

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013634A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0489

Classif. Internat. : C01B

Date de délivrance le : 07 Mai 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Août 2000 à 14H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ECOPHOS
Voie Minckelers 1, B-1348 LOUVAIN-LA-NEUVE(BELGIQUE)

représenté(e)s par : CLAEYS Pierre, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de Livourne 7, -
B 1060 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

INVENTEUR(S) : Takhim Mohamed, Hay El Jadid 301, Khouribga (MA)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 07 Mai 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

L. WUYTS
CONSEILLER

PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

La présente invention est relative à un procédé de production d'acide phosphorique au départ de minerais phosphatés.

5 La production d'acide phosphorique, si l'on exclut la synthèse, se fait aujourd'hui principalement par deux méthodes : soit par la voie "sèche", énergivore, des fours à haute température "minerais-coke-silice", suivie du barbotage dans H_2O du P_2O_5 qui est extrait, soit par la
10 voie "humide" d'attaque par un acide, principalement l'acide sulfurique, mais aussi les acides nitrique, chlorhydrique ou perchlorique de minerais de phosphate préconditionnés (calcination, broyage, tamisage), avec obtention d'une solution d'acide phosphorique brut. Les sels de Ca formés, suivant l'acide d'attaque, sont éliminés par cristallisation des sulfates (de $80^{\circ}C$ à $110^{\circ}C$) ou des nitrates (à une
15 température $<-5^{\circ}C$ et d'une filtrabilité faible) ou encore en procédant à une extraction liquide/ liquide de l'acide phosphorique en abandonnant les chlorures de calcium.

Le produit résultant de ces attaques à l'acide contient toutes les impuretés existant déjà dans le minerai extrait. Ces impuretés
20 contaminent ensuite non seulement l'acide phosphorique produit mais aussi les sels cristallisés ou séparés par extraction. Cette contamination est telle qu'elle rend ces sels difficiles, sinon impossibles à valoriser. Il existe à l'heure actuelle un réel problème dans la valorisation du gypse formé lors de l'attaque sulfurique. Il faut savoir
25 que la production de 1 tonne de H_3PO_4 exprimée en P_2O_5 entraîne la production de plus ou moins 5 tonnes de gypse sous une forme difficilement valorisable à l'heure actuelle.

Par ailleurs, ces attaques nécessitent toutes un préconditionnement coûteux. Un broyage fin du minerai extrait est par

exemple absolument nécessaire si l'on veut obtenir un rendement correct dans l'attaque sulfurique.

La plupart de ces procédés entraînent des réactions à haute température qui nécessitent un refroidissement coûteux. Le contrôle de la température dans les réactions d'attaque liquide-solide sont difficiles à contrôler et l'agressivité de ces milieux d'attaque à température élevée est très importante envers l'équipement.

On connaît par ailleurs un procédé d'attaque de minerai de phosphate par de l'acide phosphorique pour produire des engrais à base de phosphate. On laisse le produit de l'attaque mûrir, et puis simplement sécher, pour être utilisé tel quel sous forme d'un phosphate de calcium non épuré, c'est-à-dire non débarrassé des impuretés précitées.

La présente invention a pour but de mettre au point un procédé de production d'acide phosphorique permettant de valoriser au maximum les sous-produits, ou en tout cas de diminuer fortement le coût de leur élimination, tout en proposant un rendement en acide phosphorique équivalent ou supérieur à ceux prévus par les procédés connus. Le procédé a aussi pour but de produire un acide phosphorique approprié pour la production des engrais et pour des applications industrielles, et cela aussi en vue d'obtenir un acide phosphorique purifié.

Avantageusement, ce procédé doit permettre d'éviter avant l'attaque un broyage ou une calcination du minerai extrait. De préférence, le procédé suivant l'invention va pouvoir se passer à une température aisément contrôlable et dans des conditions, qui permettent des réactions peu agressives pour l'équipement utilisé.

On a résolu ces problèmes suivant l'invention par un procédé de production d'acide phosphorique, comprenant au moins une attaque de

mineral de phosphate par un liquide d'attaque contenant des ions phosphate en solution, avec formation d'un produit d'attaque, une séparation dans le produit d'attaque entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase liquide présentant en solution des ions phosphate et des ions calcium, une introduction dans la phase liquide séparée d'un acide capable de former un sel avec les ions calcium précités, et un isolement du sel formé avec obtention d'une solution d'acide phosphorique. Ce procédé présente le grand avantage d'une attaque du mineral non broyé par un acide faible et d'une élimination des impuretés, habituellement rencontrées dans les minerais de phosphate, dès la fin de l'attaque par un acide, l'acide phosphorique en l'occurrence. Ces impuretés sont par exemple Fe, Si, U, Cd, As, F, etc...; elles ne sont que peu dissoutes lors de l'attaque phosphorique du mineral suivant l'invention. Seul l'ion Ca^{++} , dont la teneur est relativement importante dans le mineral (jusqu'à 50 %), est entraîné en solution en présence des ions phosphate, en formant en particulier à une température proche de la température ambiante du dihydrogénophosphate de Ca. Cela permet à la fin du procédé suivant l'invention une séparation entre un sel de calcium pur et une solution d'acide phosphorique, le sous-produit à base de calcium pouvant ainsi être beaucoup plus facilement valorisé étant donné son remarquable degré de pureté. Les impuretés précitées se présentent enfin sous la forme d'un résidu solide concentré, plus facilement stockable, du fait de son volume réduit.

En outre, un broyage fin du mineral ne s'avère pas nécessaire préalablement à l'attaque. Suivant l'invention, le dihydrogénophosphate de calcium étant soluble, la réaction d'attaque du mineral se poursuit jusqu'au coeur des grains de celui-ci, ce qui augmente significativement la vitesse de réaction.

Cette attaque par l'acide phosphorique permet ainsi de transformer en dihydrogénophosphate de Ca environ 78 % du P_2O_5 présent dans le minerai, ce qui est un très bon rendement. Celui-ci peut être encore amélioré, jusqu'à environ 95-98 %, par une seconde
5 attaque par H_3PO_4 du gâteau d'impuretés, après séparation par sédimentation et/ou filtration.

Par liquide d'attaque contenant des ions phosphate en solution, il faut entendre une solution ou suspension de préférence aqueuse, contenant de l'acide phosphorique et/ou des dérivés d'acide
10 phosphorique qui à l'état dissous génèrent des ions phosphate. La solution ou suspension peut contenir aussi d'autres ions en solution ou présenter une fraction d'insolubles en suspension.

Avantageusement, le liquide d'attaque suivant l'invention est une solution aqueuse d'acide phosphorique qui, de préférence, présente
15 une teneur en P_2O_5 de 20-35 %, avantageusement de 22 à 32 %, en particulier de 30 %.

L'attaque du minerai et la séparation de la phase liquide contenant des ions phosphate et calcium en solution s'effectue
20 avantageusement à une température de 10 à 70°C, de préférence de 25 à 45°C, en particulier à environ 25°C.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, la séparation est effectuée par décantation du produit d'attaque. D'une manière préférentielle, la phase solide insoluble séparée est formée
25 d'une phase solide à grains grossiers qui sédimente, la phase liquide séparée présentant en solution des ions phosphate et des ions calcium comporte une suspension de phase solide insoluble à grains fins, et le procédé comprend en outre une élimination des grains fins en suspension par clarification de la phase liquide séparée, avant l'introduction de l'acide. Ce mode de réalisation permet une séparation

rapide, peu coûteuse et extrêmement poussée de la phase solide contenant les impuretés.

Les opérations de séparation des reliquats solides composés de grains inattaqués et de stériles (métaux lourds), sont effectués par les
5 procédés classiques de traitement de minerais : floculation, sédimentation, filtration.

Le dimensionnement des équipements nécessaires à ces opérations est conditionné principalement par la granulométrie des reliquats et leurs charges en stériles.

10 A titre indicatif, les résultats d'analyses comparées du minerai avant traitement et des reliquats résultant de la décantation et/ou filtration, donnent les teneurs suivantes (en mg/kg) en certains métaux lourds.

	Minerai avant traitement	Reliquat à grains fins	Reliquat à gros grains
Cr	140 ppm	330 ppm	180 ppm
Al	0,5 %	1,54 %	1,18 %
Fe	0,33 %	1,96 %	0,711 %
F	3,5 %	16,39 %	6,99 %
Si	2,5 %	4,55 %	12,8 %

15

Suivant un mode de réalisation perfectionné de l'invention, le procédé comprend au moins une attaque supplémentaire de la phase solide séparée par un liquide d'attaque supplémentaire contenant des ions phosphate en solution, avec formation d'au moins un produit
20 d'attaque supplémentaire, et une séparation supplémentaire de celui-ci entre une phase solide insoluble supplémentaire et une phase liquide supplémentaire contenant en solution des ions phosphate. On peut

ainsi augmenter le rendement du procédé et diminuer encore davantage le volume des résidus.

Avantageusement, suivant l'invention, au moins une partie du liquide d'attaque et/ou du liquide d'attaque supplémentaire comprend
5 au moins une partie de la phase liquide résultant de ladite étape de séparation et/ou de ladite étape de séparation supplémentaire et/ou au moins une partie de la solution d'acide phosphorique. On peut ainsi effectuer l'étape d'attaque, en introduisant dans celle-ci, comme matière fraîche, uniquement du minerai et un solvant tel que de l'eau.
10 Le liquide d'attaque ainsi que le liquide d'attaque supplémentaire peuvent être formés uniquement d'un ou de plusieurs liquides recyclés, issus du procédé suivant l'invention lui-même.

Le filtrat résultant de la phase d'attaque, puis de séparation, contient du dihydrogénophosphate de calcium.

15 Dans la seconde phase du procédé, l'étape dite d'introduction, le filtrat est traité par un acide fort de manière à générer de l'acide phosphorique à partir du dihydrogénophosphate de Ca par déplacement de son ion basique.

Les différentes opérations intervenant dans cette seconde phase
20 conduiront à la production d'un acide phosphorique, généralement à faible concentration (de l'ordre de 30 %).

Le choix de l'acide fort utilisé, est déterminé principalement par des critères d'ordre économique (disponibilité, sécurité des approvisionnements, coût) et également des considérations d'ordre
25 écologique relatives à la destination des sous-produits (stockage ou valorisation).

Le choix du procédé de séparation du H_3PO_4 est fonction de la solubilité en milieu aqueux du sel de calcium résultant de l'attaque du dihydrogénophosphate de calcium par un acide fort.

Suivant un mode de réalisation de l'invention, dans l'étape d'introduction, l'acide forme avec les ions calcium de la phase liquide séparée un sel de calcium insoluble, qui précipite. Comme acide, on peut alors envisager de l'acide sulfurique, en particulier de l'acide sulfurique à une concentration d'au moins 20 %, avantageusement de 25 à 98 %, de préférence de 30 à 40 %. On pourrait aussi envisager à titre d'acide de ce genre de l'acide oxalique ou éventuellement de l'acide nitrique en appliquant alors des basses températures.

Si le sel de calcium formé est insoluble dans un milieu aqueux, la séparation de la solution d'acide phosphorique sera avantageusement réalisée notamment par filtration.

Il faut noter que l'acide, par exemple l'acide sulfurique, agit ici sur des ions calcium déjà dissous dans une réaction de type liquide-liquide, ce qui permet un dosage précis des matières introduites et un contrôle aisé des températures appliquées. L'effet de l'acide sulfurique est donc maximal, ce qui permet de réduire le temps de réaction au minimum, si on compare à celui de l'attaque sulfurique directe du minerai de phosphate, tel que connu dans la technique. De plus, le gypse produit n'est pas ou extrêmement peu contaminé, car le milieu est déjà débarrassé des impuretés précitées.

Avantageusement le traitement à l'acide sulfurique s'effectue à une température comprise entre 10 et 90°C, de préférence entre 25 et 40°C, en particulier à 35°C environ.

Les conditions de l'attaque du dihydrogénophosphate de Ca par H_2SO_4 sont de préférence déterminées en vue de l'obtention d'un sulfate de calcium bihydraté cristallisé, pur, le gypse, ayant une valeur commerciale et la récupération maximale du P_2O_5 .

Un excédent d' H_2SO_4 assure une récupération maximale de P_2O_5 sous forme d'acide phosphorique; cependant, alternativement un

lavage efficace à l'eau du gypse, après filtration, permet d'obtenir un gypse cristallisé de très bonne pureté, ce qui est confirmé par l'analyse suivante (en mg/kg) des impuretés :

	Minerai	Gypse
As	1,6 ppm	0,250 ppm
Cu	56 ppm	0,720 ppm
Fe	3.320 ppm	4,5 ppm
Cd	120 ppm	0,74 ppm
Pb	5,4 ppm	1,5 ppm
Ti	510 ppm	1,6 ppm
Cr	140 ppm	0,28 ppm
Zn	490 ppm	0,7 ppm
Al	5,08 ppm	1,1 ppm

L'acide phosphorique obtenu, après attaque, a une concentration de 30 % environ en P_2O_5 , et contient très peu de sulfates.

Suivant un autre mode de réalisation de l'invention, dans l'étape d'introduction, l'acide est un acide plus fort que l'acide phosphorique et il forme avec les ions calcium de la phase liquide séparée un sel de calcium soluble et l'étape d'isolement comprend une séparation par extraction entre une solution de sel de calcium, d'une part, et ladite solution d'acide phosphorique, d'autre part. L'acide peut par exemple être dans ce cas de l'acide chlorhydrique et l'on obtient alors comme sel du chlorure de calcium qui est un produit valorisable, par exemple comme produit d'épandage pour les routes verglassées. On peut aussi envisager, comme acide de ce genre, de l'acide perchlorique, de l'acide nitrique, etc...

Suivant un mode perfectionné de réalisation de l'invention, la séparation par extraction comprend, dans la phase liquide séparée traitée par l'acide, une solubilisation de l'acide phosphorique dans un solvant organique, non miscible à l'eau, pour former une phase
5 organique contenant de l'acide phosphorique et une phase aqueuse contenant le sel de Ca en solution, et, dans la phase organique, une extraction par de l'eau pour former ladite solution aqueuse d'acide phosphorique. Comme solvant organique, on peut utiliser n'importe quel solvant approprié pour une extraction liquide-liquide dans lequel
10 l'acide phosphorique est soluble et le sel de Ca est insoluble dans les conditions d'extraction. Comme solvant organique, on peut envisager avantageusement un alcool aliphatique, par exemple du n-butanol, ...

Le traitement par de l'acide chlorhydrique s'effectue
avantageusement à une température comprise entre 10 et 45°C,
15 avantageusement entre 20 et 30°C, de préférence à environ 25°C.

Le traitement par l'acide chlorhydrique peut avantageusement s'effectuer en même temps que l'introduction du solvant organique.

La phase organique issue de ce traitement contient H_3PO_4 et HCl. Elle est séparée de la phase aqueuse contenant en solution $CaCl_2$
20 et elle est ensuite avantageusement soumise à deux opérations de lavage successives.

Le premier lavage par une solution de dihydrogénophosphate de Ca permet d'éliminer HCl. Le rendement de cette opération est fonction de la teneur en P_2O_5 de la solution de dihydrogénophosphate de Ca.

25 La phase organique issue de cette première opération de lavage pourra être éventuellement purifiée par une solution d'acide phosphorique à 30 % de P_2O_5 , afin d'éliminer les traces de quelques métaux lourds résiduels.

La phase organique issue de ces différentes opérations de purification ne contient plus que H_3PO_4 . L'extraction du H_3PO_4 sera réalisée par transfert en phase aqueuse par addition d'eau au solvant organique et séparation des deux phases liquides : solvant
5 organique/eau. Les conditions optimales de cette séparation sont déterminées par l'exploitation du diagramme ternaire H_3PO_4 - solvant organique - H_2O en fonction de la concentration d' H_3PO_4 dans le solvant organique. Au terme de cette séparation des deux phases liquides, le solvant organique est recyclé à un étage antérieur du
10 processus et H_3PO_4 en solution aqueuse peut être concentré par distillation.

Avantageusement, suivant l'invention, une fraction de la solution aqueuse d'acide est recyclée dans la phase d'attaque du minerai. La fraction restante peut être concentrée par évaporation pour donner un
15 acide phosphorique, par exemple de qualité marchande, notamment de concentration de 54-60 % de P_2O_5 .

D'autres modes de réalisation avantageux du procédé suivant l'invention sont indiqués dans les revendications annexées.

L'invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à
20 l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs.

Exemple 1

Attaque phosphorique

On procède à une attaque d'un minerai de phosphate présentant une
25 teneur en P_2O_5 de 36,54 % et une teneur en Ca de 38,63 %. Ce minerai est tel qu'extrait. Il a subi uniquement un triage de manière à en éliminer au maximum les déchets non phosphatés.

Il est amené dans un réacteur muni d'un agitateur dans lequel on introduit une solution aqueuse d'acide phosphorique à 30 % de P_2O_5 .

Une digestion a lieu dans le réacteur pendant une durée de 15 minutes à la température ambiante avec formation d'une masse de produit d'attaque en forme de pulpe. Pendant cette digestion, l'acide phosphorique attaque le minerai pour former du dihydrogénophosphate de calcium $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ qui est soluble dans l'eau.

Les conditions de digestion sont établies de manière à éviter toute précipitation de phosphate de calcium. Ces conditions sont bien connues dans la technique et elles dépendent notamment de la température appliquée et de la concentration en P_2O_5 de l'acide.

Après l'attaque dans le réacteur, la pulpe subit une opération de séparation. Dans cet exemple de réalisation, cette séparation comprend tout d'abord un transvasement de la pulpe dans un décanteur où elle est abandonnée pendant une période de 10 minutes.

On obtient ainsi un liquide surnageant contenant des grains fins en suspension. Dans cet exemple de réalisation, le liquide est ensuite soumis à une clarification par filtration au travers d'un papier-filtre. Le filtrat obtenu (Ech. 1) est une solution aqueuse d'acide phosphorique à environ 30,5 % de PO_2 , qui contient 3,26 % de Ca et qui est largement débarrassée des impuretés, telles que Fe, F, Si, etc. Ce filtrat forme au moins en partie la phase liquide qui, suivant l'invention, va être soumise à un traitement par un acide.

Pour augmenter le rendement, on peut prévoir en outre un lavage par de l'eau du dépôt de gros grains qui a sédimenté au fond du décanteur. Dans cet exemple de réalisation, on a prévu quatre lavages successifs, chacun par de l'eau, pendant cinq minutes, puis une filtration. On obtient un gâteau de grains grossiers lavés (Ech. 3).

Le surnageant de chacun des lavages et le filtrat sont réunis et à nouveau filtrés. On obtient ainsi un gâteau de grains fins (Ech. 2) et un filtrat liquide (Ech. 4).

Les teneurs en différentes matières des produits de cette attaque ont été analysées et sont indiquées dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

Produit	P ₂ O ₅ %	Ca %	Fe ppm	F %	Si %
Minerai	36,54	34	3320	3,5	2,5
Ech. 1	30,52	3,26	28	0,0779	-
Ech. 2	32,94	19,01	25064	16,39	4,55
Ech. 3	26,61	29,99	11906	6,99	12,8
Ech. 4	1,64	0,2568	2	-	-

5

Comme on peut aisément le constater, le produit Ech. 1, qui est un échantillon de la phase liquide qui va ultérieurement subir un traitement par un acide, ne contient plus que des traces d'impuretés et présente une teneur en P₂O₅ d'environ 30 %.

10

Exemple 2

Attaque phosphorique

On peut aussi prévoir une variante de réalisation suivant l'invention dans une installation d'attaque phosphorique de minerai telle qu'illustrée sur la figure 1 annexée.

15

Un minerai de phosphate est alimenté en 1 dans un réacteur 2, dans lequel, en 3, on introduit de l'eau et un liquide d'attaque contenant des ions phosphate. Un conduit 5 permet d'évacuer du gaz CO₂ par le sommet du réacteur.

20

Après digestion dans le premier réacteur 2, la pulpe formée est transférée par le conduit 6 dans un premier décanteur 7, dans lequel sédimentent les grains grossiers de la pulpe formée dans le réacteur 2.

Le dépôt de grains grossiers sédimenté est évacué par le bas du décanteur en 8, pour être transféré dans un second réacteur 9, dans lequel ce dépôt est soumis à une attaque supplémentaire par un liquide d'attaque contenant des ions phosphate. Ce liquide d'attaque est ici
5 une partie de la solution d'acide phosphorique produite suivant l'invention et elle est alimentée en 10 dans le réacteur 9. Un conduit de purge 11 permet d'évacuer le gaz CO_2 formé au sommet de ce réacteur. La pulpe formée est transférée dans un second décanteur 12. Le dépôt de ce second décanteur est évacué en 14 sous la forme d'un
10 gâteau. Le surnageant du décanteur 12 est aspiré en 13 hors de celui-ci et va servir, dans cet exemple de réalisation, de liquide d'attaque contenant des ions phosphate à introduire dans le premier réacteur 2. Le surnageant du premier décanteur 7 est aspiré dans un mélangeur
15 15 dans lequel on introduit une phase organique, par exemple un alcool aliphatique, dans l'exemple illustré du n-butanol. Cette phase organique doit de préférence être insoluble dans l'eau, plus légère que l'eau et avoir un effet de répulsion vis-à-vis des fines particules insolubles qui sont en suspension dans le surnageant du décanteur 7. Le mélange
20 obtenu dans le mélangeur 15 est ensuite transféré dans un clarificateur 16 dans lequel les fines particules insolubles se concentrent à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse. Cette couche de particules fines insolubles est évacuée en 17 vers un dispositif de séchage 18 à partir duquel elles sont évacuées. La phase aqueuse
25 clarifiée, formée d'une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant des ions calcium en solution, est évacuée au bas du clarificateur 16 par le conduit 19, par lequel elle est transférée vers une installation de traitement par un acide, telle que les installations illustrées aux figures 2 et 3.

Exemple 3

Traitement à l'acide sulfurique

Le liquide issu de l'attaque phosphorique et présentant en solution des ions phosphate et des ions calcium peut à présent être amené par le conduit 19 à un nouveau réacteur 20 muni d'un agitateur (voir figure 2). Dans ce réacteur on introduit en 29 une solution aqueuse de H_2SO_4 à 30-40 %, par exemple à 35 %, et du gypse insoluble précipite.

En fonction de la température appliquée, il est possible d'obtenir différents types de gypse. Dans l'exemple de réalisation illustré, on applique une température ambiante et l'on obtient, d'une manière connue, du gypse dihydraté solide.

Pour diminuer au maximum la teneur en P_2O_5 du gypse, on peut envisager l'application d'un excès de H_2SO_4 . Dans l'exemple de réalisation illustré, au lieu d'appliquer un tel excès, on réalise un lavage en contre-courant par de l'eau sur un filtre à bande 21, la pulpe provenant du réacteur 20 par le conduit 25 est filtrée et le gâteau de gypse est déplacé de manière continue. De l'eau fraîche est introduite sur la bande filtrante du côté aval, en 26, et dissout le résidu de P_2O_5 encore présent dans le gypse. Le filtrat contenant ces résidus de P_2O_5 est ramené vers l'amont, à nouveau filtré au travers du gâteau de gypse et ainsi de suite, jusqu'au côté amont de la bande filtrante. Le filtrat du côté amont de la bande filtrante est recueilli en 27 sous la forme d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à environ 30 % de P_2O_5 et elle contient très peu de sulfate, ce qui permet de la conduire directement par le conduit 28 vers une étape éventuelle de concentration dans un évaporateur 22 pour obtenir en bas de colonne en 23 un acide commercial, par exemple à 54 % de P_2O_5 . Une partie de cette solution aqueuse d'acide phosphorique peut être recyclée par le

conduit de transfert 10 dans l'attaque phosphorique du minerai, en particulier comme liquide d'attaque dans le réacteur 9.

Le gypse évacué en 24 peut être séché et il est de très bonne pureté.

5 **Exemple 4**

Traitement à l'acide sulfurique

On a procédé à une précipitation de gypse par action de H_2SO_4 sur la phase liquide obtenue à la fin de l'attaque phosphorique suivant l'invention.

10 A la phase liquide obtenue après l'attaque (Ph. liqu.) on introduit, à la température ambiante, du H_2SO_4 à 33 % et on agite le tout pendant 30 minutes. On soumet la pulpe obtenue à une filtration sur papier-filtre pendant 20 minutes. On analyse alors la composition d'une partie du gâteau humide (Ech. 5) et du filtrat obtenu (Ech. 6).

15 On soumet ensuite l'autre partie du gâteau humide à trois lavages successifs chaque fois avec de l'eau.

Les trois eaux de lavage (Ech. 7 à 9) sont analysées, ainsi que le gâteau final (Ech. 10).

Avec les lavages le temps de filtration a été de 12 minutes.

20 Dans le tableau II ci-dessous sont réunis les résultats des analyses précitées.

Tableau II

Produit	P ₂ O ₅	Ca %	SO ₄ %	Fe ?
Ph. liqu.	31,06	3,5475	0,1479	51
Ech. 5	18,65	8,3306	12,25	37
Ech. 6	26,7	0,0871	0,94	40
Ech. 7	17,25	0,1259	0,48	-
Ech. 8	5,12	0,1245	0,27	-
Ech. 9	1,49	0,1188	0,17	-
Ech. 10	< 35 ppm	24,8822	54	12

Comme on peut le constater, la teneur en P₂O₅ du gypse final (Ech. 10) est infime et la solution d'acide phosphorique (Ech. 6) ne contient quasiment plus de calcium.

Exemple 5

Traitement à l'acide chlorhydrique

Le liquide issu de l'attaque phosphorique et présentant en solution des ions phosphate et des ions calcium est dans cet exemple amené par le conduit 19 à une colonne de lavage 31 (v. figure 3). Dans cette colonne 31 on introduit aussi une phase organique à base par exemple de butanol qui contient déjà de l'acide phosphorique (12 % de P₂O₅) mélangé à des ions chlorure (4 % de Cl⁻).

Cette phase organique est issue de la colonne d'extraction liquide-liquide 32 et elle est alimentée à la colonne 31 par le conduit 33.

Une solution aqueuse de dihydrogénophosphate de calcium sort au bas de la colonne de lavage 31 par le conduit 35, tandis qu'au haut de la colonne, on évacue par le conduit 36 une phase organique.

Le tableau III illustre les compositions des phases à l'entrée et à la sortie de la colonne 31.

Tableau III

		P ₂ O ₅ %	Cl %	Ca %
Solution de départ	phase organique Flux 33	10,28	4,06	0,24
	Phase aqueuse Flux 30	31,26	0	3,45
Après l'équilibre	phase organique Flux 36	11	0,21	0,1227
	phase aqueuse Flux 35	26	5,25	2,86
		Fe ppm	As ppm	F ppm
		Flux 36	< 0,1	1642
		Flux 35	0,26	818

5

La colonne 32 contient plusieurs étages d'échange assurant un transfert d'ions chlorure présents dans une phase organique vers une phase aqueuse.

10 La phase organique de la colonne 32 est constituée de solvant butanol et elle y est introduite par le conduit 34. Cette phase organique a été préalablement chargée, par le conduit 37 en particulier, à 548 % en HCl. La phase aqueuse de la colonne 32 est constituée d'une solution aqueuse de dihydrogénophosphate de calcium issue de la colonne de lavage 31 et alimentée par le conduit 35.

15 Lors du passage à contre-courant des deux flux, l'acide phosphorique de la phase aqueuse passe vers la phase organique, qui est alimentée par le conduit 33 à la colonne 31. Le sel formé CaCl₂ reste au contraire dans la phase aqueuse qui est évacuée au bas de la colonne 32 par le conduit 38. Cette phase aqueuse est dépourvue de

sa charge en H_3PO_4 (<1 % de P_2O_5) par l'effet de l'extraction liquide-liquide. Le flux du conduit 38 est acheminé vers un réacteur de strippage 39 pour la récupération des traces de solvant entraînées. De la vapeur est introduite dans le réacteur 39 par le conduit 40. Une solution de CaCl_2 est récupérée en 41 et les traces de solvant sont recyclées par les conduits 51 et 52 à l'alimentation en phase organique de la colonne 32.

Le tableau IV illustre les compositions des phases à l'entrée et à la sortie de la colonne 32.

10

Tableau IV

		P_2O_5 %	Cl %	Ca %
Solution de départ	phase organique			
	Flux 34	0	4,8467	0
	phase aqueuse			
	Flux 35	19,1	5,8	2,09
Après l'équilibre	phase organique			
	Flux 33	11,76	4,37	0,02482
	phase aqueuse			
	Flux 38	0,92	13,55	5,04
		Fe ppm	As ppm	F ppm
	Flux 33	22,61	< 0,1	652
	Flux 38	172	0,015	1392

Afin de réextraire le P_2O_5 de la phase organique sortant par le conduit 36 de la colonne de lavage 31, celle-ci est introduite dans une colonne de réextraction 42 dans laquelle on introduit de l'eau par le conduit 43.

On forme ainsi une phase aqueuse d'acide phosphorique qui est évacuée par le conduit 44. Cette solution peut être partiellement

recyclée vers l'attaque phosphorique par exemple par le conduit 10 (voir aussi figure 1). Elle peut aussi être concentrée dans le concentrateur 45 et être exploitée dans un processus ultérieur ou encore être recyclée par le conduit 46 vers l'alimentation de la colonne 32.

On évacue aussi de cette colonne 42, en 47, une phase organique qui est amenée au mélangeur 48 dans lequel de l'acide chlorhydrique frais est alimenté par le conduit 49. Du solvant organique frais peut être ajouté au mélange sortant du mélangeur 48 par le conduit 37, par exemple en 50.

Le tableau V illustre les compositions des phases à l'entrée et à la sortie de la colonne 42.

Tableau V

		P ₂ O ₅ %	Cl %
Solution de départ	phase organique		
	Flux 36	13,42	0,36
	Phase aqueuse		
	Flux 43	0	0
Sortie	phase organique		
	Flux 47	13,21	0,2464
	phase aqueuse		
	Flux 44	27,88	0,6668

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications qui suivent.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'acide phosphorique, comprenant

- 5 – au moins une attaque de minerai de phosphate par un liquide d'attaque contenant des ions phosphate en solution, avec formation d'un produit d'attaque,
- une séparation dans le produit d'attaque entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase liquide présentant
- 10 en solution des ions phosphate et des ions calcium,
- une introduction dans la phase liquide séparée d'un acide capable de former un sel avec les ions calcium précités, et
- un isolement du sel formé avec obtention d'une solution d'acide phosphorique.

15 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide d'attaque contenant des ions phosphate en solution est une solution aqueuse d'acide phosphorique.

 3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'acide phosphorique a une teneur de 20-35 %

20 de P_2O_5 .

 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la séparation comprend une décantation dudit produit d'attaque, un soutirage de ladite phase liquide sous forme de surnageant, et une évacuation de ladite phase solide insoluble

25 après sédimentation.

 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase solide insoluble séparée est formée d'une phase solide à grains grossiers qui sédimente, en ce que la phase liquide séparée présentant en solution des ions phosphate et

des ions calcium comporte une suspension de phase solide insoluble à grains fins, et en ce que le procédé comprend en outre une élimination des grains fins en suspension par clarification de la phase liquide séparée, avant l'introduction de l'acide.

5 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une attaque supplémentaire de ladite phase solide séparée par un liquide d'attaque supplémentaire contenant des ions phosphate en solution, avec formation d'au moins un produit d'attaque supplémentaire, et une
10 séparation supplémentaire de celui-ci entre une phase solide insoluble supplémentaire et une phase liquide supplémentaire contenant en solution des ions phosphate.

 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la phase liquide séparée a une teneur en
15 P_2O_5 de 25 à 35 % et une teneur en Ca de 2 à 5 %.

 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'au moins une partie du liquide d'attaque et/ou du liquide d'attaque supplémentaire comprend au moins une partie de la phase liquide résultant de ladite étape de séparation et/ou de ladite
20 étape de séparation supplémentaire et/ou au moins une partie de la solution d'acide phosphorique.

 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans l'étape d'introduction, l'acide forme avec les ions calcium de la phase liquide séparée un sel de calcium
25 insoluble, qui précipite.

 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide susdit est une solution aqueuse d'acide sulfurique à une concentration d'au moins 20 %.

11. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'étape d'isolement comprend une filtration de la phase liquide traitée par l'acide et une récolte de la solution d'acide phosphorique sous forme de filtrat et de sel de calcium précipité, sous forme de gâteau de filtration.

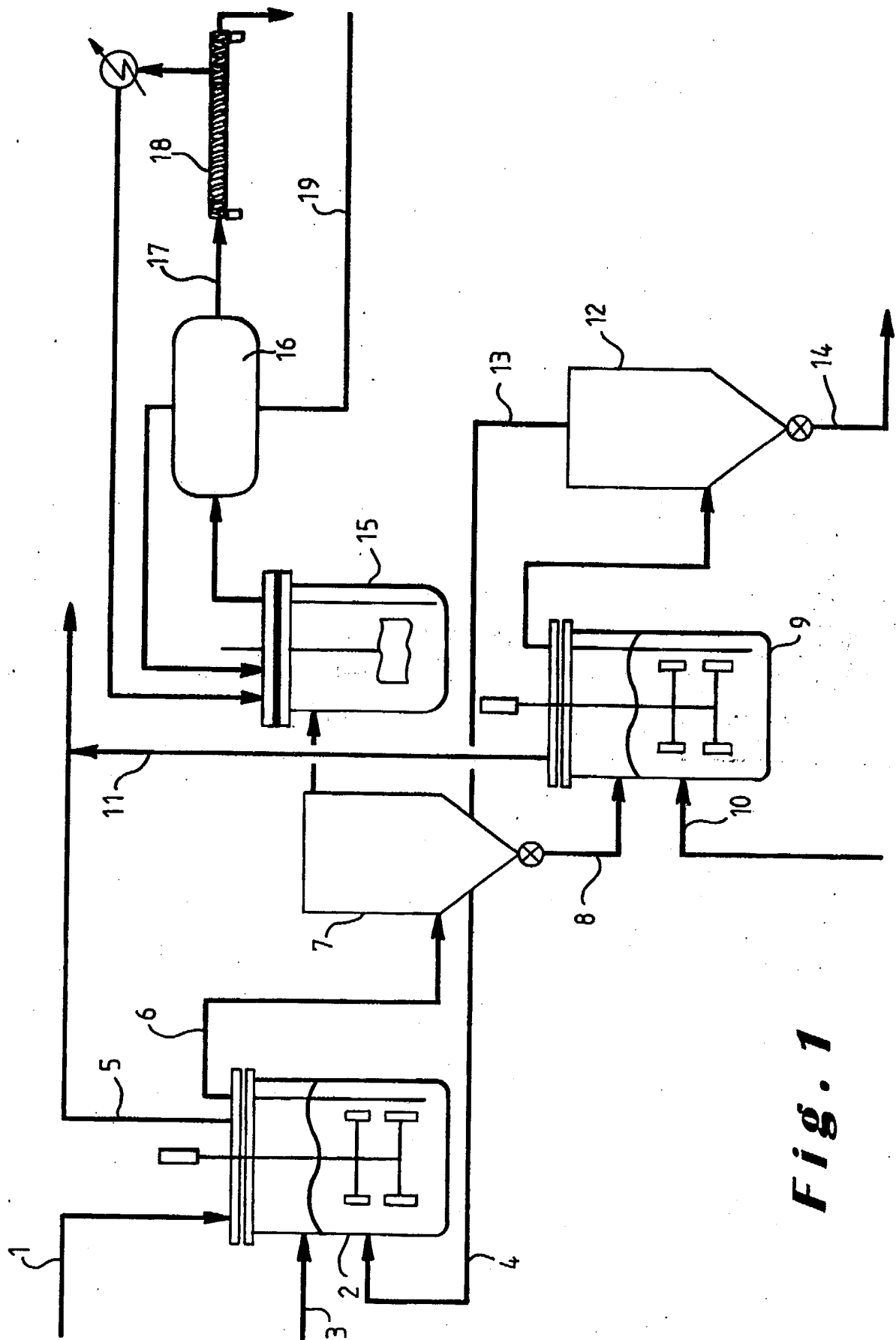
12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, dans l'étape d'introduction, l'acide est un acide plus fort que l'acide phosphorique et il forme avec les ions calcium de la phase liquide séparée un sel de calcium soluble et en ce que l'étape d'isolement comprend une séparation par extraction entre une solution de sel de calcium, d'une part, et ladite solution d'acide phosphorique, d'autre part.

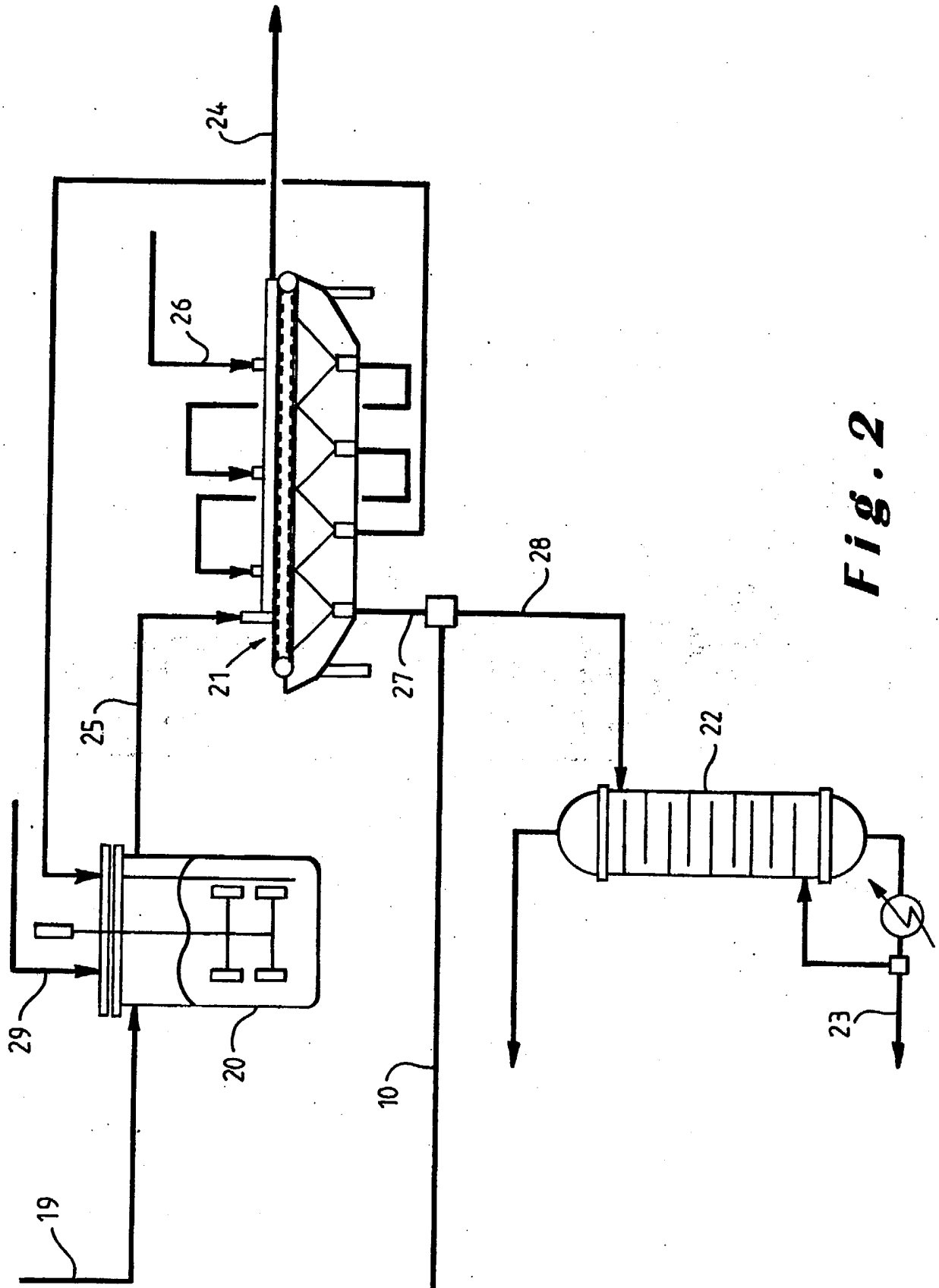
13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'acide susdit est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que la séparation par extraction comprend, dans la phase liquide séparée traitée par l'acide, une première extraction par un solvant organique pour former une phase organique contenant de l'acide phosphorique et une phase aqueuse contenant le sel de Ca en solution et, dans la phase organique, une deuxième extraction par de l'eau pour former ladite solution aqueuse d'acide phosphorique.

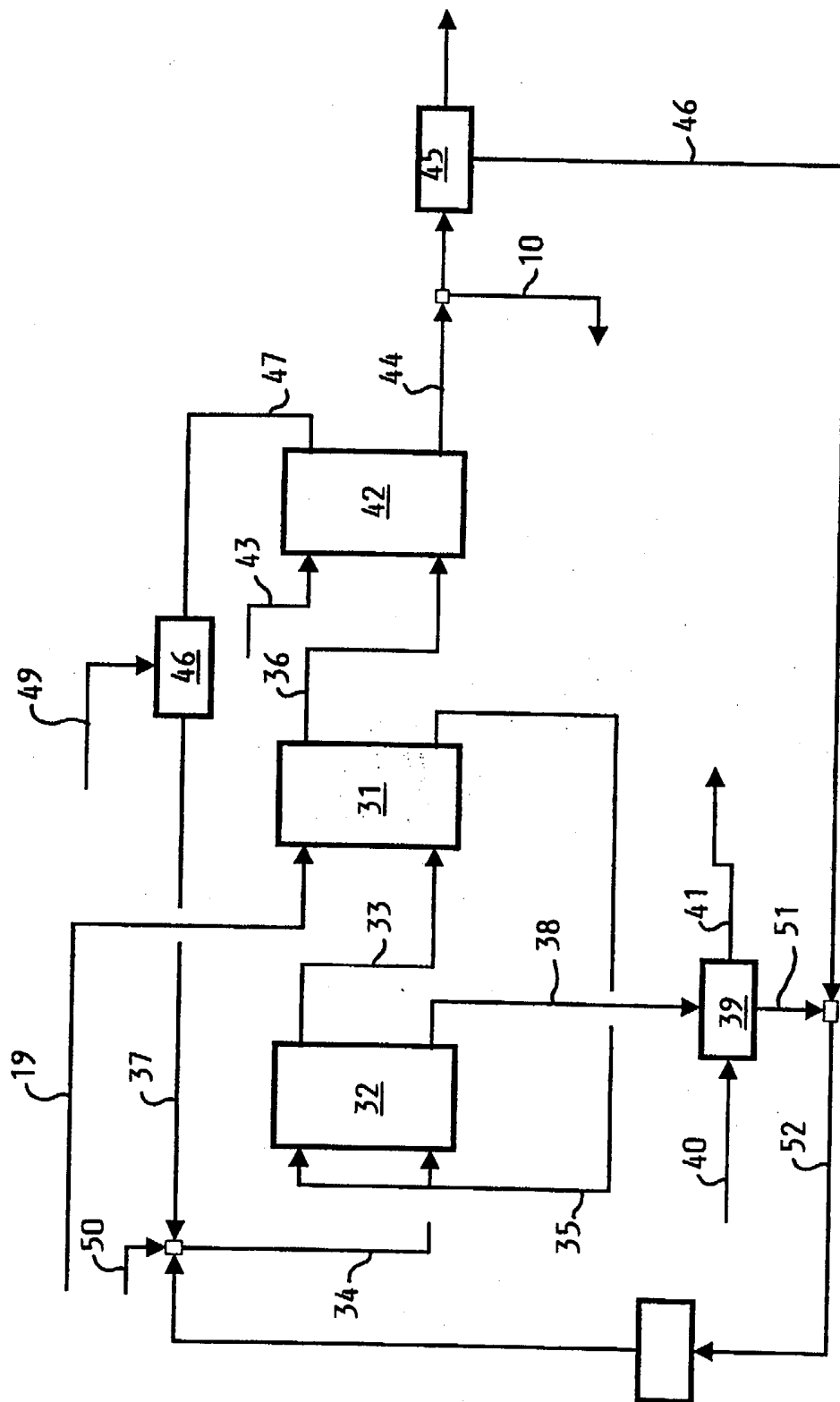
15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les conditions de température sont maintenues pendant tout le procédé entre 20 et 40°C et en ce que la concentration en P_2O_5 est maintenue entre 25 et 35 %.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de concentration de la solution d'acide phosphorique.

**Fig. 1**

*Fig. 2*

25

*Fig. 3*

Procédé de production d'acide phosphorique

A b r é g é

- 5 Procédé de production d'acide phosphorique, comprenant au moins une attaque de minerai de phosphate par un liquide d'attaque contenant des ions phosphate en solution, avec formation d'un produit d'attaque, une séparation dans le produit d'attaque entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase liquide
- 10 présentant en solution des ions phosphate et des ions calcium, une introduction dans la phase liquide séparée d'un acide capable de former un sel avec les ions calcium précités, et un isolement du sel formé avec obtention d'une solution d'acide phosphorique.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ETABLI EN VERTU DE L'ARTICLE 21 § 9 DE LA LOI BELGE SUR LES BREVETS D'INVENTION DU 28 MARS 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE OBEB 127.836
Demande nationale belge n° 20000489		Date du dépôt 3 juin 2000
		Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) ECOPHOS		
Date de requête de la recherche de type international		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale SN 35648 BE
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl.7: C01B25/22 C01B25/222		
II. DOMAINES RECHERCHES		
Documentation minimale consultée		
Système de classification	Symboles de la classification	
Int.Cl.7:	C01B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés		
III. ☐ IL A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)		
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)		

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 20000489

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B25/22 C01B25/222

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 343 696 A (NATIONAL PETROCHEMICAL COMPANY) 7 octobre 1977 (1977-10-07) revendications 1,9 page 2, ligne 37 -page 3, ligne 5 page 5, ligne 9 -page 8, ligne 29 exemple 1	1-4,8,9, 11,16
A	---	7,14,15
X	US 3 323 864 A (WALTER C. LAPPLE) 6 juin 1967 (1967-06-06) revendications 1-3 colonne 2, ligne 30 -colonne 5, ligne 65 exemple 1	1-3,6,8, 9,11,16
A	---	7,15
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

12 avril 2001

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 20000489

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 082 404 A (N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ) 29 décembre 1954 (1954-12-29) le document en entier ----	1-4,8,9, 11
X	EP 0 087 323 A (DHARAMSI MORARJI CHEMICAL COMP) 31 août 1983 (1983-08-31) exemple 3 revendications 4,7-9 page 3, ligne 9 -page 4, ligne 4 ----	1,2, 9-11,16
A	DATABASE CHEMABS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DIAZ NOGUEIRA, EDUARDO ET AL: "Wet process for manufacture of phosphoric acid from phosphate rock using hydrochloric acid" retrieved from STN Database accession no. 114:65256 CA XP002164688 abrégé & ES 2 013 211 A (ERCROS S. A., SPAIN) 16 avril 1990 (1990-04-16) -----	1,12

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 20000489

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2343696	A	07-10-1977	AU 2298877 A 14-09-1978
			BE 852230 A 01-07-1977
			BR 7701394 A 01-11-1977
			CH 603489 A 15-08-1978
			DE 2652766 A 22-09-1977
			DK 101577 A 10-09-1977
			ES 455402 A 16-12-1977
			FI 770714 A 10-09-1977
			GB 1533352 A 22-11-1978
			IN 145698 A 02-12-1978
			IT 1114757 B 27-01-1986
			JP 52125495 A 21-10-1977
			NL 7702070 A 13-09-1977
			NO 770802 A 12-09-1977
			NZ 183504 A 03-04-1978
			OA 5589 A 30-04-1981
			PT 65852 A, B 01-12-1976
			SE 7702502 A 10-09-1977
			US 4108957 A 22-08-1978
			ZA 7701337 A 25-01-1978
US 3323864	A	06-06-1967	AUCUN
FR 1082404	A	29-12-1954	AUCUN
EP 0087323	A	31-08-1983	AT 21882 T 15-09-1986
			DE 3365775 D 09-10-1986
ES 2013211	A	16-04-1990	AUCUN