

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 464 921

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 22393**

(54) Procédé de traitement d'un phosphate aluminocalcique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 G 1/00; C 01 B 25/222.

(22) Date de dépôt..... 7 septembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 20-3-1981.

(71) Déposant : GROUPEMENT FRANCO-SENEGALAIS D'ETUDES ET DE RECHERCHES INDUS-
TRIELLES, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Magnier et Jean Grosbois.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bernard Robineau, service brevets chimie et Polymères Rhone-Poulenc,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN PHOSPHATE ALUMINOCALCIQUE

La présente invention concerne un procédé de traitement d'un mineraï constitué essentiellement d'un phosphate aluminocalcique et elle concerne plus particulièrement un traitement destiné à en extraire le phosphore sous forme de P_2O_5 .

Il est connu depuis longtemps de traiter les phosphates naturels au moyen d'un acide fort tel que l'acide sulfurique afin de solubiliser la roche et de récupérer l'acide phosphorique de la solution d'attaque.

Habituellement les roches phosphatées utilisées sont constituées de phosphates de calcium, tel que les apatites, contenant des quantités faibles d'autres métaux tels que l'aluminium ou le fer. Toutefois il existe un autre type de roche phosphatée susceptible de fournir l'acide phosphorique, à savoir le phosphate aluminocalcique que l'on trouve notamment sur le gisement de Thiès (Sénégal) d'où il s'avère également intéressant d'extraire l'aluminium. Ce mineraï se présente en général sous la forme de deux phases de compositions sensiblement identiques représentées par la formule classique :

$Ca Al_3 (PO_4)_2 (OH)_5 \cdot H_2O$. De nombreux procédés ont déjà été proposés pour la valorisation de ce mineraï et plus généralement des phosphates aluminocalciques : réduction thermique fournissant le phosphore, attaque alcaline fournit un phosphate alcalin et un aluminate alcalin qu'il y a ensuite lieu de séparer pour récupérer un phosphate et de l'alumine métallurgique, attaque acide humide par l'acide sulfurique fournissant du sulfate de calcium que l'on filtre et une solution phosphorique de sulfate d'ammonium que l'on précipite sous forme d'alun par addition de bisulfate d'ammonium, etc...

Toutes ces techniques nécessitent des opérations nombreuses et onéreuses, fournissent souvent des séparations difficiles de l'aluminium et du phosphore avec des rendements faibles et souvent des sous produits difficiles à valoriser. C'est pourquoi ils ne sont pas exploités

industriellement. C'est pourquoi également l'industrie recherche un procédé industriellement rentable d'attaque des minérais de phosphates aluminocalciques et de séparation de l'aluminium et du phosphore qui soient récupérables sous forme exploitable.

La présente invention est basée sur la découverte que, par attaque d'un phosphate aluminocalcique contenant le cas échéant du fer, au moyen d'acide sulfurique concentré en excès, à une température donnée, pendant un temps donné, on obtient une pâte qui par reprise ménagée à l'eau en quantité choisie et pendant une durée choisie, permet d'obtenir une bonne sélectivité du phosphore et de l'aluminium (et du fer), les sulfates d'aluminium et de fer à l'état anhydre présentant une vitesse de solubilisation dans l'eau plus lente que celle des sulfates hydratés et que celle des ions phosphates.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé d'attaque d'une roche phosphatée constituée essentiellement de phosphate aluminocalcique, contenant le cas échéant du fer et d'autres métaux à faibles concentrations, caractérisé en ce que l'on soumet la roche broyée à un traitement par de l'acide sulfurique concentré dans un excès stoechiométrique par rapport aux ions aluminium, calcium et fer contenus dans la roche, supérieur à 0,2, de préférence voisin de 0,5, pendant un temps compris entre 3 et 4 heures à une température supérieure à 120°C, de préférence comprise entre 230°C et 240°C, ce par quoi l'on obtient une pâte calcinée contenant du sulfate d'aluminium et du sulfate de fer substantiellement anhydres et de l'acide phosphorique. L'invention comprend également la reprise ménagée à l'eau de la pâte calcinée obtenue dans un rapport pondéral H₂O/pâte compris entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,8 et 1,2 à une température inférieure à 100°C, de préférence allant de 0°C à 40°C, pendant un temps compris entre 1 minute et 1 heure, de préférence 5 et 15 mn et en ce que

l'on sépare une phase aqueuse d'acide sulfurique contenant l'acide phosphorique et un résidu contenant substantiellement tout le fer, l'aluminium et le calcium de la 5 roche de départ.

Selon l'invention, le phosphate aluminocalcique de départ est représenté d'une manière typique par le phosphate de Thiès contenant les deux phases mentionnées ci-dessus et du fer en une quantité généralement faible. 10 D'une manière générale, la composition pondérale du phosphate de Thiès est la suivante :

	P_2O_5	30 % en poids
	Al_2O_3	30 % en poids
	Fe_2O_3	8,7 % en poids
15	CaO	8,5 % en poids
	H_2O	16 % en poids
	Divers	6,8 % en poids

La roche phosphatée de départ, avant son traitement par l'acide sulfurique est soumise à un broyage fin 20 en vue d'augmenter l'échange entre les phases solide et liquide. La granulométrie de la roche doit être de préférence inférieure à 160 microns.

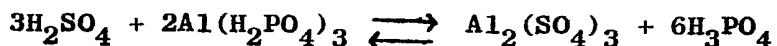
De préférence la roche phosphatée de départ doit être sèche afin d'éviter la dilution de l'acide sulfurique d'attaque ; mais on préfère qu'elle ne soit pas calcinée afin d'améliorer l'effet sur la sélectivité P/Al ou Fe, et le rendement de solubilisation de P_2O_5 .

Par acide sulfurique concentré, on entend un acide généralement d'une concentration supérieure à 90 %, de 30 préférence supérieure à 96 %.

La quantité d'acide sulfurique concentré nécessaire pour le traitement du phosphate aluminocalcique selon l'invention doit être supérieure à la quantité stoechiométriquement nécessaire pour transformer toutes les espèces métalliques de la roche en sulfates neutres, ceci afin d'obtenir au moins des sels neutres qui à la température de calcination utilisée deviennent anhydres.

De plus la demanderesse a trouvé qu'une fois le

mélange réactionnel anhydre réalisé, le rendement de solubilisation de P_2O_5 est lié à la stoechiométrie résiduelle en H_2SO_4 et que celui-ci diminue d'une manière importante
 5 et tend vers zéro lorsque l'excès d'acide sulfurique diminue. Sans vouloir se relier à une quelconque théorie, on pense que ces résultats montrent que l'on est en présence d'un équilibre du type, par exemple :



10 réaction qui est suivie lors de la calcination d'appari-
 tion de polyphosphates d'aluminium insolubles, et qu'en conséquence il y a lieu de déplacer l'équilibre par un excès d'acide sulfurique.

De même la demanderesse a trouvé qu'il n'était pas
 15 judicieux de répartir cet excès d'acide sulfurique entre l'attaque de la roche par empâtage et calcination sulfuri-
 que et la reprise ménagée à l'eau subséquente, au motif que, dans ce dernier cas, la solubilisation globale de P_2O_5 n'est pas améliorée et qu'au contraire l'aluminium
 20 et le fer se solubilisent plus vite à la reprise aqueuse ce qui diminue d'autant la sélectivité du procédé. Il importe donc en définitive que tout l'acide sulfurique introduit dans le procédé, le soit au moment de l'attaque et empâtage-calcination de la roche phosphatée. L'excès
 25 résiduel d'acide sulfurique par rapport à la stoechiométrie qui est introduit à l'attaque, sera fonction de la température de la réaction et il est généralement supé-
 rieur à 0,2, de préférence voisin de 0,5.

La température de réaction est généralement compri-
 30 se entre 120°C et 350°C, de préférence entre 200°C et 300°C, plus particulièrement entre 240 et 250°C.

Au cours du traitement précédent de calcination en présence d'acide sulfurique, la roche phosphatée se désintègre pour fournir de l'acide phosphorique, des
 35 sels acides ou neutres des différents métaux, ceux-ci plus ou moins hydratés qui à la température indiquée fournissent des sels anhydres et de l'eau vapeur dans les conditions de réaction, laquelle est éliminée. La

perte en eau de la masse empâtée est le paramètre fondamental qui conditionne ultérieurement la vitesse de solubilisation des sulfates d'aluminium et de fer, lors de la reprise ménagée par l'eau, et, de ce fait, la sélectivité du procédé P/Al et P/Fe. Lorsque la température d'empâtage est inférieure à 100°C, il devient pratiquement impossible de déshydrater les sulfates d'aluminium et de fer. Entre 120°C et 200°C, les temps d'attaque nécessaires pour obtenir les sulfates anhydres et partant la sélectivité recherchée sont peu compatibles avec un procédé industriel (supérieurs à 5 heures) bien que le résultat puisse être obtenu. Au-delà de 250°C, il y a perte importante d'acide sulfurique et au-delà de 500°C, si les pertes d'eau sont très rapides, et la déshydratation des sulfates rapide, inversement, il y a diminution du rendement de solubilisation de P_2O_5 et de la sélectivité vraisemblablement par augmentation de la proportion de polyphosphate d'aluminium insoluble formé, comme il a été suggéré ci-dessus.

Le temps de réaction sera choisi en fonction de la température appliquée, de telle sorte que l'on aboutisse à une perte en poids du mélange, sensiblement égale à la perte théorique en eau. A titre indicatif, la perte en poids est de 35 g d'eau pour 100 g de phosphate de Thiès avec un excès stoechiométrique de H_2SO_4 de 0,5.

Habituellement le temps de réaction est compris entre quelques minutes et 5 heures, de préférence entre 2 et 4 heures.

Le couple température-temps de réaction préféré est de 230-250°C pendant 3 à 4 heures.

La réaction d'empâtage sulfurique précédente se réalise dans un appareil réactionnel bien connu dans la technique, tel qu'un réacteur statique, un réacteur à four tournant à balayage, à chauffage direct ou indirect. De préférence, on utilise pour préparer le mélange réactionnel de phosphate et d'acide sulfurique, un mélangeur continu du type à vis lequel débite le mélange

à l'entrée du four tournant où il est soumis à la calcination. Habituellement, les composants du mélange sont introduits à froid ; au cours du mélange initial dont la 5 durée n'est pas critique, il se produit un échauffement par réaction pouvant aller jusqu'à 100°C.

Une fois la calcination en présence d'acide sulfurique terminée, la masse réactionnelle est refroidie et elle subit ensuite une reprise ménagée au moyen d'eau 10 ou d'une solution aqueuse acide. Les paramètres déterminants de cette étape de reprise ménagée, en vue d'un rendement élevé de solubilisation de P_2O_5 conjointement à une sélectivité élevée P/Al ou Fe, sont la température, la durée et le rapport pondéral H_2O de reprise/masse 15 empâtée calcinée.

De même, les conditions de réaction lors de l'empâtement peuvent avoir une influence sur le rendement en P_2O_5 et la sélectivité P/Al. C'est ainsi que lorsque la température d'empâtement-calcination augmente, la solubilisation globale de P_2O_5 augmente également ; mais également comme il a déjà été dit, pour des températures d'empâtement croissantes (supérieures à 300°C), la vitesse de solubilisation du sulfate d'aluminium augmente également ce qui diminue d'autant la sélectivité. Par ailleurs 20 dans le domaine de température d'empâtement compris entre 120°C et 500°C, la cinétique de solubilisation de P_2O_5 25 varie peu.

De plus, l'excès d'acide sulfurique à l'empâtement n'intervient que sur les rendements maxima et non sur 30 les cinétiques de solubilisation.

La température de reprise ménagée à l'eau doit être aussi faible que possible car elle intervient principalement sur la cinétique de solubilisation du sulfate d'aluminium et de fer. Habituellement la reprise à l'eau 35 se pratique pour une bonne sélectivité P/Al ou Fe à une température inférieure à 100°C de préférence inférieure à 50°C, une température ambiante ou inférieure à l'ambiente étant plus particulièrement préférée.

Le rapport pondéral eau de reprise ménagée/masse réactionnelle provenant de l'empâtement par l'acide sulfureux est habituellement compris entre 0,2 et 5, de 5 préférence entre 0,8 et 1,2. Bien entendu, ce rapport doit être aussi faible que possible pour obtenir la solution la plus concentrée possible en P_2O_5 compatible avec une solubilisation optimale de P_2O_5 et avec une manipulation technologique aisée de la pâte reprise à 10 l'eau.

La durée de reprise à l'eau doit être aussi brève que possible, compatible avec un rendement maximal possible en P_2O_5 , ceci afin d'obtenir une sélectivité élevée P/Al ou Fe puisque comme il a été dit, toutes choses 15 étant égales par ailleurs, la sélectivité résulte des différences de la cinétique de dissolution de P_2O_5 et de la cinétique de réhydratation et de solubilisation des sulfates anhydres d'aluminium et de fer. La durée de reprise à l'eau est également fonction de la température 20 à laquelle elle est pratiquée. Habituellement la durée de reprise à l'eau est comprise entre 1 minute et 1 heure, de préférence comprise entre 1 minute et 15 minutes. C'est ainsi que pour une reprise à l'eau pratiquée à 25 40°C, la durée est de préférence entre 1 minute et 5 minutes, tandis que pour une reprise à l'eau à 0°C, elle sera de préférence de 10-15 minutes.

Après l'étape de reprise ménagée à l'eau précédente, la masse résultante est filtrée, ce par quoi l'on obtient une phase aqueuse d'acide sulfurique et d'acide 30 phosphorique et un résidu solide contenant substantiellement l'aluminium, le fer et les autres cations présents dans la roche phosphatée de départ. Habituellement, dans un procédé industriel en continu, le gâteau de filtration est soumis à un lavage à l'eau, de préférence à contre- 35 courant afin d'extraire les dernières traces d'acide phosphorique. De préférence, ce lavage se pratique en un temps court, généralement inférieur à 1 minute, afin d'obtenir après filtration une solution aqueuse de

lavage qui ne soit pas trop enrichie en aluminium et fer. Le filtrat obtenu au lavage peut être réuni à l'eau de reprise ménagée précédente, mais le cas échéant toute l'eau nécessaire à la reprise ménagée peut provenir du lavage précédent, en fonction des quantités d'eau mises en oeuvre à la reprise ménagée et au lavage. Le rapport pondéral de la quantité d'eau mise en oeuvre au lavage à la masse réactionnelle empâtée initiale est habituellement compris entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,8 et 1,2.

Le courant de filtration obtenu qui est constitué d'acide sulfurique et d'acide phosphorique dans l'eau contient des quantités faibles d'aluminium et de fer. Les rendements de solubilisation de l'aluminium et du fer exprimés par les rapports pondéraux des quantités de ces métaux dans la solution de production à celles présentes dans la roche de départ, peuvent être aussi faibles que 3 % pour l'aluminium et 3 % pour le fer. Par contre, le rapport pondéral de la quantité de P_2O_5 présent dans la solution de reprise à la quantité présente dans la roche de départ peut être aussi élevé que 80 %. Sa concentration en acide phosphorique est fonction des conditions de reprise ménagée et notamment du rapport pondéral $H_2O/$ masse calcinée et, le cas échéant, du recyclage des eaux de lavage du gâteau de filtration. Habituellement, la concentration est comprise entre 5 % et 20 % en poids de P_2O_5 . La concentration en acide sulfurique de ce filtrat est fonction de l'excès stoechiométrique d'acide sulfurique engagé lors de l'étape de calcination, de la température et de la durée de cette calcination, et, bien entendu, des conditions de reprise ménagée à l'eau. Habituellement, la concentration en acide sulfurique est comprise entre 10 % et 30 % en poids de H_2SO_4 .

Le procédé d'attaque sulfurique et de reprise à l'eau de l'invention s'applique particulièrement bien au traitement de phosphates aluminocalciques, contenant le cas échéant du fer, tel que le minerai de phosphate de

Thiès. Le rendement de P_2O_5 par rapport au P_2O_5 contenu dans la roche initiale peut être aussi élevé que 80 % avec des sélectivités P_2O_5/Al_2O_3 et P_2O_5/Fe_2O_3 aussi

5 élevées respectivement que 22 et 75, ces sélectivités étant exprimées en poids, alors que les rapports pondéraux P_2O_5/Al_2O_3 et P_2O_5/Fe_2O_3 par exemple dans le phosphate aluminocalcique du gisement de Thiès sont de l'ordre de 1 et de 3,5.

10 Le gâteau résultant de la filtration et, le cas échéant, du lavage précédents peut ensuite être traité pour en récupérer les métaux selon des procédés qui ne font pas partie de l'invention.

La solution aqueuse de filtration peut être trans-
 15 formée en phosphates et sulfates de métaux alcalins ou alcalinoterreux ; on peut également en récupérer l'acide phosphorique au moyen d'exactions liquide-liquide par des solvants non miscibles à l'eau. Enfin dans une troisième variante préférée, le procédé de l'invention
 20 comporte en plus l'utilisation de la solution aqueuse d'acide phosphorique et d'acide sulfurique, constituant le filtrat après reprise ménagée à l'eau du produit de calcination sulfurique de la roche phosphatée alumino- calcique, en tant que solution d'attaque d'une roche de
 25 phosphate calcique, contenant le cas échéant de l'alumini- um, du fer en quantités faibles, ce par quoi, en tant que résultat, on recueille un précipité de sulfate de calcium et une solution aqueuse essentiellement d'acide phosphorique brut.

30 Selon cette variante la solution d'attaque de la roche de phosphate calcique présente des concentrations en acides phosphorique et sulfurique telles que décrites ci-dessus. Le cas échéant, avant son utilisation en tant que solution d'attaque, elle peut subir une concen-
 35 tration selon des moyens connus pouvant aller jusqu'à une concentration pondérale en P_2O_5 de 25 %, et une concen- tration pondérale en H_2SO_4 de 40 %. Ce faisant, il est également possible d'en récupérer les espèces volatiles

valorisables telles que les espèces fluorées.

La roche de phosphate calcique utilisée comprend des minéraux bien connus tels que, par exemple, les 5 apatites constituées essentiellement de phosphate tri-calcique, contenant, le cas échéant, des métaux à l'état faiblement concentré, tels que l'aluminium, le fer, ou à l'état de traces tels que l'uranium et les terres rares.

La quantité de solution d'attaque ci-dessus 10 définie qui est utilisée pour réagir avec la roche de phosphate de calcium ci-dessus définie est telle qu'il y ait sensiblement équilibre stoechiométrique entre l'acide sulfurique présent dans la solution et les cations présents dans la roche de phosphate calcique, la réaction 15 étant quantitative. Toutefois, dans la pratique et pour une solubilisation optimale de la roche de phosphate calcique on peut opérer avec un léger excès stoechiométrique d'acide sulfurique.

Les conditions opératoires pour cette attaque sont 20 bien connues dans la technique tant en ce qui concerne les températures, les durées, les dispositifs, etc ...

Après la réaction précédente, on obtient une suspension de sulfate de calcium dans une solution aqueuse substantiellement constituée d'acide phosphorique brut. 25 La suspension est ensuite filtrée d'une manière connue en soi, ce par quoi l'on sépare le sulfate de calcium et une solution aqueuse contenant essentiellement de l'acide phosphorique brut qui constitue la production. Cette solution d'acide phosphorique brut subit ensuite des 30 traitements connus tels que par exemple, concentration, défluoration, extraction au moyen de solvants organiques pour en extraire les cations valorisables (uranium, terres rares) ou pour en extraire l'acide phosphorique purifié ou bien elle peut être utilisée telle quelle 35 comme matière première pour engrains phosphatés.

La variante perfectionnée précédente s'applique notamment à une attaque mixte d'un phosphate alumino-calcique et d'un phosphate calcique, ce par quoi l'on

valorise l'excès stoechiométrique d'acide sulfurique nécessaire lors de la calcination sulfurique de la roche de phosphate aluminocalcique.

- 5 On fournit ci-après des exemples illustratifs mais non limitatifs de l'invention, les rapports étant en poids sauf indications contraires.

Exemple 1 :

On mélange 100 g de phosphate de Thiès dont la composition a été donnée et de dimension de particules inférieure à 160μ avec des quantités de H_2SO_4 à 96 % qui sont données dans le tableau I suivant ; on malaxe pendant 10 minutes, temps pendant lequel la température monte à $100^\circ C$ puis on introduit la pâte obtenue dans un four à atmosphère statique à une température et pendant une durée portées dans le tableau I. Après calcination, on refroidit la masse à $25^\circ C$ et on la reprend par de l'eau dans un rapport pondéral H_2O /masse calcinée de 1 pendant 15 minutes, puis on filtre. On dose ensuite dans le filtrat P_2O_5 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 et l'on calcule $\%P_2O_5$, $\%Al_2O_3$ et $\%Fe_2O_3$ exprimant le rendement de solubilisation des espèces contenues dans le mineraï. Sont également portées dans le tableau les pertes de poids $\Delta P/100g$ de phosphate au cours des calcinations et qui sont représentatives essentiellement de la perte d'eau.

La comparaison des essais 1, 2 et 3 montre qu'une calcination insuffisante (essais 1 et 3) fournit une faible sélectivité entre P_2O_5 et Al_2O_3 et P_2O_5 et Fe_2O_3 , compte-tenu d'une anhydrisation faible des sulfates d'Al et de Fe et par conséquent d'une vitesse de dissolution rapide de ces espèces.

L'essai 4 montre que lorsque la calcination est pratiquée à une température croissante, le taux de P_2O_5 solubilisé diminue. De même, la comparaison des essais 2, 5 et 6 montre qu'une diminution de l'excès de H_2SO_4 diminue d'autant le rendement en P_2O_5 solubilisé.

Exemple 2

Cet exemple illustre l'influence de la quantité d'eau de reprise, de sa température et de sa durée.

Les paramètres de la reprise et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau II suivant.

La masse calcinée est obtenue en mélangeant 100 g de phosphate de Thiès avec 186 g de H_2SO_4 à 96 % dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1. Puis en 5 calcinant la masse à 230°C, pendant 5 heures. La masse empâtée est refroidie à l'ambiente et elle est reprise puis filtrée dans les conditions et avec les résultats indiqués au tableau. Le rapport pondéral P_2O_5/Al_2O_3 est celui du filtrat.

10 Les essais 2 et 7 montrent qu'une diminution trop importante du rapport pondéral H_2O /masse calcinée limite les rendements en P_2O_5 .

La comparaison des essais 2 et 8 montre qu'une élévation de la température de reprise augmente la solubilisation de l'alumine et de Fe_2O_3 tandis que la comparaison des essais 8 et 9 montre que l'augmentation du temps de reprise, toutes choses égales par ailleurs, augmente la solubilisation de l'alumine et de Fe_2O_3 .

TABLEAU I

Essai n°	g d' H_2SO_4 pour 100 g de phos- phate de Thiès	Température de calcina- tion en °C	Temps de calcina- tion (h)	perte en poids d'eau (g) pour 100 g de phos- phate	(P ₂ O ₅) (%)	(Al ₂ O ₃) (%)	(Fe ₂ O ₃) (%)
1	186	230	1	~ 15	90	80	80
2	186	230	5	~ 40	75	5	5
3	186	280	1	~ 25	80	65	65
4	186	280	5	~ 90	35	10	10
5	149	230	5	~ 35	60	6	6
6	124	230	5	~ 32	15	4	4

TABLEAU III

Essai n°	H ₂ O/masse câlcinée en poids	température de reprise (°C)	temps de reprise (minutes)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃
2	1,0	25	15	75	5	5	15
7	0,6	25	15	60	5	5	12
8	1,0	40	15	75	8	8	9,4
9	1,0	40	120	75	20	20	3,7

Exemple 3

Cet exemple illustre la variante préférée
 5 comportant en plus l'utilisation du filtrat de la reprise aqueuse comme solution d'attaque d'un phosphate de calcium.

Le procédé est décrit en se référant à la figure unique annexée qui est un diagramme schématique des flux
 10 de matières.

Dans une installation pilote, fonctionnant en continu, on introduit dans un mélangeur à vis (1) 96,3 kg/heure d'acide sulfurique à 98 % par la ligne (2) et 53,6 kg/heure de minerai de phosphate de Thiès (Sénégal) broyé à une granulométrie de 160 μ par la ligne (3). La composition pondérale du minerai de phosphate de Thiès est la suivante :

	P ₂ O ₅	30	%
20	Al ₂ O ₃	30	%
	Fe ₂ O ₃	8,7	%
	CaO	8,5	%
	H ₂ O	16	%
25	Divers	6,8	%

Les composés sont introduits à température ambiante. Le temps de malaxage dans le dispositif à vis est de 15 minutes, temps au bout duquel le mélange est porté par réaction à 100 °C. Le mélangeur à vis débite 30 directement dans un four tournant à chauffage direct fonctionnant de telle sorte que le mélange y séjourne 4 heures à une température de 230 °C. Au cours de cette calcination sulfurique, le mélange perd 22 kg/heure d'eau. La pâte obtenue après calcination est refroidie à 25 °C et 35 est introduite dans la cuve (6) pour y subir une reprise ménagée à 25 °C pendant 5 minutes à l'aide d'une solution aqueuse constituée de la réunion en (6) d'un premier courant (12) de lavage et d'un second courant de lavage

(19) qui seront explicités ci-après. Dans cette étape le rapport pondéral H_2O de reprise/masse calcinée est de 1. La suspension résultante est envoyée par (7) dans un dispositif de filtration (8) où l'on sépare une masse solide (9) et une solution aqueuse (13). La masse solide est envoyée sur un filtre à filtration rapide (10) à 25°C où elle subit un lavage pendant 1 minute, au moyen de 60 kg/heure d'eau et la suspension est ensuite filtrée rapidement ce par quoi l'on sépare un résidu (11) constitué de :

	$Al_2(SO_4)_3$	51,3 kg/heure
	$Fe_2(SO_4)_3$	11,1 kg/heure
15	P_2O_5	4,0 kg/heure
	H_2O	35,7 kg/heure

et une solution aqueuse (12) qui est recyclée en (6) pour constituer une fraction de la solution de reprise ménagée. 20 Le débit de la solution aqueuse de filtration (13) est constitué de :

	H_2SO_4	31,3 kg/heure
	$Al_2(SO_4)_3$	3,4 kg/heure
25	$Fe_2(SO_4)_3$	0,7 kg/heure
	P_2O_5	18,9 kg/heure
	H_2O	81,0 kg/heure

Cette solution est introduite telle quelle dans un 30 réacteur (14) constitué d'une cuve d'attaque agitée où elle est mise en contact à 100°C avec 35 kg/heure de phosphate de Taiba (Sénégal) broyé de composition pondérale :

	P_2O_5	37,6 %
35	CaO	51,4 %
	Divers	11,0 %

18

Après la fin de la réaction, la suspension résultante est filtrée en (16) pour fournir un résidu (17) qui est lavé puis filtré dans l'unité (18) au moyen 5 de 60 kg/heure d'eau pour fournir un résidu (20) comprenant :

	gypse	54,9 kg/heure
	stériles	2,8 kg/heure
10	eau	24,6 kg/heure

et une solution de lavage (19) qui est recyclée à l'unité de reprise ménagée (6). De l'unité de filtration (16) on retire un courant aqueux (21) constitué essentiellement 15 d'acide phosphorique qui est concentré dans l'évaporation (22) pour fournir un courant de 50 kg/heure d'acide phosphorique à 50 % de P_2O_5 .

Le rendement de l'installation exprimée par le rapport

$$\frac{P_2O_5 \text{ récupéré}}{P_2O_5 \text{ du phosphate aluminocalcique} + P_2O_5 \text{ du phosphate calcique}}$$

20 est de 86 %.

Les résultats précédents montrent que l'excès stoechiométrique d'acide sulfurique nécessaire à la 25 calcination du phosphate aluminocalcique pour fournir une bonne sélectivité du phosphore par rapport à l'aluminium est totalement valorisé pour réagir stoechiométriquement avec un phosphate calcique pour fournir une nouvelle production d'acide phosphorique.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de traitement d'une roche phosphatée constituée essentiellement de phosphate aluminocalcique et contenant, le cas échéant, du fer et d'autres cations à des concentrations faibles, caractérisé en ce que l'on soumet la roche broyée à un traitement de calcination en présence d'acide sulfurique concentré en excès stoechiométrique par rapport aux ions aluminium, calcium et, le cas échéant, fer, contenus dans la roche de départ, pendant un temps compris entre quelques minutes et 5 heures, à une température supérieure à 120°C, ce par quoi l'on obtient une pâte contenant du sulfate d'aluminium et le cas échéant, du sulfate de fer, substantiellement anhydres, de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'excès stoechiométrique d'acide sulfurique est supérieur à 0,2, de préférence voisin de 0,5.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le temps de calcination en présence d'acide sulfurique concentré est compris entre 3 et 4 heures.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la température de calcination est de préférence comprise entre 230°C et 240°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide sulfurique concentré présente une concentration de plus de 90 %, de préférence de plus de 96 %.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pâte calcinée obtenue est en plus soumise à une reprise ménagée au moyen d'eau ou d'une solution aqueuse d'acide phosphrique et/ou sulfurique ce par quoi l'on obtient un résidu solide contenant substantiellement l'aluminium et le calcium et, le cas échéant, le fer de la roche de départ,

et une phase aqueuse d'acide phosphorique et d'acide sulfurique que l'on sépare.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé
5 en ce que le rapport pondéral H_2O de reprise ménagée/
masse calcinée est compris entre 0,2 et 5, de préférence
entre 0,8 et 1,2.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la reprise à l'eau se
10 pratique à une température inférieure à 100°C, de préférence comprise entre 0 et 40°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la reprise ménagée se pratique pendant un temps compris entre 1 minute et 1
15 heure, de préférence entre 5 minutes et 15 minutes.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que, après reprise ménagée et séparation du résidu solide et de la phase aqueuse, le résidu est lavé à l'eau, de préférence pendant un temps
20 inférieur à une minute.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'eau de lavage est réunie à l'eau de reprise de la masse calcinée.

12. Application du procédé selon l'une quelconque
25 des revendications précédentes, au traitement du phosphate aluminocalcique du gisement de Thiès.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé en ce qu'en plus le courant aqueux contenant l'acide phosphorique et l'acide sulfurique et provenant de la séparation après la reprise ménagée au moyen d'eau ou d'une solution aqueuse du produit de la réaction de calcination du phosphate aluminocalcique en présence d'acide sulfurique concentré, est mis à réagir avec un phosphate tricalcique, puis en ce que le produit
30 de réaction est séparé en un solide contenant principalement du gypse et en une solution aqueuse contenant principalement de l'acide phosphorique.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé

en ce que la quantité de phosphate tricalcique entrant en réaction est telle qu'il y ait sensiblement équilibre stoechiométrique entre le calcium du phosphate tricalcique et l'acide sulfurique présent dans la solution d'attaque.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que, après séparation du gypse et de la solution aqueuse d'acide phosphorique, le résidu de gypse est lavé à l'eau et en ce que l'eau de lavage est recyclée à l'étape de reprise ménagée à l'eau pour constituer une fraction de l'eau de reprise ménagée après calcination sulfurique du phosphate aluminocalcique.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'autre fraction de la solution aqueuse de reprise ménagée est constituée de l'eau de lavage du résidu de la filtration de la suspension de reprise aménagée à l'eau après calcination sulfurique du phosphate aluminocalcique.

PL. UNIQUE

