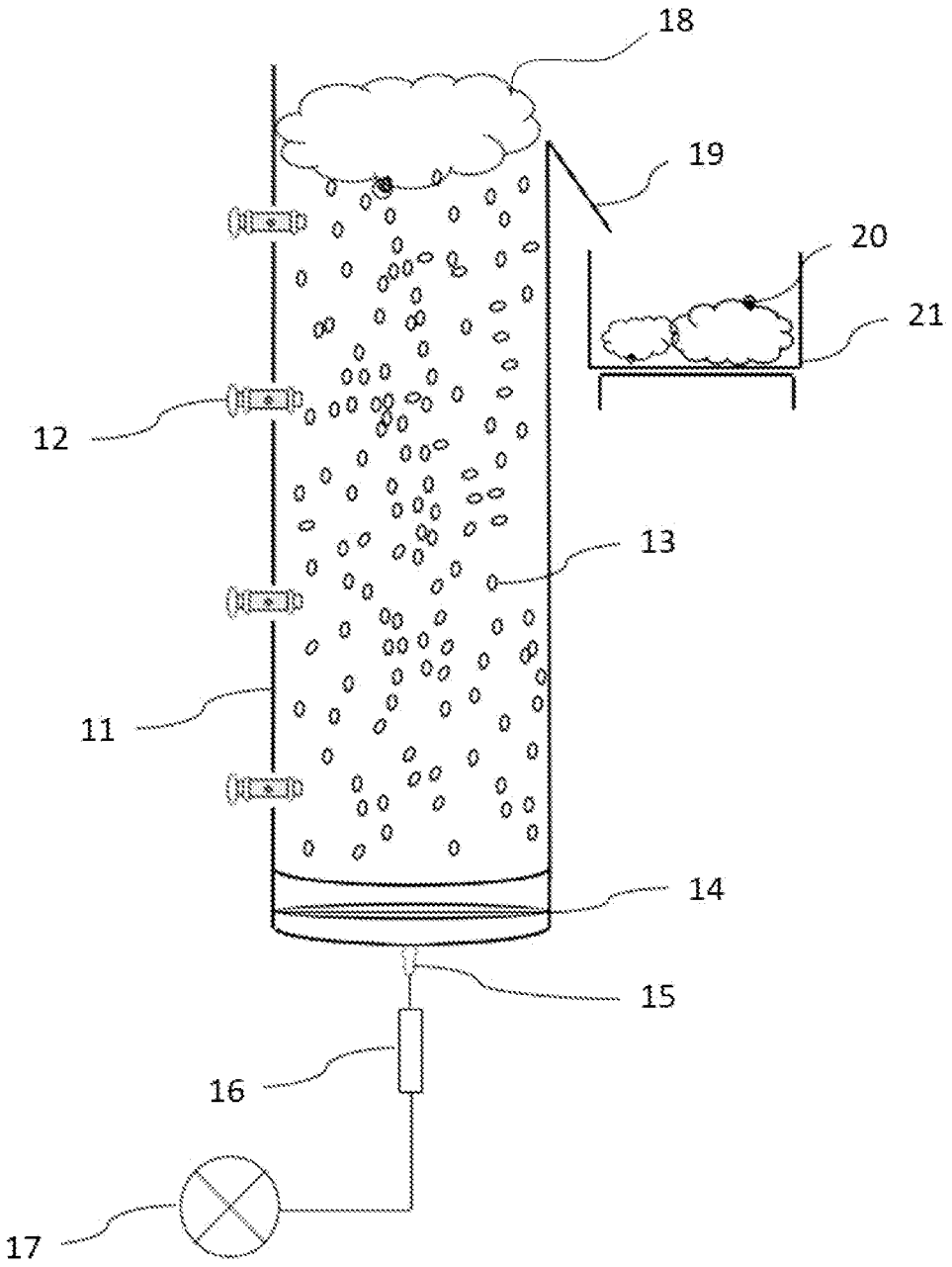
[Revendication 14] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le gaz injecté à l'étape (ii) est de l'air, de l'azote, ou tout autre gaz inerte vis-à-vis des espèces présentes.

[Revendication 15] Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel l'injection de gaz à l'étape (ii) est réalisée à un débit constant.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 919095
FR 2302463

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 530 161 A1 (INST MONDIAL PHOSPHATE [MA]) 20 janvier 1984 (1984-01-20) * abrégé * * revendications 1-9 * * exemples 1-7 * -----	1-15	B03D 1/00 B03D 1/02
Y	EP 0 099 804 B1 (INST MONDIAL PHOSPHATE [MA]) 20 avril 1988 (1988-04-20) * abrégé * * revendications 1-6 * * exemples 1-7 * -----	1-15	
Y	US 4 844 873 A (LEBON MARC [FR] ET AL) 4 juillet 1989 (1989-07-04) * abrégé * * revendications 1-2 * * exemples 1-4 * -----	1-15	
Y	US 4 452 768 A (GRADL REINHARD [DE] ET AL) 5 juin 1984 (1984-06-05) * abrégé * * revendications 1-8 * * exemples 1-13 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B B03D
Y	US 4 479 924 A (VON PLESSEN HELMOLD [DE] ET AL) 30 octobre 1984 (1984-10-30) * abrégé * * revendications 1-5 * * exemple 1.5 * -----	1-15	
Y	US 4 713 229 A (SCHIMMEL GUENTHER [DE] ET AL) 15 décembre 1987 (1987-12-15) * abrégé * * revendications 1-9 * * exemples 1-16 * -----	1-15	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
27 novembre 2023	Mertins, Frédéric

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302463 FA 919095

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-11-2023
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2530161	A1	20-01-1984	AT	E33564 T1	15-05-1988
			EP	0099804 A2	01-02-1984
			FR	2530161 A1	20-01-1984
EP 0099804	B1	20-04-1988	AT	E33564 T1	15-05-1988
			EP	0099804 A2	01-02-1984
			FR	2530161 A1	20-01-1984
US 4844873	A	04-07-1989	EP	0203076 A1	03-12-1986
			FR	2574002 A1	06-06-1986
			JP	H0242545 B2	25-09-1990
			JP	S62500918 A	16-04-1987
			MA	20458 A1	31-12-1985
			OA	08372 A	29-02-1988
			US	4844873 A	04-07-1989
			WO	8603142 A1	05-06-1986
US 4452768	A	05-06-1984	AT	E18382 T1	15-03-1986
			BR	8300409 A	01-11-1983
			CA	1195824 A	29-10-1985
			DE	3202658 A1	04-08-1983
			EP	0085344 A2	10-08-1983
			ES	8308805 A1	16-10-1983
			FI	68388 B	31-05-1985
			IL	67583 A	29-04-1986
			JP	S6310086 B2	03-03-1988
			JP	S58130109 A	03-08-1983
			MX	157091 A	27-10-1988
			TR	21442 A	04-06-1984
			US	4452768 A	05-06-1984
			ZA	83530 B	30-11-1983
US 4479924	A	30-10-1984	DE	3212675 A1	06-10-1983
			EP	0091043 A1	12-10-1983
			ES	8401750 A1	01-01-1984
			NO	159373 B	12-09-1988
			US	4479924 A	30-10-1984
US 4713229	A	15-12-1987	AT	E36144 T1	15-08-1988
			BR	8504621 A	15-07-1986
			DE	3434611 A1	03-04-1986
			EP	0179242 A2	30-04-1986
			ES	8608448 A1	16-07-1986
			IL	76238 A	31-07-1988
			JP	S6177614 A	21-04-1986
			MA	20528 A1	01-04-1986

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302463 FA 919095

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-11-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 4713229 A	15-12-1987
		ZA 857221 B	28-05-1986

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82