

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 25965 A1

(51) Cl. internationale :
C01B 25/26

(43) Date de publication :
31.12.2003

(21) N° Dépôt :
27120

(22) Date de Dépôt :
23.04.2003

(71) Demandeur(s) :
**DE WAAL, JAN CHRISTOFFEL, 131 MILLER STREET, GORDONS BAY, WESTERN
CAPE PROVINCE 7140 (ZA)**

(72) Inventeur(s) :
DE WAAL, JAN CHRISTOFFEL

(74) Mandataire :
TMP AGENTS

(54) Titre : **PRODUCTION DE PHOSPHATE BICALCIQUE OU DE PHOSPHATE
MONOCALCIQUE.**

(57) Abrégé : PRODUCTION DE PHOSPHATE BICALCIQUE OU DE PHOSPHATE
MONOCALCIQUE. Abrégé non disponible

RESUME

Le procédé est fourni pour la production de phosphate dicalcium à partir d'une matière source de phosphate dans laquelle une solution d'acide phosphorique est produite par l'action de l'acide minéral approprié, généralement l'acide sulfurique, sur une matière source de phosphate. Le fluorure de calcium est précipité à un pH entre 3,5 et 4,5 suivi par l'hydrolyse de la solution à travers sa dissolution dans l'eau à un taux d'environ 1:7 à environ 1:10 de phosphate monocalcium et une température d'environ 40 degrés centigrades pour constituer un précipité primaire contenant en majeure partie tout le fluorure existant sous forme de CaF_2 avec du phosphate dicalcium et une solution primaire contenant du calcium et du phosphate. Le précipité primaire est dissout, le pH est établi entre 3,5 et 4,5 et l'hydrolyse répétée pour constituer un précipité contenant en majeure partie tout le fluorure existant sous forme de CaF_2 ainsi que du phosphate dicalcium et une solution secondaire contenant du calcium et du phosphate. Le précipité secondaire peut optionnellement, si nécessaire, être traité encore de la même manière pour récupérer plus de phosphate. Le phosphate dicalcium produit est récupéré à partir du combiné des solutions contenant du calcium et du phosphate.

PRODUCTION DE PHOSPHATE BICALCIQUE OU DE PHOSPHATE MONOCALCIQUE.**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention porte sur la production du phosphate dicalcium ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) ou du phosphate monocalcium (CaHPO_4) à partir d'une source de phosphate, généralement un minerai de phosphate, contenant ordinairement une importante quantité de fluorure. Plus particulièrement, l'invention concerne les procédés permettant une importante récupération du phosphate et une élimination du fluorure contenu dans la matière source au degré souhaité.

CONTEXTE DE L'INVENTION

Plusieurs minerais de phosphate comportent typiquement du fluorure qui n'est pas aisément séparable du phosphate mais qui nécessite au moins son élimination à un certain degré suivant l'utilisation à laquelle est destiné le produit de phosphate dicalcium ou de phosphate monocalcium. La règle générale prévoit que le phosphate dicalcium utilisé par exemple dans la nourriture des animaux contient moins de 1000 ppm (parties par million) de fluorure.

Le procédé communément utilisé consiste à traiter le minerai à l'acide de sulfure qui produit une solution d'acide phosphorique et de fluorure d'hydrogène ainsi qu'un résidu contenant d'autres polluants et du sulfate de calcium. La solution est traitée au carbonate de calcium à un pH d'environ 2,9 à 3,0 afin de précipiter le fluorure de calcium. Elle est ensuite hydrolysée pour donner une forme de fluorure de calcium et produire une solution d'ions de calcium et de phosphate traitable directement afin de donner lieu à un produit utilisable de phosphate dicalcium. Cependant, lors de la réalisation de ce procédé, une quantité de phosphate dicalcium est précipité avec du fluorure de calcium. Cette précipitation combinée est alors rejetée en tant que déchet. La quantité de phosphate ainsi rejetée peut constituer de 10 à 20 pour cent du phosphate existant causant donc une perte non sans importance.

OBJET DE L'INVENTION

L'objet de la présente invention est de fournir un procédé pour la production de phosphate dicalcium ou de phosphate monocalcium dans lequel la récupération est améliorée en comparaison avec le procédé ci-dessus tout en permettant UNE élimination suffisante du fluorure.

25965
31 DEC 2003

RESUME DE L'INVENTION

Cette invention porte sur procédé de production de phosphate dicalcium à partir d'une matière source de phosphate. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- i. La préparation d'une solution d'acide phosphorique par l'action du minéral acide approprié sur une matière source phosphatée ;
- ii. La séparation de la solution des matières résiduelles solides ;
- iii. Le traitement de la solution avec la matière de calcium alcalin approprié pour ajuster le pH de la solution entre 3,0 et 4,5 ;

Le procédé étant caractérisé par ce traitement supplémentaire, il comprend les étapes suivantes :

- iv. L'hydrolyse de la solution par sa dilution dans l'eau à un taux approximatif de 1:7 à près de 1:10 de phosphate monocalcium pour constituer le précipité primaire contenant substantiellement tout le fluorure existant sous forme de CaF_2 avec du phosphate dicalcium et une solution primaire contenant du calcium et du phosphate ;
- v. La séparation du précipité primaire constitué au cours de l'étape iv de la solution primaire contenant du calcium et du phosphate ;
- vi. La dissolution du précipité primaire et l'application des étapes iii, iv et v à la solution obtenue pour former un précipité secondaire contenant la totalité du fluorure existant sous forme de CaF_2 ainsi que du phosphate dicalcium et une solution secondaire contenant du calcium et du phosphate ;
- vii. La répétition optionnelle de l'étape iv une ou plusieurs fois pour produire un précipité tertiaire, quaternaire ...etc., et une solution tertiaire, quaternaire ...etc. contenant du calcium et du phosphate ;
- viii. La combinaison des solutions contenant du calcium et du phosphate et ajustement de leur pH à approximativement plus de 5,5 pour précipiter le phosphate dicalcium ;
- ix. Et la récupération du phosphate dicalcium produit.

D'autres aspects de l'invention requièrent que la source de phosphate soit un minéral de phosphate, que l'acide minéral soit l'acide sulfurique, que la matière

de calcium alcalin utilisée dans l'étape iii soit le carbonate de calcium, produit préférentiellement à partir du sulfate de calcium généré lors du procédé de filtrage, que le pH indiqué dans l'étape iii soit d'environ 4,0, que le taux indiqué dans l'étape iv soit d'environ 1:7,5, que l'eau utilisée dans l'étape iv soit de 40 degrés centigrades, que la dissolution dans les étapes iv et, si applicable, vii soit effectuée en utilisant une portion de l'acide phosphorique produit en étape i, que le pH dans l'étape viii soit initialement établi à environ 4,0 pour précipiter une petite quantité de phosphate dicalcium ainsi que la petite quantité de fluorure résiduel et le précipité facilement recyclé à la neutralisation de l'étape iii suivie de plus de neutralisation en utilisant l'hydroxyde à environ 7,0, et que le fluorure de calcium existent dans le précipité final constitué lors de l'étape vi ou vii soit récupéré comme produit dérivé.

L'étape ii ci-dessus relative à la séparation est indiquée comme optionnelle s'il y a lieu de procéder à la séparation du fluorure des autres polluants. S'il est nécessaire de récupérer le fluorure, la séparation de l'étape ii est nécessaire en vue d'éliminer les autres polluants du système. Dans ce cas, le fluorure est très pur une fois séparé du phosphate dicalcium. D'autre part, si le fluorure est à rejeter mettre en rebut avec les autres polluants, la séparation de l'étape ii peut être omise et les solides découlant de l'étape iv rejetés.

Même si le produit du procédé est décrit comme phosphate dicalcium, il peut facilement être converti en phosphate monocalcium si celui-ci est le produit voulu.

Pour mieux comprendre l'invention, nous citons l'exemple suivant, faisant référence au dessin ci-joint.

BREVE DESCRIPTION DU DESSIN

Le dessin ci-joint est un schéma illustratif de l'invention dans laquelle le phosphate dicalcium est extrait à partir d'un minerai de phosphate.

DESCRIPTION DETAILLEE EN REFERENCE AU DESSIN

Dans la schématisation de l'invention sous forme de diagramme, celle-ci s'applique à trois minerais de phosphate composé relativement à haut degré de fluorure.

Le minerai est soumis au départ au filtrage à l'acide sulfurique à l'étape indiquée au numéro (1) sur le diagramme. L'acide sulfurique est facilement produit par électrolyse du sulfate de sodium lors de l'étape indiquée au numéro (2) et dans un système de type général faisant l'objet du Brevet Sud Africain n°96/2838.

L'étape de filtrage aboutit à la formation du sulfate de calcium et de polluants solides filtrés et réagis avec l'hydroxyde de sodium constituée lors de l'étape d'électrolyse (2) dans le réacteur indiqué au numéro (3) pour régénérer le sulfate de sodium stocké dans le réservoir indiqué au numéro (4).

La solution produite durant l'étape de filtrage (1), contenant les phosphates filtrés sous forme d'acide phosphorique ainsi que le fluorure d'hydrogène est neutralisée en utilisant principalement le carbonate de calcium à un pH d'environ 4 pour précipiter le fluorure de calcium ainsi qu'une quantité de phosphate monocalcium, cette étape étant indiquée au numéro (5) sur le diagramme. Il est à noter que la précipitation du fluorure de calcium commence à un pH d'environ 2,9. La quantité de phosphate dicalcium précipitée dépend largement du pH. Pour cette raison, le procédé antérieur rejetant le précipité menait à une limitation de l'augmentation du pH à environ 2,9 à 3,0 pour minimiser ce qui était considéré comme une importante perte de phosphate dicalcium.

Comparé à ceci et tel qu'il sera mis en lumière ci-après, le phosphate dicalcium est, jusqu'à une certaine mesure, récupéré suivant le procédé mis en place par cette invention. Pour cette raison; un pH plus élevé est utilisé pour augmenter la précipitation du fluorure de calcium et de faciliter la filtration.

La pâte obtenue est hydrolysée comme à l'étape indiquée au numéro (6) par la dilution à l'eau à un taux d'environ 1:7,5 de phosphate monocalcium à une température d'environ 40 degrés centigrades. Dans ces conditions, approximativement 10 pour cent du phosphate est présent dans le précipité résultant, ce qui constitue le précipité primaire, comme phosphate dicalcium alors que le reliquat reste dans la solution primaire obtenue contenant des ions de calcium et de phosphate.

Le précipité est filtré et traité à l'acide de phosphate formé lors de l'étape de filtrage (1) pour donner une pâte d'un pH d'environ 4 lors de l'étape numéro (7). Cette pâte est alors hydrolysée suivant l'étape numéro (8) dans les mêmes conditions de l'hydrolyse de la première pâte lors de l'étape (6).

Le précipité restant, soit le précipité secondaire, contient alors environ 10 pour cent de phosphate introduit dans le dérivé primaire (soit environ 1% du phosphate initialement filtré) avec l'autre 90 pour cent qui est dans la solution constituant la solution secondaire contenant des ions de calcium et de phosphate.

En cette étape, 99 pour cent du phosphate a été récupéré dans les solutions primaire et secondaire contenant du phosphate et du calcium combinées.

Si une purification supplémentaire du fluorure de calcium est nécessaire par l'élimination du phosphate ou s'il est nécessaire de récupérer davantage de phosphate, les étapes de dissolution et d'hydrolyse décrites en (7) et (8) peuvent être répétées comme indiqué à (9a) et (9b) pour produire des précipités et des solutions tertiaire et quaternaire contenant du phosphate et du calcium. Cependant, les étapes supplémentaires pour la production de la nourriture des animaux ne sont pas envisageables.

En tout cas, le précipité final contient en grande partie tout le fluorure de calcium traité à l'acide phosphorique dilué, généré lors de l'étape de filtrage, à un pH d'environ 3 lors de l'étape indiquée au numéro (10) afin de récupérer tout le calcium et le phosphate existant dans la solution. Cette solution est combinée aux autres solutions contenant du calcium et du phosphate.

Le combiné des solutions contenant des ions de calcium et de phosphate est traité au carbonate de calcium à un pH d'environ 4 lors de l'étape (11). Le précipité qui contient des quantités résiduelles de fluorure et de phosphate dicalcium est recyclé lors de l'étape de neutralisation (5) relative à la solution d'acide phosphorique initiale créée durant l'étape de filtrage (1).

Dans le cas où un plus haut niveau de pureté serait requis comme par exemple pour la consommation humaine, la solution peut être hydrolysée une fois de plus comme décrit ci-haut.

Dans tous les cas, après l'enlèvement des matières solides, la solution contenant du calcium et du phosphate est traitée au carbonate de calcium pour augmenter son pH à environ 4 et puis à l'hydroxyde de calcium pour augmenter son pH à un niveau supérieur avoisinant de préférence 7 même si le phosphate dicalcium commence sa dérivatisation à un pH d'environ 5,5. Cette étape est indiquée par le numéro (12). Le phosphate dicalcium est alors filtré et séché lors de l'étape indiquée par le numéro (13) pour donner un produit de phosphate dicalcium ayant moins de 1000 ppm de fluorine.

Si nécessaire, le produit de phosphate dicalcium peut être transformé en phosphate monocalcium en utilisant l'acide phosphorique comme il est d'usage.

Revenant au sulfate de calcium et les polluants solides introduits dans le réacteur (3), l'hydroxyde de calcium est développé dans le réacteur, celui-ci est ainsi traité au chlorure d'ammonium lors de l'étape indiquée par (14) pour donner un précipité traitable davantage pour la récupération de toute valeur telle que les métaux rares. Une solution de chlorure de calcium et d'hydroxyde d'ammonium en résulte.

L'ajout du dioxyde de carbone à cette solution dans le réacteur indiquée au numéro (15) permet la production de carbonate de calcium qui peut être ajouté lors de l'étape de neutralisation (5) de la solution filtrée de l'acide phosphorique original, outre son utilisation dans la définition du pH de la solution contenant des ions de phosphate et du calcium. En raison de l'endurcissement du calcium dans le système, le carbonate de calcium, qui est d'une pureté supérieure, peut également être vendu comme produit.

Il est entendu que les seules aditions au système sont le minerai de phosphate, l'énergie électrique, le dioxyde de carbone et une petite quantité d'hydroxyde de calcium de qualité pour utilisation lors de l'étape (12), alors que le phosphate dicalcium et/ou le phosphate monocalcium, le fluorure de calcium et le carbonate de calcium peuvent être produit.

Il est entendu également que diverses variations peuvent être apportées en illustration de l'invention décrite ci-dessus sans toutefois s'éloigner de l'étendue de la présente invention qui est limitée uniquement aux deux étapes ou plus d'hydrolyse ci-dessus décrites.

REVENDEICATIONS :

Le procédé de production de phosphate dicalcium à partir d'une matière source de phosphate comprend les étapes suivantes :

- i. La préparation d'une solution d'acide phosphorique par l'action du minéral acide approprié sur une matière source phosphatée ;
- ii. La séparation optionnelle de la solution des matières résiduelles solides ;
- iii. Le traitement de la solution avec la matière de calcium alcalin approprié pour ajuster le pH de la solution entre 3,0 et 4,5 ;

Le procédé étant caractérisé par ce traitement supplémentaire, il comprend les étapes suivantes :

- iv. L'hydrolyse de la solution par sa dilution dans l'eau à un taux approximatif de 1:7 à près de 1:10 de phosphate monocalcium pour constituer le précipité primaire contenant substantiellement tout le fluorure existant sous forme de CaF_2 avec du phosphate dicalcium et une solution primaire contenant du calcium et du phosphate ;
- v. La séparation du précipité primaire constitué au cours de l'étape iv de la solution primaire contenant du calcium et du phosphate ;
- vi. La dissolution du précipité primaire et l'application des étapes iii, iv et v à la solution obtenue pour former un précipité secondaire contenant la totalité du fluorure existant sous forme de CaF_2 ainsi que du phosphate dicalcium et une solution secondaire contenant du calcium et du phosphate ;
- vii. La répétition optionnelle de l'étape iv une ou plusieurs fois pour produire un précipité tertiaire, quaternaire ...etc., et une solution tertiaire, quaternaire ...etc. contenant du calcium et du phosphate;
- viii. La combinaison des solutions contenant du calcium et du phosphate et ajustement de leur pH à approximativement plus de 5,5 pour précipiter le phosphate dicalcium ;
- ix. Et la récupération du phosphate dicalcium produit.

2. Un procédé dans lequel la matière source de phosphate est un minerai de phosphate selon la revendication 1.
3. Un procédé dans lequel l'acide minéral utilisé est l'acide sulfurique selon la revendication 1 ou 2.
4. Un procédé dans lequel la matière de calcium alcalin utilisée dans l'étape iii est le carbonate de calcium selon l'une des revendications précédentes.
5. Un procédé dans lequel le carbonate de calcium est produit du sulfate de calcium généré lors du procédé de filtrage suivant la revendication 4.
6. Un procédé dans lequel le pH indiqué dans l'étape iii est d'environ 4 selon les revendications précédentes.
7. Un procédé dans lequel le taux indiqué dans l'étape iv est d'environ 1 : 7,5 selon les revendications précédentes.
8. Un procédé dans lequel la température de l'eau dans l'étape iv est d'environ 40 degrés centigrades selon les revendications précédentes.
9. Un procédé dans lequel la dissolution de l'étape vi, et s'il y a lieu l'étape vii, est effectuée en utilisant une portion de l'acide phosphorique produit dans l'étape i conformément aux revendications précédentes.
10. Un procédé dans lequel le pH dans l'étape viii est initialement établie à environ 4,0 pour précipiter le fluorure résiduel ainsi qu'une petite quantité de phosphate dicalcium, facultativement recyclé à la neutralisation de l'étape iii suivi d'une neutralisation supplémentaire à un pH d'environ 4 à l'aide du carbonate de calcium et après usage de l'hydroxyde à un pH d'environ 7,0 suivant les revendications précédentes.
11. Un procédé dans lequel le fluorure de calcium existant dans le précipité final constitué dans les étapes vi ou vii est récupéré comme produit secondaire suivant les revendications précédentes.
12. Un procédé dans lequel le phosphate dicalcium produit est converti en phosphate monocalcium suivant les revendications précédentes.
13. Un procédé substantiellement tel qu'il est décrit par les présentes et illustré en référence au dessin ci-joint.

