

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 476 055

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 18627

(54) Procédé pour le traitement thermique de roches phosphatées.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 B 25/01, 25/223, 25/26; C 05 B 11/04.

(22) Date de dépôt 27 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 15 février 1980, n° 80 05170; 17 juillet 1980, n° 80 23.356.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 21-8-1981.

(71) Déposant : ALBRIGHT & WILSON LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : Edward James Lowe.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne un procédé de traitement thermique, en particulier de traitement thermique des roches phosphatées ou phosphates naturels.

Les roches à base de phosphate de calcium contiennent de nombreuses impuretés parmi lesquelles des composés organiques tels que par exemple l'acide humique. Les impuretés organiques peuvent provoquer un moussage important lors du traitement de la roche avec de l'acide en vue de l'obtention de sulfate de calcium et d'acide phosphorique de voie humide et donne également naissance à des produits d'aval colorés, par exemple de l'acide phosphorique et des phosphates alcalins. Il est connu d'éliminer les matières organiques par un traitement avec du charbon actif, par mise en œuvre de sels oxydants qui agissent sur l'acide phosphorique ou ses sels ou par calcination de la roche. Lors de la calcination, on calcine habituellement la roche pour transformer les matières organiques en anhydride carbonique et il reste une roche calcinée pratiquement exempte de carbone organique et qui, se prêtant à la transformation en des produits d'aval, des températures de 750°C ou au-dessus étant efficaces pour cette calcination. Les caractéristiques de moussage peuvent être supprimées par un chauffage prolongé à des températures supérieures à 650°C sans qu'il y ait nécessairement une oxydation totale des composés organiques (voir Chem. Eng. Progress Vol. 58, 1962 pages 91-93).

La demanderesse a trouvé que, grâce à un traitement thermique de la roche à des températures inférieures à celles indiquées ci-dessus, les composés organiques peuvent être transformés au moins partiellement et habituellement de manière substantielle en du carbone particulaire insoluble, lequel peut être filtré avec le sulfate de calcium au cours de l'acidification ultérieure pour former de l'acide phosphorique de voie humide.

.../...

La présente invention concerne donc un procédé pour le traitement de roches phosphatées. Ce procédé consiste à chauffer la roche phosphatée contenant des composés organiques à une température comprise entre 380 et 600°C pour transformer au moins une partie des composés organiques en carbone pour fournir une roche chauffée comprenant des particules de carbone. De préférence, la roche chauffée comprenant des particules de carbone est mise à réagir avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique pour former une fraction solide comprenant du sulfate de calcium, des particules de carbone et de l'acide phosphorique de voie humide et l'acide est séparé de la fraction solide. La roche phosphatée est chauffée à une température suffisante pour transformer au moins une partie desdites impuretés, et de préférence la quasi-totalité de celles-ci en du carbone particulaire, mais insuffisante pour provoquer la calcination de la totalité du carbone en un oxyde de carbone de façon que la roche traitée contienne des particules de carbone. Lorsqu'on fait réagir la roche ainsi traitée avec l'acide, il se forme un mélange comprenant de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, du sulfate de calcium, habituellement sous forme de gypse, des particules de carbone et habituellement une faible quantité de roche non attaquée ; le mélange peut être filtré en laissant un acide de voie humide exempt de particules de carbone et de teinte sensiblement réduite, par exemple jaune plutôt que le brun profond de l'acide provenant des roches non traitées.

Le chauffage de la roche phosphatée par le procédé de la présente invention permet à la réaction avec l'acide de se dérouler de façon plus satisfaisante, avec moins ou pas de mousse, que si l'on attaque de la roche non traitée, si bien que l'acidification s'effectue avantageusement en l'absence presque totale d'un agent anti-mousse quelconque. La réaction avec la roche peut également être réalisée avec une vitesse de filtration et une vitesse d'at-

.../...

taque de la roche plus élevées que si la roche calcinée à 950°C est attaquée. Par ailleurs, le chauffage dans le procédé de l'invention réduit ou supprime la nécessité d'utiliser du charbon actif ou des agents oxydants pour l'acide ou ses sels afin de réduire 5 leur couleur. La température de chauffage plus basse représente également un avantage économique important.

La roche est chauffée à une température de 600°C au plus, par exemple entre 380 et 600°C, de préférence entre 450 et 600°C et plus particulièrement entre 510 et 590°C ou 450 et 550°C, par exemple entre 460°C et 540°C. Des températures allant de 380 à 500°C, par exemple de 380 à 480°C et plus particulièrement de 380 à 440°C de 420 à 480°C, peuvent être utilisées, mais le taux de transformation des matières organiques en carbone est plus faible qu'à des températures plus élevées. La roche est habituellement chauffée 10 à la température indiquée pendant 0,01 à 10, par exemple pendant 0,1 à 10 heures et de préférence pendant moins de 2 heures, par exemple pendant 0,6 à 2 heures pour les procédés en discontinu, ou pendant 1 minute à 1 heure, par exemple pendant 2 à 40 minutes pour les 15 procédés en continu, ces durées étant en fonction inverse de la température. 20

La durée et la température sont choisies de manière que, de préférence, au moins 30 % et plus particulièrement au moins 80 %, des composés organiques soient transformés en carbone. Des combinaisons utiles particulières sont :

25 40 minutes à 2 heures à 450-550°C pour la roche de Floride ou de Zin pour des procédés en discontinu ou 15 minutes à 2 heures, par exemple 1 heure, à 450-550°C pour les procédés en continu, tandis que pour la roche du Maroc (par exemple la roche de Khouribga ou la roche blanche de Youssoufia) des durées de 30 minutes à 2 heures à 380-440°C pour les procédés en discontinu ou de 15 minutes 30 à 2 heures, par exemple de 15 minutes à 1 heure à 380-440°C pour

.../...

les procédés en continu, sont préférées. La gamme de températures de 380°C à 440°C est également avantageuse pour les roches de Syrie du Sénégal, d'Algérie, de Jordanie, tandis que la gamme de 560°C à 590°C est utile pour la roche noire de Youssoufia.

- 5 De préférence, lorsque la roche est chauffée dans la gamme de 460° à 540°C elle n'est pas d'origine égyptienne, si le traitement thermique a lieu dans la gamme de 490 à 510°C, ni d'origine russe, si le traitement thermique a lieu entre 490°C et 540°C et elle n'est pas de Floride si elle est chauffée entre 490 et 510°C
- 10 à moins que le traitement thermique soit en continu plutôt qu'en discontinu. Lorsque la roche est chauffée entre 510 et 590°C, elle n'est, de préférence, pas d'Utah ou du Maroc si le traitement thermique a lieu entre 540 et 560°C, ni d'origine russe si le traitement thermique a lieu entre 510 et 540°C et lorsque le traitement
- 15 thermique est effectué entre 440 et 460°C la roche n'est de préférence pas de l'Utah ni du Maroc. Dans le cas de roches d'origine égyptienne, russe, de Floride, de l'Utah ou du Maroc les températures ci-dessus peuvent être utilisées dans les procédés en continu. Un mélange de ces roches peut être utilisé.
- 20 Bien que la calcination classique à 650°C ou au-dessus fournit une quantité importante de fluorure d'hydrogène dans l'effluent gazeux provenant du chauffage, le chauffage à une température plus basse selon l'invention donne beaucoup moins de fluorure, souvent presque pas de fluorure dans l'effluent, ce qui rend
- 25 la purification de cet effluent plus aisée.

Le traitement thermique peut être effectué dans des conditions pratiquement anaérobiques en l'absence d'oxygène libre (ou d'un autre agent capable d'oxyder les impuretés organiques) ; c'est ainsi que la roche peut être chauffée de l'extérieur en

30 l'absence d'air, par exemple dans un four à l'abri de l'air. Cependant, la roche avantageusement chauffée en présence d'un gaz comprenant de l'oxygène moléculaire, par exemple de l'air, ou de

gaz de combustion comprenant de l'air et en l'absence de composés organiques ajoutés et en l'absence d'oxydants (mis à part l'oxygène) capables d'oxyder les impuretés organiques ; il n'y a de préférence pas de chlore et/ ou de l'acide chlorhydrique ajoutés dans
5 le gaz. La roche peut être chauffée par une flamme oxydante dans un four jusqu'à la température requise. Le chauffage peut avoir lieu avec un défaut d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire à la transformation des impuretés organiques en carbone, mais on utilise de préférence au moins la quantité requise et en particulier un excès.
10

Les conditions sont habituellement suffisantes pour donner une roche chauffée comprenant des particules de carbone et pratiquement pas de composés organiques solubles dans les acides (tels que définis ci-après) et souvent pratiquement pas d'autres composés organiques.
15

Le traitement thermique est de préférence effectué en continu de manière que la roche passe en continu dans au moins une zone chauffée à 380-600°C de manière à transformer au moins une partie des composés organiques en carbone et une roche chauffée comprenant des particules de carbone est soutirée et habituellement refroidie.
20

Le traitement thermique est généralement effectué à une température comprise entre 380 et 600°C sans que la température dépasse ultérieurement 600°C ; la température de la roche est ensuite réduite. De préférence, on utilise un four rotatif avec écoulement à co-courant ou à contre-courant de la roche et des gaz, par exemple les produits de combustion chauds de la flamme ou de la roche peuvent être mélangés avec le combustible et le combustible est brûlé et la roche chauffée en même temps lors du passage de la roche et du combustible dans le calcinateur. En variante, on peut utiliser un lit fluidisé de roche et de gaz chauds ou la roche
25
30

.../...

en couche peut passer en continu sous la flamme ou à travers une zone chauffée extérieurement. Des fours annulaires ou en tunnel peuvent aussi être utilisés. Bien que le traitement thermique puisse s'effectuer sur une roche à grosses particules, la roche a de préférence une granulométrie inférieure à 5 mm et est de préférence broyée tout d'abord jusqu'à une granulométrie de 0,01 à 1 mm avec par exemple 50 % au moins entre 0,01 et 5 mm et de préférence avec moins de 30 % inférieures à 0,1 mm.

La roche peut contenir 0,05 à 6 %, par exemple 0,05
10 à 1 % ou 0,5 à 6,0 % ou 1,0 à 6 % de matière organique (exprimés en poids sous forme de carbone organique) ainsi que des impuretés de roche classiques. La roche peut ainsi contenir (en poids) 15 à 45 % de P_2O_5 , par exemple 25 à 40 % de P_2O_5 , 25 à 35 % ou 30 à 40 % et notamment 30 à 35 % de P_2O_5 , 25 à 55 %, par exemple 45 à 55 % ou
15 50 à 55 % de Ca exprimé en CaO, 0,01 à 8 %, par exemple 0,05 à 0,5 % ou 0,5 à 5 % de Fe_2O_3 , avec une teneur totale en fer et en aluminium de par exemple moins de 10 %, par exemple de moins de 4 % en poids (exprimés en Fe_2O_3 et Al_2O_3) et 1,0 à 7 %, par exemple 1 à 3,5 % ou 3,5 à 7 % de carbonate (exprimé en CO_2). L'invention
20 est particulièrement adaptée au traitement de roches phosphatées de type apatite, par exemple de celles qui, après digestion avec l'acide chlorhydrique à 27 %, forment des liquides bruns ; des exemples de telles roches sont celles de Zin en Israël et de Floride. On peut cependant traiter également d'autres roches, par exemple celles provenant des Etats de l'Ouest des Etats-Unis tels que de l'Idaho ou d'ailleurs, telles que celles de la Caroline du Nord, du Tennessee, de Tunisie, de Jordanie, du Maroc (par exemple Yousoufia) d'Algérie, du Sénégal, de Kola, de Nauru ou d'Océanie. La roche phosphatée contient de préférence 0,05 à 0,4 % de matières
25 organiques ou un rapport pondéral de matières organiques à P_2O_5 de 0,001 à 0,1:1 ; des roches avec une faible teneur en matières

.../...

organiques sont par exemple celles de Zin (Israël), de Khouribga (Maroc), d'El Massa (Jordanie), d'Agérie, de Tunisie, du Sénégal ou d'Oron (Israël).

- Le procédé convient en particulier au traitement de roches
- 5 contenant des substances matières organiques solubles dans les acides (telles que définies ci-après). L'expression "matières organiques solubles dans les acides" telle qu'utilisée dans la présente description désigne les composés organiques rencontrés dans les roches phosphatées qui sont de nature et en quantité telles,
- 10 qu'après digestion de la roche avec un mélange d'acide sulfurique à 56 % et d'acide phosphorique thermique à 20 % (ledit mélange renfermant suffisamment d'acide sulfurique pour transformer l'oxyde de calcium de la roche en sulfate de calcium) elles forment une suspension dans un liquide contenant 25 à 30 % de P_2O_5 contenant
- 15 au moins 600 ppm (par exemple 600 à 60.000 ppm) de matières organiques dissoutes exprimées en carbone total), à savoir un rapport pondéral de matières organiques dissoutes (exprimées en carbone total) à P_2O_5 dans le liquide d'au moins 0,002:1, par exemple de 0,002 à 0,2:1 ; en variante, la teneur du liquide en matières organiques dissoutes, exprimée en carbone oxydable est d'au moins 100 ppm, par exemple de 100 à 10. 000 ppm, à savoir un rapport pondéral de matières organiques à P_2O_5 de 0,0003:1, par exemple de 0,0003 à 0,03:1. Ce sont ces roches qui fournissent des acides contenant les quantités de matières organiques dissoutes les plus élevées,
- 20 qui peuvent être plus utilement améliorées par le traitement thermique de l'invention de manière à fournir des roches traitées à partir desquelles peut être extrait un acide contenant des quantités de matières organiques plus faibles (par exemple 500 ppm ou moins de carbone total ou 50 ppm ou moins de carbone oxydable).
- 25 Parmi les roches susceptibles d'être traitées par le procédé de la présente invention figurent celles où les roches elles-mêmes possèdent une faible teneur en matières organiques, par

exemple 0,05 à 0,4 % (carbone total), mais ces matières organiques sont solubles dans les acides ainsi qu'il a été précisé plus haut. De telles roches proviennent par exemple de Zin en Israël, d'Algérie, de Tunisie, de Jordanie et du Sénégal. Selon un autre aspect,

5 la présente invention concerne un procédé pour le traitement thermique de roches phosphatées, caractérisé en ce qu'une roche phosphatée, comprenant au total 0,05 à 0,4 % de composés organiques (exprimés en carbone) et de matières organiques solubles dans les acides, est soumise à un traitement thermique entre 380 et 600°C en vue

10 de la transformation d'au moins une partie des composés organiques en carbone pour former une roche chauffée comportant des particules de carbone. La roche comprend de préférence 30 à 40 % de P_2O_5 et 45 à 55 % de Ca exprimé en CaO.

La demanderesse a constaté en outre qu'avec les roches phosphatées un traitement thermique à 650°C fournit une roche traitée qui, après acidification avec un acide minéral, donne du sulfure d'hydrogène en des quantités différentes suivant la roche et que, lorsque la roche est soumise à un traitement thermique par le procédé selon l'invention à une température plus basse, par exemple

15 380 à 600°C, la quantité de sulfure d'hydrogène nauséabonde et toxique produit au cours de l'acidification peut être réduite en même temps que la teneur en fer de l'acide. On estime que cet effet à température élevée est dû à une transformation aux températures élevées du sulfure de fer insoluble dans les acides présents dans la roche en un sulfure de fer soluble dans les acides qui, au moment de l'acidification, forme du sulfure d'hydrogène et du fer dissous. La température basse peut également réduire la teneur en arsenic de l'acide produit par rapport à celui obtenu à partir de roches calcinées à températures élevées.

20 25

30 Par conséquent, un mode de réalisation particulier de la présente invention consiste en un procédé de préparation d'acide

phosphorique dans lequel la roche phosphatée, contenant des impuretés organiques et du sulfure de fer thermolabile insoluble dans les acides, est chauffée entre 380 et 600°C pour transformer au moins une partie desdites impuretés organiques en des particules de carbone mais à une température insuffisante pour provoquer la transformation de la quasi-totalité dudit sulfure insoluble dans les acides en un sulfure de fer soluble dans les acides, le procédé de traitement thermique fournissant une roche traitée contenant des particules de carbone et du sulfure de fer insoluble dans les acides.

De préférence, la roche ainsi traitée est ensuite mise à réagir avec le mélange d'acides sulfurique et phosphorique pour former un mélange réactionnel comprenant de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, du sulfate de calcium, des particules de carbone et du sulfure de fer thermolabile insoluble dans les acides ; on sépare ensuite une fraction solide comprenant lesdites particules de carbone, du sulfure de fer insoluble dans les acides et du sulfate de calcium, habituellement sous forme de gypse, de l'acide phosphorique de voie humide. Les termes de "sulfure de fer insoluble dans les acides" et "soluble dans les acides" s'appliquent à ceux des sulfures de fer qui sont insolubles ou solubles dans un acide phosphorique de voie humide contenant 28 % de P_2O_5 et 0,5 % de SO_3 . Le terme de sulfure de fer "thermolabile" dans la présente description désigne le sulfure de fer dans la roche, qui peut être transformé par chauffage en un produit soluble dans les acides à partir d'un produit insoluble dans les acides. Le traitement thermique s'effectue entre 380°C et 600°C, par exemple de 380-480°C, en particulier de 400-450°C ou de 450-550°C et habituellement à une température au dessous de la température de transition de phase dans cette roche pour la transformation du sulfure de fer insoluble en un sulfure de fer soluble dans les acides. Les autres conditions de chauffage sont généralement celles décrites plus haut et le procédé est de préférence réalisé en continu.

Le procédé visant à éviter la production de sulfure d'hydrogène peut s'appliquer à n'importe quelle roche phosphatée, telle que celles décrites plus haut mais en particulier à celles contenant du sulfure de fer thermolabile et insoluble dans les acides, par exemple en une quantité d'au moins 100 ppm (de préférence d'au moins 500 ppm) de sulfure (exprimés en poids de S), par exemple 100 à 20.000, 500 à 10.000, telle que 2.000 à 5.000 ppm, ou au moins 200 ppm de sulfure métallique (exprimés en poids de FeS₂), par exemple 200 à 40.000, de préférence 1.000 à 10.000 ppm. La teneur en sulfure thermolabile et insoluble dans les acides de la roche non chauffée est obtenue à partir du taux maximal de sulfure soluble dans l'acide chlorhydrique trouvé dans des roches chauffées à une température quelconque comprise entre 100 et 1.000°C Ces roches sont par exemple celles de Zin, de Youssoufia, du Sénégal, d'Islande, de l'île Christmas et en particulier de Floride, la température préférée pour le traitement thermique étant de 450 à 550°C pour ces dernières ; les roches du Tennessee, de Caroline du Nord, d'Idaho et des autres Etats de l'Ouest des Etats-Unis peuvent être traitées de la même manière.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne une roche phosphatée chauffée comprenant des particules de carbone et du sulfure de fer thermolabile insoluble dans les acides dont au moins 70 %, par exemple au moins 80 %, de préférence 80 à 98 % ou au moins 90 %, sont insolubles dans les acides et le reste est le cas échéant soluble dans les acides. La roche contient de préférence au moins 500 ppm, par exemple 500 à 5.000 ppm, dudit sulfure de fer thermolabile insoluble dans les acides (exprimés en S).

La roche traitée thermiquement et comprenant des particules de carbone (contenant ou non des sulfures de fer) peut être mise à réagir avec au moins l'un des acides sulfurique ou phosphorique pour former du phosphate de calcium utile comme engrais. La réaction avec l'acide phosphorique donne un engrais de superphosphate triple,

alors que la réaction avec l'acide sulfurique donne un engrais de superphosphate comprenant du phosphate de calcium diacide et du sulfate de calcium. De préférence, la quantité d'acide et d'eau moins 80 % par exemple de 80 à 120 % de la quantité nécessaire pour réagir 5 avec le calcium dans la roche pour former du phosphate de calcium diacide lorsque l'acide est de l'acide phosphorique ou de la quantité nécessaire pour former le mélange de phosphate de calcium diacide et de sulfate de calcium (et pratiquement pas d'acide phosphorique libre) lorsque l'acide est de l'acide sulfurique. De préférence, 10 la roche a été chauffée à une température comprise entre 460 et 540°C et n'est pas du Maroc ou d'Utah, à moins que le traitement thermique ait eu lieu à une température de 380-440°C, ou entre 560 et 600°C, ou à moins que la roche soit mis à réagir avec de l'acide sulfurique ou un mélange de cet acide avec de 15 l'acide phosphorique, ou à moins que la roche ait été chauffée au cours d'une opération en continu.

Selon un mode de mise en oeuvre, on fait réagir la roche comprenant des particules de carbone avec de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique mais pas avec un mélange de ces deux acides. 20 L'engrais de phosphate de calcium peut être mélangé avec du nitrate ou du phosphate d'ammonium en solution ou sous une forme solide et éventuellement avec du chlorure de potassium pour former des engrais composés après mélange et granulation.

On peut aussi faire réagir la roche traitée thermiquement avec 25 un acide minéral, tel que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou les acides sulfuriques pour former un mélange de leurs sels de calcium d'acide phosphorique et de particules de carbone et séparer la fraction solide comprenant les particules de carbone dudit mélange. De préférence, la roche est chauffée entre 380 et 590°C, en particulier lorsque l'acide est seulement de l'acide chlorhydrique 30 et que la roche n'est de préférence pas de Floride ou du Maroc à moins que le traitement thermique ait eu lieu entre 380 et 590°C

ou à moins que le traitement thermique fasse partie d'un procédé en continu. De préférence, on fait réagir la roche avec une quantité d'acide équivalente à au moins 90 % de la teneur en calcium de la roche de manière à transformer les teneurs en phosphate de la 5 roche en acide phosphorique. Bien que l'acide chlorhydrique puisse être utilisé comme acide d'attaque, on utilise de préférence un acide, tel que l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, car alors la fraction solide séparée contient aussi respectivement du nitrate ou du sulfate de calcium, ce qui réduit alors la teneur en calcium du 10 liquide laissé après la séparation.

Au cours de la transformation de la roche traitée par voie thermique en de l'acide de voie humide, que cette roche contienne une quantité importante de sulfures de fer ou non, la roche est traitée par de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique pour 15 produire un mélange réactionnel contenant une fraction liquide et une fraction solide, dans laquelle fraction solide la proportion principale est constituée par du sulfate de calcium et la proportion mineure par des particules de carbone (et éventuellement du sulfure de fer) et habituellement un peu de roche non attaquée. La 20 quantité d'acide sulfurique est habituellement telle qu'elle transforme au moins 90 %, par exemple au moins 95 %, de la teneur en phosphate de la roche en de l'acide phosphorique de voie humide ou est équivalente à au moins 90 % de la teneur en oxyde de calcium de la roche, de préférence 95 à 105 %. La réaction de la roche traitée 25 avec le mélange d'acides phosphorique et sulfurique peut s'effectuer à basse température et à une faible concentration d'acide sulfurique pour former du gypse, ou des températures élevées, par exemple au-dessus de 90°C et avec une concentration élevée d'acide sulfurique pour former du sulfate de calcium semi-hydraté ou anhydrite. La 30 roche est mélangée de façon appropriée avec de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique faible de recyclage et une suspension recyclée de sulfate de calcium dans de l'acide phosphorique de voie

humide pour former la suspension de sulfate de calcium, dont une partie est recyclée et le reste est séparé, par exemple par filtration, et le gâteau de filtration de sulfate de calcium (avec des particules de carbone et éventuellement du sulfure de fer) est lavé à l'eau
5 en donnant un filtrat d'acide phosphorique faible, qui est recyclé vers l'étage d'attaque de la roche. L'acide de voie humide, brut obtenu après traitement avec un acide minéral et séparation des matières solides, peut être utilisé tel quel, en particulier lorsque le sulfate de calcium a été séparé, ou peut ultérieurement être
10 traité, souvent après concentration jusqu'à par exemple 40 à 60 % de P_2O_5 dans le cas d'une attaque avec un mélange acide sulfurique/acide phosphorique.

L'acide phosphorique de voie humide brut obtenu après traitement de la roche traitée thermiquement avec un acide minéral et séparation de la fraction solide, avec ou sans concentration, peut être traité avec un solvant organique non miscible à l'eau pour former une phase organique et une phase aqueuse avec de l'acide récupéré d'au moins l'une de ces phases. Le procédé de traitement thermique selon l'invention diminue la production d'émulsions à ce stade et augmente le taux de séparation des phases par rapport à celui obtenu lorsque le traitement thermique n'a pas lieu. De préférence, sauf si la roche a été traitée en continu comme décrit ci-dessus, la roche a été chauffée à 380-590°C lorsque l'acide est seulement de l'acide chlorhydrique et ladite phase organique contient de
25 l'acide phosphorique dissous. Le solvant peut être un solvant dans lequel l'acide phosphorique n'est pratiquement pas soluble ou qui n'est pas capable d'extraire l'acide phosphorique de l'acide phosphorique aqueux d'une concentration donnée de manière que le solvant extrait les impuretés laissant la majeure partie de l'acide
30 phosphorique dans la phase aqueuse. Les impuretés peuvent être de simples contaminants à éliminer, par exemple le fer ou peuvent être en eux-mêmes des composés de valeur, tels que l'uranium. Des exem-

- ples de solvants pour éliminer le fer de l'acide habituellement sans concentration à partir de l'acide phosphorique dilué, sont les amines, les alcools, les éthers, les esters et les cétones à longue chaîne. Des exemples de solvants pour éliminer l'uranium de l'acide,
- 5 habituellement sans concentration, sont les oxydes de trialkyl-phosphine, par exemple l'oxyde de trioctyl-phosphine, les dialkyl-phosphates, par exemple le di (2 éthylhexyl) - phosphate ou en particulier des mélanges de ces composés ou en variante des monoalkyl-pyrophosphates, tels que le monoactyl-pyrophosphate, et/ ou des dialkylpyrophosphates ou en variante des mono (alkyl-phényl) phosphates et/ ou des di (alkyl-phényl) phosphates, en particulier les mélanges de ces composés, tels que les sels des acides mono- et di(octyl-phényl) phosphoriques. Dans chaque cas le groupe alkyle contient 6 à 12 atomes de carbone.
- 15 Lorsqu'on utilise de l'oxyde de phosphine et/ou un diester à titre d'agent d'extraction, il est nécessaire d'oxyder l'uranium jusqu'à la valence 6 et en conséquence le fer présent dans l'acide est inévitablement aussi oxydé. La mise en oeuvre du procédé de traitement thermique selon l'invention réduit souvent la teneur en fer
- 20 de l'acide par rapport à celle obtenue à partir de roche calcinée à température élevée et par conséquent on a besoin de moins d'oxydant pour oxyder l'uranium. Un produit contenant de l'uranium peut être récupéré de la phase organique, par exemple par ré-extraction dans l'acide aqueux et transformation éventuelle en oxyde d'uranium.
- 25 Le solvant organique non miscible à l'eau peut être un solvant qui extrait préférentiellement l'acide phosphorique, laissant la majorité des impuretés dans la phase de raffinat aqueuse, qui est extraite de la phase organique contenant l'acide phosphorique purifié, et l'acide phosphorique est récupéré de la phase organique sous la forme d'acide phosphorique ou/^{un} de ses sels, par exemple par contact
- 30 avec de l'eau ou une phase aqueuse et éventuellement chauffage.
- Des exemples de solvants appropriés sont les alcools, les éthers,

les esters organiques et les cétones, parmi lesquels on préfère ceux qui ont 4 à 9 atomes de carbone, par exemple le butanol, les alcools amyliques, l'éther isopropylique et la méthyl-isobutyl-cétone. D'autres esters, tels que les phosphates de trialkyle, par exemple le phosphate de tributyle peuvent également être utilisés.

Ce procédé d'extraction par solvant est hautement souhaitable lorsque l'acide minéral d'attaque est l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, parce qu'il sépare l'acide phosphorique des sels de calcium du mélange réactionnel brut. Les phosphates contenus dans l'extrait peuvent être obtenus par évaporation ou de préférence par contact de l'extrait avec de l'eau et/ou une base. Les solvants à teneur élevée en carbone sont habituellement utilisés avec les acides après concentration jusqu'à par exemple 50 à 60 % en P_2O_5 .

L'acide de voie humide, obtenu après séparation de la fraction solide, comprenant des particules de carbone, et en particulier lorsqu'il comprend du nitrate ou du sulfate de calcium, peut aussi être traité, avec ou sans concentration ultérieure jusqu'à par exemple 40 à 60 % de P_2O_5 avec au moins un composé azoté, y compris l'ammoniaque, pour former au moins un phosphate d'ammonium par exemple un mono- et/ou un di-phosphate d'ammonium qui convient comme engrais. Souvent l'ammoniaque est mélangé avec du nitrate d'ammonium ou de l'acide nitrique est ajouté en premier ou était l'acide d'attaque, et le fait d'utiliser la roche traitée par voie thermique selon l'invention permet d'utiliser moins de nitrate que si l'on met en oeuvre une roche non traitée, car une telle roche non traitée et par conséquent l'acide qui en provient contiennent des composés organiques qui réagissent avec le nitrate.

L'acide de voie humide obtenu après séparation de la fraction solide comprend des particules de carbone et, en particulier lorsque cette fraction comprend aussi du sulfate de calcium, peut aussi être traité avec un alcali pour former au moins un phosphate

qui est séparé de tous solides, tels que les hydroxydes et phosphates de métaux lourds également formés. L'alcali peut être un hydroxyde, un carbonate ou un bicarbonate de sodium ou de potassium. La réaction de la base et de l'acide peut être effectuée jusqu'à un rapport atomique métal /P de 1:1 ; 2:1 ou 3:1 ou de préférence 1,67: 1, ce dernier étant approprié pour un traitement thermique ultérieur pour former des tripolyphosphates de métaux alcalins. Le procédé de traitement thermique de la roche permet de réduire et peut éliminer la quantité d'oxydant nécessaire pour décolorer la liqueur d'acide ou de phosphate et par conséquent le tripolyphosphate.

En particulier, lorsque l'acide d'attaque est de l'acide chlorhydrique, mais aussi dans le cas de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique ; l'acide de voie humide après séparation de la fraction solide peut être traité séquentiellement avec une portion ou plus d'une, par exemple 2 à 4 portions d'une base de métal alcalino-terreux, par exemple l'hydroxyde ou le carbonate de calcium ou de magnésium, pour précipiter un nombre de fractions de métaux alcalino-terreux (par exemple le calcium) de phosphate acide, appropriés comme aliments pour bétail, qui peuvent être séparées de la liqueur mère qui contient du chlorure de calcium ou du nitrate de calcium ou de l'eau selon l'acide d'attaque.

L'invention va maintenant être illustrée par les exemples suivants non limitatifs.

Exemples 1 à 3 et exemples comparatifs A à D.

Une roche phosphatée de Zin (Israël) avait la composition suivante : 32,0 % de P_2O_5 ; 6,0 % de CO_2 ; 2,0 % de SO_3 ; 1,5 % de SiO_2 ; 4,0 % de F ; 51 % de Ca (sous forme de CaO) ; 0,2 % de Mg ; 0,3 % d'Al (sous forme de Al_2O_3) ; 0,2 % de Fe (sous forme de Fe_2O_3) ; 0,9 % de Na (sous forme de Na_2O) ; 0,2 % de matières organiques oxydables (exprimées en C).

La répartition granulométrique était de 6,5 % au-dessus de 0,5 mm ; 27,3 % entre 0,25 et 0,5 mm ; 38,9 % entre 0,15 et 0,25 mm et 27,3 % au dessous de 0,15 mm.

Une couche de la roche ci-dessus a été chauffée dans un four pendant une heure en présence d'air à la température indiquée ci-après. La roche traitée a été examinée après refroidissement. Les roches traitées à 400-700°C étaient foncées et montraient la présence de particules de carbone.

En vue de l'évaluation de l'effet du chauffage pour l'élimination des matières organiques de la roche, celle-ci (soumise à un traitement thermique ou autre) (100 g) a été ajoutée graduellement dans un mélange d'acide chlorhydrique concentré (35 %, 205 g) et d'eau (75 g). La température du mélange s'élevait à 40-45°C et le mélange a été ensuite chauffé pendant 1 heure au point d'ébullition.

Le degré de moussage obtenu lors de la réaction de la roche et de l'acide a été noté. Le mélange réactionnel a été filtré à chaud en vue de l'élimination des particules de carbone de la roche n'ayant pas réagi et des sels de calcium, puis refroidi jusqu'à la température ambiante et refiltré en donnant un acide phosphorique brut. La couleur de l'acide brut a été notée et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

Tableau 1.

	Exemple	:Temp.	:Couleur de	:Couleur de l'acide:	Degré de
		:chauffage:	la roche	:	:moussage
25		: °C	:	:	:
	A	:	:	:	:
	(comparatif)	:	Néant	sableux	rouge-brun profond:important
	B	:	:	:	:
30	(comparatif)	:	200	:	" " " "
	1	:	400	noir pâle	:jaune intense
	2	:	450	noir moyen	:jaune moyen
	3	:	500	noir	:vert pâle
	C	:	:	:	:
35	(comparatif)	:	700	gris	" "
	D	:	:	:	:
	(comparatif)	:	900	vert	" "

Exemples 4 à 8 et exemple comparatif D.

De la même façon que dans les exemples 1 à 3, de la roche phosphatée de Zin (Israël) ayant la même composition et la même granulométrie que ci-dessus a été chauffée à diverses températures et pendant des durées variables. On a fait réagir la roche traitée avec de l'acide chlorhydrique comme ci-dessus et, au cours d'expériences séparées, avec un mélange d'acides sulfurique/phosphorique ; la couleur du liquide a été notée et on a déterminé la teneur en matières organiques et en P_2O_5 du liquide. L'acide sulfurique/phosphorique était un mélange de 200 g d'acide phosphorique thermique à 20 % de P_2O_5 et de suffisamment d'acide sulfurique à 56 % pour se combiner à 98 % de la teneur en calcium de la roche phosphatée utilisée, la quantité étant telle que la roche contenait 40 g de P_2O_5 . La quantité de roche spécifiée a été mélangée sous agitation avec 200 g d'acide phosphorique à 60°C. Après arrêt de la formation de mousse, on a ajouté l'acide sulfurique et le mélange a été agité pendant 2 heures à 70°C pour donner une suspension de gypse dans de l'acide phosphorique. La suspension a été filtrée à chaud et le gâteau de filtration a été lavé trois fois avec 50 cc d'eau du robinet froide. Tous les filtrats ont été réunis en donnant le produit acide qui a été analysé quant à sa teneur en P_2O_5 , en carbone total et en carbone oxydable. La roche a également été analysée pour sa teneur en F avant et après chauffage. Les résultats étaient les suivants. (Voir tableau 2). La roche de Zin avant traitement thermique contenait 250 ppm (exprimées en S) de sulfure de fer insoluble dans les acides.

Exemples 9 à 18. Exemples comparatifs E à J.

Comme dans les exemples 4 à 8, il a été adopté les mêmes techniques de chauffage de la roche phosphatée et de réaction de la roche avec de l'acide chlorhydrique ou des mélanges d'acide sulfurique/phosphorique mais avec des roches autres que celles de Zin.

Les détails sur les roches et les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux 3 à 5 ci-dessous. Sauf indication contraire, le traitement thermique était de 1 heure dans chaque cas. Lors de la digestion de la roche du Maroc non chauffée avec le mélange H_2SO_4 /
 5 H_3PO_4 , le liquide (après filtration) contenait 27,8 % de P_2O_5 , 100 à 200 ppm de carbone total et 15 à 20 ppm de carbone oxydable.

Exemples 17 à 19.

La roche de Zin, telle que définie dans l'exemple 4, a été soumise à un traitement thermique en continu dans un calcinateur
 10 rotatif incliné, dans lequel la roche se déplaçait lentement vers le bas contre un courant d'air/gaz brûlés. Le temps de séjour était de 20 à 30 minutes. Les températures du gaz d'entrée, des matières solides au point de sortie du calcinateur et des effluents gazeux ont été mesurées. La roche traitée par voie thermique a été collectée et traitée avec le mélange d'acides sulfurique/phosphorique comme dans l'exemple 4 ; les matières insolubles (comprenant du gypse et des particules de carbone) ont été filtrées et la couleur du produit acide a été notée. Les résultats étaient les suivants.

Températures °C						
20	Solides à :	Gaz :	Effluent :	Couleur du produit		
	Exemple : la sortie :	d'entrée :	gazeux :	acidé		
	:	:	:	:		
17	:	430	:	800	:	- : jaune orangé
18	:	510	:	880	:	210 : vert très pâle
25	19	:	520	:	890	:
		:	:	:	200	: vert très pâle
		:	:	:		

TABLEAU 2.

Exemple	Traitement thermique sur la roche			Acidification avec HCl; Acidification avec H_2SO_4/H_3PO_4		
	% de F dans la roche	Durée(min)	roche	Degré de l'acide produit	Couleur de l'acide	moussage
E						
4	Non calciné	-	3,8	rouge-brun	important	brun rougeâtre
5	400	15	-	intense	-	brun rougeâtre léger
6	400	60	3,8	jaune	léger	jaune
7	500	15	-	-	-	jaune pâle
8	"	30	3,9	vert-jaune	faible	-
	"	60	3,8	vert pâle	faible	vert très pâle

Le liquide filtré provenant des acidifications H_3PO_4/H_2SO_4 dans l'exemple comparatif E et dans l'exemple 8 a été analysé quant à sa teneur en P_2O_5 , en carbone total et en carbone oxydable. Les résultats étaient les suivants : % de P_2O_5 - exemple E : 27,9 % exemple 8 : 29,9 %

ppm de carbone total - exemple E : 1280

exemple 8 : 370

ppm de carbone oxydable - exemple E : 650
exemple 8 : néant.

TABLEAU 3.Analyses des roches phosphatées.

Source de la roche	:	Maroc	:	Jordanie	:	Floride
	:	(Khourigba)	:		:	
5 % P ₂ O ₅	:	31,5	:	33,9	:	31,3
% CaO	:	51,2	:	52,8	:	45,1
% Na ₂ O	:	0,7	:	0,57	:	0,6
% MgO	:	0,8	:	0,29	:	0,75
% Al ₂ O ₃	:	0,40	:	0,28	:	1,8
10 % Fe ₂ O ₃	:	0,21	:	0,09	:	2,4
% SiO ₂	:	2,4	:	2,37	:	5,9
% SO ₃	:	2,1	:	1,37	:	3,3
% CO ₂	:	6,4	:	4,46	:	3,6
% F	:	4,0	:	3,88	:	3,8
15 % Cl	:	0,03	:	0,06	:	0,005
% de matières organiques :		:		:		
sous forme de C	:	0,18	:	0,30	:	1,56
% de perte de poids après :		:		:		
chauffage à 105°C	:	1,1	:	1,2	:	0,8
20	:	:	:	:		

Analyse granulométrique, % en poids

Granulométrie	:	Maroc	:	Jordanie	:	Floride
25 Supérieure à 1,2 mm	:	63	:	-	:	-
0,5 mm - 1,2 mm	:	10	:	38	:	35
0,25 - 0,5 mm	:	7	:	24	:	39
0,15 - 0,25 mm	:	15	:	27	:	23
30 Inférieure à 0,15 mm	:	5	:	11	:	3
	:		:		:	

TABLEAU 4.

Acidification par de l'acide chlorhydrique d'une roche donnée

Traitement thermique	Exemple	Maroc	Maroc	Exemple	Jordanie	Jordanie
temp. °C		Couleur de l'acide	Degré de moussage		Couleur de l'acide	Degré de moussage
Non traitée	E	: jaune intense: important	:	G	: jaune pâle	:
400	9	: jaune intense:moyen	:	11	:	—
500	10	: jaune	:modéré	14	: jaune pâle :avec une :nuance verte:	faible
900	F	: jaune	:négligeable	:	:	:
	:	:	:	:	:	:

Des degrés de mousage identiques ont été obtenus lorsque les roches ont été traitées avec le mélange d'acides phosphorique/sulfurique comme dans l'exemple 4.

TABLEAU 5.Résultats sur roches de Floride

Exemple	Traitement thermique			Acidification par HCl		Acidification par H_2SO_4/H_3PO_4	
	Temp. °C	Temps	Couleur de l'acide	Degré de moussgage	Couleur de l'acide	Degré de moussgage	
H non calcinée			foncé-brun-rougeâtre	important	-	-	
13	400	1 H	-	-	brun-jaune léger	faible	
14	500	1 H	orangé-brun	moyen	brun-jaune très pâle	faible	
15	500	2 H	jaune pâle	faible	-	-	
16	600	1 H	jaune vert	faible	-	-	
J	900	1 H	orangé-jaune	néant	vert très pâle presque incolore	faible	

Exemples 20 à 22 et exemples comparatifs K à N.

De la roche de Floride ayant la composition indiquée ci-dessus a été chauffée pendant 1 heure à diverses températures et la roche traitée a été ensuite mise à réagir avec le mélange d'acides sulfurique/phosphorique comme dans l'exemple 4. Un solide comprenant du sulfate de calcium, des particules de carbone et du sulfure de fer a été séparé du mélange réactionnel en laissant un produit acide. La roche traitée a été traitée avec de l'acide chlorhydrique à 14 % en poids et analysée pour sa teneur en fer soluble et en sulfure.

Les résultats étaient les suivants.

15	Exemple	Analyse de la roche		
		Température	Sulfure, ppm	% de fer soluble
		: °C	:	:
	exemple comparatif K	: sans traitement thermique	70 : 110	: 0,57 : 0,73
20	20	: 400		
	21	: 500		
	22	: 600		
	exemple comparatif L	: 650	2180	: 1,12
25	exemple comparatif M	: 750	3360	: 1,35
	exemple comparatif N	: 900	110	: 1,36

Exemple 23 et exemple comparatif P

Les acides de l'exemple 8 (obtenu par traitement thermique de la roche à 500°C pendant 1 heure) et de l'exemple comparatif E (provenant d'une roche non calcinée) ont été mélangés séparément
5 à 35°C, dans un rapport pondéral de 3 : 2, avec des solutions séparées d'acide di (2 -éthyl-hexyl) phosphorique 0,5 M et d'oxyde de trioctylphosphine 0,15 M dans de l'éther de pétrole ayant un point d'ébullition entre 100 et 120°C et on a laissé les phases se séparer. Les phases se sont séparées immédiatement avec l'acide
10 de l'exemple 8 en une phase acide aqueuse et une phase organique, qui a été séparée et son contenu en uranium a été récupéré par traitement avec de l'acide phosphorique aqueux contenant des ions ferreux (exemple 23).

Avec l'acide de l'exemple comparatif E, le mélange de l'acide
15 avec les solutions d'éther de pétrole a donné une émulsion qui est devenue claire au bout de 5 minutes en donnant des phases aqueuse et organique (exemple comparatif P).

Exemples 24 à 26

Une roche répondant aux analyses de l'exemple 38 ci-après a
20 été traitée thermiquement pendant 1 heure à 500°C selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1. Des acides phosphoriques de voie humide ont été préparés à partir de cette roche et également à partir de la roche non-traitée thermiquement, par réaction avec un mélange d'acides sulfurique et phosphorique (tel que décrit
25 dans l'exemple 4) et séparation d'une fraction solide comprenant du gypse, des particules de carbone et de la roche non-attaquée. Des acides de voie humide ont été également préparés à partir de roches correspondant aux analyses rapportées dans l'exemple 1 et dans l'exemple 27 ci-après. Des acides de voie humide préparés
30 les exemples 42 à 44 ci-après, à partir de roches traitées thermiquement, ont été également utilisés. Chaque acide a été concentré et oxydé par ébullition avec barbotage d'air pour réduire la

teneur en Fe II. Chacun des 6 acides, qui contenait une quantité de P_2O_5 de l'ordre de 24 à 29 %, a été mélangé en agitant, à une température de 35°C dans un rapport volumique 1:1, avec une solution d'acide di-(2-éthyl-hexyl) phosphorique 0,5 M et d'oxyde de 5 trioctyl-phosphine 0,15 M dans de l'éther de pétrole (point d'ébulition 100-120°C). Après avoir agité pendant 5 minutes, les mélanges étaient laissés au repos. En 40 secondes, chaque mélange provenant des acides de voie humide obtenus à partir des roches traitées thermiquement s'est séparé en une phase organique comprenant de 10 l'uranium et une phase aqueuse acide. Pour chacun des mélanges obtenus à partir d'acides, provenant de la roche non-traitée thermiquement, on a observé une quantité importante de débris solides interfaciaux et une émulsion interfaciale qui a nécessité 10 à 30 minutes avant de scinder en une phase organique comprenant de l'ura 15 nium et une phase aqueuse acide. Dans chaque cas, les deux phases ont été séparées et l'uranium receuilli à partir de la phase organique par extraction avec de l'acide phosphorique aqueux contenant du fer ferreux.

Exemples 27 à 38 et exemples comparatifs Q à U

20 Dans ces exemples, on a utilisé les roches suivantes dont les analyses sont rapportées ci-après. La roche II de Floride provenait d'une mine différente de celle de la roche de Floride utilisée dans les exemples 13 à 16.

	<u>Roche II de Floride</u>	<u>Roche noire de Youssoufia</u>	<u>Roche blanche de Youssoufia</u>	<u>Sénégal</u>
--	----------------------------	----------------------------------	------------------------------------	----------------

(150°C $\frac{1}{2}$ hr.)

5	% P ₂ O ₅	30,9	29,9	31,0	35,8
	% CaO	46,0	49,8	51,0	50,1
	% SO ₃	1,4	2,0	1,2	0,33
	% CO ₂	4,3	6,7	6,1	1,7
	% SiO ₂		3,4		4,1
10	% F	3,7	3,9	4,1	3,9
	% Cl	0,001		0,024	ppm < 100
	% Na ₂ O	0,7	0,63	0,85	0,18
	% MgO	0,7	0,61	0,29	500 ppm
	% Al ₂ O ₃	0,9	0,32	0,17	0,53
15	% K ₂ O	0,2		0,028	40,1
	% Fe ₂ O ₃ *	1,1	0,15	0,13	1,1
	matière organique				
	Carbon % C	0,5	1,3	0,15	1,08
20					

Dans chacun des exemples ci-après, la roche a été chauffée comme suit. La roche sous forme d'une couche dans un plateau de silice a été chauffée dans un four à mouffle avec aération vers l'atmosphère, maintenu à une température fixe pendant 1 heure. La 25 roche traitée a été mise ensuite à réagir avec le mélange d'acides sulfurique et phosphorique de l'exemple 4 et séparément avec 14 % (poids/poids) d'acide chlorhydrique tel que décrit dans les exemples 20 à 22 et également avec de l'acide phosphorique à 70 % avec séparation des solides insolubles comprenant des particules de carbone.

Roche II de Floride

Exemple	Température °C	Sulfure instable dans les acides ppm	Fer soluble dans les acides % Fe	couleur de l'acide après traitement de la roche par HCl
Q	non traitée	8	0,67	brun foncé
27	500	230	0,95	vert citron
28	600	1030	1,10	vert citron
R	750	3280	1,31	vert citron
<u>Roche noire de Youssoufia</u>				
S	non traitée	-	-	brun foncé
29	400	260	0,11	vert citron
30	500	220	0,11	vert citron
31	600	120	0,11	vert citron
32	580	-	-	vert citron
<u>Roche blanche de Youssoufia</u>				
T	non traitée	-	0,11	vert bleu
33	400	160	0,12	vert citron
34	450	-	-	vert citron
35	500	220	0,11	vert citron
36	550	215	-	vert citron
37	600	220	0,12	vert citron
<u>Roche du Sénégal</u>				
U	non traitée	-	-	brun
38	500	-	-	vert citron

Exemples 39 à 41

Dans ces exemples, la roche de Floride utilisée dans les exemples 13 à 16 a été utilisée dans l'exemple 39, alors que pour l'exemple 40 on a utilisé la roche II de Floride des exemples 27 et 28
5 et pour l'exemple 41, la roche du Maroc des exemples 9 et 10.

Pour l'exemple 39, la roche de Floride des exemples 13 à 16 a été traitée thermiquement à l'air, dans un four, pendant 1 heure à une température de 550°C en donnant une roche grise contenant des particules de carbone. La roche a été alors traitée par le mélange 10 d'acides sulfurique et phosphorique de l'exemple 4 et une fraction solide comprenant du gypse et des particules de carbone / a été séparée en laissant un acide de voie humide qui avait une couleur vert pâle, par rapport à la couleur brun foncé correspondant à la roche non-traitée thermiquement.

Pour l'exemple 40, la roche II de Floride des exemples 27 et 15 28 a été traitée thermiquement en continu, selon le procédé décrit dans les exemples 17 et 19, avec une température du solide à la sortie de 500°C et des températures des gaz à l'entrée et à la sortie de 790°C et 180°C respectivement, avec un temps de rétention moyen de 20 à 30 minutes. La roche chauffée a été traitée par le mélange 20 d'acides sulfurique et phosphorique de l'exemple 4 et des matières insolubles comprenant du gypse et des particules de carbone ont été séparées du mélange réactionnel en laissant un acide phosphorique de voie humide de couleur vert pâle, par rapport à la couleur brun foncé correspondant à la roche non traitée thermiquement.
25

Pour l'exemple 41, la roche du Maroc a été traitée thermiquement en continu selon le procédé décrit dans les exemples 17 à 19, avec une température de sortie du solide de 390°C et des températures d'entrée et de sortie des gaz de 760°C et 130°C respectivement, 30 avec un temps de rétention moyen de 20 à 30 minutes. La roche traitée thermiquement comprenant des particules de carbone a été

traitée par le mélange d'acides sulfurique et phosphorique de l'exemple 4 et l'acide de voie humide a été séparé des matières insolubles. L'acide avait une couleur jaune moyen par rapport à la couleur jaune foncé de l'acide provenant de la roche non traitée thermiquement.

5

Exemple 42

La roche phosphatée, ayant la composition indiquée dans l'exemple 1, a été traitée thermiquement en continu selon le procédé décrit dans l'exemple 19 et la roche traitée thermiquement a été transformée en continu avec un mélange d'acides sulfurique et phosphorique en présence d'une bouillie de gypse, en un acide phosphorique de voie humide avec séparation d'une fraction solide comprenant du gypse, des particules de carbone et de la roche non-attaquée. La réaction a été conduite dans un réacteur avec agitation en une seule opération selon un procédé classique et en utilisant une quantité d'acide sulfurique équivalente à 102 % de la teneur en calcium de la roche. L'acide phosphorique produit contenait de 28 à 30 % de P_2O_5 et aucune trace de carbone oxydable. L'attaque dans la cuve n'a nécessité aucune addition d'agent antimousse ; par comparaison, on indiquera que l'addition de 0,6 % d'acide oléique (par rapport au poids de P_2O_5 dans la roche) a été nécessaire dans le cas d'une roche non-traitée thermiquement. La vitesse de filtration était également bien plus rapide que dans le cas d'une roche non-traitée thermiquement.

25

Exemples 43 et 44

De la même façon que dans l'exemple 42, la roche II de fluoride traitée thermiquement à 500°C en continu selon l'exemple 40 et la roche du Maroc (Khouribga) traitée thermiquement en continu selon l'exemple 41 ont été transformées en continu en un acide de voie humide. Les acides phosphoriques produits contenaient de 28 à 30 % de P_2O_5 et aucune trace de carbone oxydable. Aucune addition d'agent antimousse n'était nécessaire dans la cuve de

traitement, contrairement à l'addition de 1,0 % ou de 0,6 % respectivement d'acide oléique (par rapport au poids de P_2O_5 dans la roche) dans le cas d'une roche non-traitée thermiquement. Les vitesses de filtration de la suspension de gypse étaient également beaucoup plus rapides que dans le cas d'une roche non-traitée thermiquement.

Exemple 45

L'acide phosphorique de voie humide obtenu dans l'exemple 42 a été purifié par extraction par solvant. Il a été ensuite concentré en un acide à 54,7 % de P_2O_5 , 1,51 % de SO_3 , 0,32 % de Fe, 0,24 % de Mg et 0,07 % de Al, avec moins de 50 ppm de carbone oxydable. Cet acide a été purifié dans un système d'extraction à contre-courant à deux étages avec de la méthyl-isobutyl-cétone, afin d'obtenir un extrait et un raffinat aqueux, puis l'extrait a été lavé dans un système de lavage à contre-courant à 4 étages en utilisant l'acide purifié produit comme liqueur de lavage pour obtenir un extrait purifié et une liqueur de lavage aqueuse usée qui a été recyclée vers l'extraction et l'étape de libération ou séparation à contre-courant à 2 étages avec de l'eau pour obtenir une couche de solvant pratiquement exempte d'acide, recyclée vers l'extraction et un acide purifié contenant 41,2 % de P_2O_5 , 0,50 % de SO_3 , 40 ppm de Fe, 6 ppm de Mg, 1 ppm de Al et 0,4 ppm de As, qui avait une couleur jaune pâle. Le procédé de purification utilisé était celui décrit dans le brevet US 3 914 382 avec une coupure de 65:35 de P_2O_5 entre le P_2O_5 dans l'acide produit et dans le raffinat. La couleur de l'acide purifié pouvait être améliorée si nécessaire par traitement avec 1 % de charbon actif, par rapport aux 5 % de charbon actif nécessaires pour un procédé correspondant mettant en oeuvre une roche non-traitée thermiquement. On n'a observé aucun problème de séparation de phase, par exemple formation d'émulsions très stables à l'interface solvant/eau, alors que des problèmes de ce genre ont été observés lors du procédé mettant en oeuvre une roche non-traitée thermiquement.

Exemples 46 à 48

Les acides phosphoriques de voie humide préparés dans les exemples 42 et 44 ont été chacun transformés en phosphates de sodium, puis en tripolyphosphates de sodium. Chaque acide a 5 été traité afin de réduire ses teneurs en impuretés de sulfate et de fluor et mis à réagir avec le carbonate de sodium dans un rapport Na:P de 5:3, avec filtration des matières solides précipitées pour fournir une solution aqueuse de phosphates acides de sodium mixtes avec un rapport Na:P de 5:3, qui a été séchée et 10 calcinée pendant 1 heure pour donner le tripolyphosphate de sodium.

Le sel de l'acide provenant de l'exemple 42 était blanc, moins coloré que le sel obtenu à partir des roches non-traitées thermiquement. La couleur peut être améliorée par traitement des liqueurs ayant un rapport Na:P de 5:3 avec jusqu'à 0,5 % de charbon actif, 15 comparé avec l'utilisation de 5 % ou plus de charbon actif pour le produit obtenu à partir de la roche non-traitée thermiquement correspondante. Les sels des acides provenant des exemples 43 et 44 étaient blancs.

Exemples 49 à 51

20 Les roches préparées selon le mode opératoire décrit dans les exemples 19, 40 et 41 ont été mises à réagir avec de l'acide chlorhydrique à 17 % afin de former des mélanges réactionnels comprenant du chlorure de calcium, des particules de carbone, de l'acide phosphorique, de l'acide chlorhydrique résiduel et de la roche non- 25 attaquée. Chaque mélange réactionnel a été défluoré par traitement avec une portion d'une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium (équivalente à la teneur en F et une partie de l'acide), et ensuite par séparation des solides et addition d'une grande quantité de la suspension d'hydroxyde de calcium (équivalente à la majeure 30 partie de la teneur en acide pour obtenir le phosphate acide dicalcique), avec séparation du phosphate acide dicalcique solide, approprié pour l'alimentation des animaux. Finalement, le reste de

l'acide a été mis à réagir avec une portion finale de la suspension d'hydroxyde de calcium pour obtenir une fraction finale de phosphate acide dicalcique qu'on a séparée de la liqueur mère comprenant le chlorure de calcium. Les quantités de la suspension d'hydroxyde de calcium ajoutées dans les trois étapes étaient respectivement de 20, 70 et 10 % de la quantité totale.

Exemples 52 à 54

Chaque mélange réactionnel comprenant du chlorure de calcium, des particules de carbone, de l'acide phosphorique, de l'acide chlorhydrique résiduel, de la roche inattaquée, tel qu'obtenu dans les exemples 49 à 51, a été filtré pour séparer une fraction solide comprenant la roche et les particules de carbone, de façon à obtenir finalement une liqueur acide. 5 parties en volume de cette liqueur ont été extraites avec 10 parties en volume d'un mélange de 8 parties en volume d'alcool amylique et de 2 parties d'acide chlorhydrique à 35 % pour fournir une phase organique comprenant de l'acide phosphorique purifié et de l'acide chlorhydrique et une phase acide aqueuse, qui ont été séparées. Les phases se sont séparées rapidement sans aucun problème interfacial. La phase organique a été mélangée avec 2,5 parties en volume d'eau pour libérer les acides afin d'obtenir une phase organique ayant une teneur réduite en acide et une phase aqueuse mixte contenant les acides chlorhydrique et phosphorique ; les phases ont été séparées de nouveau sans aucun problème interfacial. La phase aqueuse mixte a été chauffée pour évaporer l'acide chlorhydrique et recevoir l'acide phosphorique de voie humide purifié.

Exemples 55 et 56

De la même façon que dans l'exemple 45, les acides de voie humide des exemples 43 et 44 ont été concentrés et purifiés par extraction au solvant avec la méthylisobutyl-cétone et libérés par de l'eau afin d'obtenir des acides phosphoriques aqueux purifiés. L'acide de voie humide concentré provenant de l'exemple 43 conte-

nant 51,9 % de P_2O_5 , 1,8 % de SO_3 , 1,36 % de Fe, 0,9 % de Mg, 1,0 % de Al, a été purifié pour donner un acide à 42,7 % de P_2O_5 , 0,54 % de SO_3 , 185 ppm de Fe, 9 ppm de Mg et 12 ppm de Al et un raffinat de 41,3 % de P_2O_5 , 2,7 % de SO_3 , 2,8 % de Fe, 2,0 % de Mg et 1,9 % de Al, avec une coupure de 68:32 entre l'acide purifié et le raffinat. L'acide de voie humide concentré provenant de l'exemple 44 contenait 56,0 % de P_2O_5 , 1,3 % de SO_3 , 0,23 % de Fe et 0,6 % de Mg et a été purifié pour donner un acide contenant 40,5 % de P_2O_5 , 0,7 % de SO_3 , 28 ppm de Fe et 10 ppm de Mg et un raffinat contenant 40 % de P_2O_5 , 1,7 % de SO_3 , 0,6 % de Fe et 1,4 % de Mg avec une coupure de 70:30 entre l'acide purifié et le raffinat. Dans aucun des cas, on n'a constaté de problèmes dûs à la production d'émulsions à l'interface liquide/liquide.

Exemples 57 à 59

Des roches préparées selon les modes opératoires décrits dans les exemples 19, 40 et 41 ont été mises à réagir avec 24,2 parties en poids d'acide nitrique à 58 % pour 10,8 parties en poids de roches du Maroc traitées thermiquement (et des quantités correspondantes pour les 2 autres roches) et on a obtenu dans chaque cas un mélange aqueux de nitrate de calcium, de particules de charbon, de roche inattaquée, d'acide phosphorique et d'acide nitrique résiduel. Chaque mélange a été filtré pour éliminer les particules de carbone, et/ou refroidi jusqu'à 0°C ; une fraction solide comprenant du nitrate de calcium a alors été séparée de la solution acide aqueuse qui contenait les acides nitrique et phosphorique et du nitrate de calcium. Chaque solution acide aqueuse a été traitée avec 2,55 parties d'ammoniac anhydre, ajoutées en continu. Le mélange obtenu, qui contenait du nitrate et du phosphate d'ammonium et du nitrate de calcium a été évaporé afin d'obtenir un produit fondu contenant de 0,5 à 5 % d'eau, qui a pu être utilisé comme engrais. Dans chaque cas le produit fondu a été mélangé avec 5,8 parties de chlorure de potassium et le mélange a été granulé pour fournir un engrais.

composé dans un rapport N:P:K égal à 17:17:17.

Exemples 60 à 62

Les acides de voie humide obtenus dans les exemples 42 à 44 ont été concentrés jusqu'à une teneur de 54 % en P_2O_5 . Chaque 5 acide concentré a été traité par barbotage d'un courant d'ammoniac anhydre jusqu'à un rapport atomique N:P de 1,35 : 1. La température s'est élevée jusqu'à 115°C et de l'eau a été ajoutée pour que la suspension obtenue reste bien fluide (environ 20 % d'eau libre). La bouillie chaude a été distribuée sur un lit de fines particules 10 d'un produit de phosphate d'ammonium recyclé et l'ammoniation a été complétée avec de l'ammoniac anhydre jusqu'à un rapport atomique N:P d'environ 1,8:1, le rapport de recyclage était de 2,5 parties recyclées pour 1 partie extraite comme produit. Le produit à 85°C a été envoyé dans un séchoir et un refroidisseur, puis granulé pour 15 donner un phosphate d'ammonium de rapport N:P:K de 18:47:0, approprié comme engrais.

Exemples 63 à 65

Les acides de voie humide obtenus dans les exemples 42 à 44 ont été concentrés de façon à obtenir un acide à 50 % de P_2O_5 . 50 20 parties de chaque acide concentré ont été mélangées avec 12,5 parties d'eau et envoyées dans une cuve contenant une bouillie de phosphate d'ammonium. 8 parties d'ammoniac anhydre ont été ajoutées pour obtenir un mélange de rapport N:P de 1,3:1. L'eau a été évaporée pour laisser une bouillie à 80 % de phosphate d'ammonium. 25 La bouillie a pu être granulée par mélange avec le produit solide recyclé, et granulée pour former un engrais de phosphate d'ammonium granulé. La bouillie a été mélangée avec du chlorure de potassium solide et une solution à 80 % de nitrate d'ammonium et granulée pour donner un engrais composé N:P:K.

30 Exemples 66 à 68

6,2 parties de chaque acide concentré à 50 % en P_2O_5 utilisé dans les exemples 63 à 65 ont été mélangées avec 7 parties

d'une solution de nitrate d'ammonium à 95 %, puis on a fait barboter dans le mélange 0,8 partie d'ammoniac anhydre. La chaleur de réaction a évaporé l'eau en laissant une solution concentrée à 5 % d'eau qui a été chargée dans un évaporateur pour produire un produit fondu sec. Chaque produit fondu a été mélangé avec 7,8 parties de chlorure de potassium et le mélange granulé pour former 20 parties d'un engrais composé de rapport N:P:K de 15:15:21.

Exemples 69 à 71

6 parties des roches traitées thermiquement selon l'exemple 41 (et des quantités correspondantes des roches traitées thermiquement selon les exemples 19 et 40) ont été chacunes broyées pour obtenir une poudre dont 80 % passaient à travers un tamis ayant une ouverture de maille de 150 microns. Chaque poudre a été mélangée avec 4,8 parties d'acide sulfurique à 72 % pour obtenir une bouillie qu'on a fait passer en continu dans une chambre de séchage afin de fournir un produit solide qui a été concassé et conservé en tas pendant 1 semaine pour compléter la réaction afin de former un superphosphate. Chaque superphosphate a pu être utilisé comme engrais. Chaque superphosphate a été mélangé avec du chlorure de potassium solide et une solution aqueuse de nitrate d'ammonium à 80 % dans les proportions pondérales de 48 : 17 : 36, puis granulé, refroidi et séché afin d'obtenir un engrais s'écoulant librement ayant un rapport N:P:K de 10,5:10,5:10,5.

Exemples 72 à 74

De la même façon que dans les exemples 69 à 71, 4,1 parties de la roche traitée thermiquement selon l'exemple 41 (et des quantités correspondantes des roches traitées thermiquement selon les exemples 19 et 41) ont été broyées et mélangées avec 6 à 8 parties de l'acide phosphorique de voie humide contenant 50 % de P_2O_5 et le produit préparé selon les exemples 67 à 69. Chaque triple superphosphate obtenu a pu être utilisé tel que comme engrais. Chaque triple superphosphate a été mélangé avec du chlorure de potassium et une

solution aqueuse de nitrate d'ammonium dans les proportions 30:25:54 et le mélange a été transformé comme ci-dessus en un engrais composé, très fluide, ayant un rapport N:P:K de 15:15:15.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement thermique de roches phosphatées, caractérisé en ce qu'une roche de phosphate de calcium contenant des composés organiques est traitée thermiquement à une température comprise entre 380 et 600°C en vue de la transformation d'au moins une partie des composés organiques en carbone pour former une roche chauffée comprenant des particules de carbone.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la roche est chauffée au cours d'un passage en continu dans au moins une zone chauffée à une température comprise entre 380 et 600°C et la roche chauffée est extraite de ladite zone.
10
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la roche est chauffée à une température comprise entre 380 et 480°C.
15
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la roche est chauffée à une température comprise entre 460 et 540°C.
20
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la roche ne provient pas de Floride ni d'Egypte si le chauffage a lieu à une température comprise entre 490 et 510°C, ni de Russie si le chauffage a lieu à une température comprise entre 490 et 540°C, et non plus de l'Utah ou du Maroc si le chauffage a lieu à une température comprise entre 540 et 560°C.
25
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la roche est chauffée en présence d'un gaz comprenant de l'oxygène moléculaire.
30
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la roche comprend un total de 0,05 à 0,4 % de composés organiques (exprimés en carbone) et de matières organiques solubles dans les acides.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,

caractérisé en ce que la roche contient 30 à 40 % de P_2O_5 et 45 à 55 % de calcium (exprimés en CaO).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la roche phosphatée avant chauffage est celle qui fournit un liquide brun avec de l'acide chlorhydrique à 27 %.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la roche provient de l'Idaho, de la Caroline du Nord, du Tennessee aux Etats-Unis d'Amérique, ou de Tunisie, de Jordanie, d'Algérie, du Sénégal, de Youssoufia au Maroc, de Kola, de Nauru, d'Océanie ou de Zin en Israël.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2, 7 ou 8, caractérisé en ce que la roche de Floride est chauffée en continu pendant 15 minutes à 2 heures à une température comprise entre 450 et 550°C.

12. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 8, caractérisé en ce que la roche du Maroc est chauffée en continu pendant 15 minutes à 2 heures à une température comprise entre 380 et 440°C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la roche contient des composés organiques et du sulfure de fer thermolabile, insoluble dans les acides, et est chauffée à une température insuffisante pour transformer la totalité du sulfure de fer insoluble dans les acides en sulfure de fer soluble dans les acides, et en ce qu'on obtient une roche chauffée comprenant de la roche phosphatée, des particules de carbone et du sulfure de fer insoluble dans les acides.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la roche avant chauffage contient au moins 500 ppm de sulfure de fer insoluble dans les acides (exprimés en S).

30 15. Roche de phosphate de calcium traitée thermiquement, préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Roche de phosphate de calcium traitée thermiquement, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules de carbone et pratiquement aucun composé organique soluble dans les acides.
17. Roche selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle comprend également du sulfure de fer thermolabile, insoluble dans les acides.
5
18. Roche selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 500 ppm dudit sulfure de fer (exprimés en S).
19. Roche selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18,
10 caractérisée en ce qu'au moins 80 % du sulfure de fer sont insolubles dans les acides et le reste éventuel est soluble dans les acides.
20. Procédé de préparation de phosphates à partir d'une roche phosphatée, caractérisé en ce que la roche phosphatée comprenant
15 des particules de carbone selon l'une quelconque des revendications 15 à 19 est mise à réagir avec au moins un des acides phosphrique ou sulfurique afin de former un engrais de phosphate de calcium.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que
20 la roche ne provient pas du Maroc ou de l'Utah, à moins que la roche ait été chauffée dans un procédé en continu, ou ait été chauffée à une température comprise entre 380 et 440°C ou 460 et 540°C ou 560 et 600°C, ou encore à moins que la roche ait été mise à réagir avec de l'acide sulfurique ou un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphrique.
25
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que la roche a été chauffée à une température comprise entre 460 et 540 °C.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 ou
30 22, caractérisé en ce que la roche et ses températures de chauffage sont tels que définis dans les revendications 2, 11 ou 12.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que la roche comprenant des particules de carbone est mise à réagir avec une quantité d'acide phosphorique qui représente 80 à 120 % de la quantité nécessaire pour réagir avec la roche pour former du phosphate de calcium diacide ou avec une quantité d'acide sulfurique qui représente 80 à 120 % de la quantité nécessaire pour réagir avec la roche pour former un mélange de sulfate de calcium et de phosphate de calcium diacide.
- 5 25. Procédé de préparation d'acide phosphorique à partir d'une roche phosphatée, caractérisé en ce que la roche de phosphate de calcium comprenant des particules de carbone, préparée en chauffant la roche phosphatée à une température comprise entre 380 et 600°C, ou la roche selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, est mise à réagir avec un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, afin de produire un mélange d'un sel de calcium de l'acide, d'acide phosphorique et de particules de carbone, et en ce qu'une fraction solide comprenant les particules est séparée du mélange.
- 10 15 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que la roche phosphatée a été chauffée en continu selon le procédé tel que défini dans la revendication 2.
- 20 25 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 ou 26, caractérisé en ce que la roche phosphatée est chauffée à une température comprise entre 380 et 590°C, lorsque l'acide est uniquement de l'acide chlorhydrique.
28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25, 26 ou 27, caractérisé en ce que la roche comprenant des particules de carbone est mise à réagir avec une quantité d'acide équivalente à au moins 90 % de la teneur en calcium de la roche.
- 30 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que la roche provient de Floride ou du Maroc et a été chauffée à une température comprise entre 380 et 550°C.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25, 26, 28 ou 29, caractérisé en ce que l'acide est au moins un des acides nitrique et sulfurique.
31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que la 5 roche comprenant des particules de carbone est mise à réagir avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique pour former une fraction solide comprenant du sulfate de calcium et des particules de carbone, et de l'acide phosphorique de voie humide, et en ce que l'acide est séparé de la fraction solide.
- 10 32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 31, caractérisé en ce que la roche chauffée comprend du sulfure de fer thermolabile, insoluble dans les acides, et la fraction solide comprend les particules de carbone et le sulfure de fer insoluble dans les acides.
- 15 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 32, caractérisé en ce qu'après la séparation de la fraction solide, l'acide phosphorique est traité avec un solvant organique non miscible à l'eau pour produire une phase organique et une phase aqueuse, et en ce que l'acide est recueilli à partir d'au moins l'une 20 des phases.
34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que l'acide phosphorique contient de l'uranium et en ce que avec ou sans concentration préalable de l'acide après la séparation de la fraction solide, il est extrait avec un solvant pour éliminer au 25 moins une partie de l'uranium dans la phase organique, à partir de laquelle on recueille un produit contenant de l'uranium.
35. Procédé selon l'une des revendications 33 ou 34, caractérisé en ce que l'acide phosphorique, avec ou sans concentration après la séparation de la fraction solide, est extrait avec un 30 solvant organique non miscible à l'eau pour obtenir une phase organique comprenant de l'acide phosphorique purifié et une couche de raffinat aqueuse, qui sont séparées, et en ce que l'acide phos-

phorique est recueilli à partir de la phase organique sous forme d'acide phosphorique ou d'un de ses sels.

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 34, caractérisé en ce qu'après la séparation de la fraction solide et 5 avec ou sans concentration de l'acide, l'acide phosphorique est traité par au moins un composé azoté, tel que l'ammoniac afin de former au moins un phosphate d'ammonium.

37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 34, caractérisé en ce qu'après la séparation de la fraction solide, 10 l'acide phosphorique est traité par un alcali pour former au moins un phosphate de métal alcalin qu'on sépare des solides éventuels également formés.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 34, caractérisé en ce qu'après la séparation de la fraction solide, 15 l'acide de voie humide est mélangé avec de l'hydroxyde de calcium et le phosphate de calcium acide précipité est séparé.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 38, caractérisé en ce que la roche a été chauffée au cours d'un passage en continu dans au moins une zone chauffée à une température 20 comprise entre 380 et 600°C et la roche chauffée est extraite de la ou des zone(s).

40. Engrais de phosphate de calcium préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 24 ou 39.

41. Mélange liquide comprenant un sel de calcium et de l'acide 25 phosphorique préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 30 ou 39.

42. Acide phosphorique de voie humide préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 32 ou 39.

43. Acide phosphorique de voie humide purifié ou un de ses 30 sels, préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 33 à 35 ou 39.

44. Produit comprenant de l'uranium, obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 34 ou 39.
45. Phosphate d'ammonium préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 36 ou 39.
- 5 46. Phosphate de métal alcalin, préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 37 ou 39.
47. Phosphate de calcium acide préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 38 ou 39.