



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 27222 A1** (51) Cl. internationale : **C07F 9/66**

(43) Date de publication :
01.02.2005

(21) N° Dépôt :
27773

(22) Date de Dépôt :
09.07.2004

(71) Demandeur(s) :
CERPHOS, 73 à 87 Bd.Moulay Ismaïl, Roches-Noires 20300 CASABLANCA (MA)

(72) Inventeur(s) :
ABDELALI KOSSIR

(74) Mandataire :
ALI SABAH

(54) Titre : **NOUVEAU PROCEDE DE DESARSENIATION DES SOLUTIONS ACQUEUSES ET EN PARTICULIER L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

(57) Abrégé : NOUVEAU PROCEDE DE DESARSENIATION DES SOLUTIONS ACQUEUSES ET EN PARTICULIER L'ACIDE PHOSPHORIQUE INVENTION DE : A. KOSSIR, J. MA GHNOUJ & D. MSATEF Procédé simple et économique permettant la désarséniation de solutions acqueuses et particulièrement l'acide phosphorique par précipitation. La précipitation de l'arsenic se fait par l'introduction de réactifs chimiques réducteurs dans des conditions physico-chimiques appropriées. Ce procédé peut être appliqué lors du processus de fabrication ou après fabrication de la solution à désarsénier. Par exemple, dans le cas de l'acide phosphorique, ce procédé de désarséniation peut être appliqué lors de la fabrication d'acide phosphorique à partir du phosphate comme il peut être appliqué à de l'acide phosphorique issu de l'attaque filtration, de la concentration ou de la purification.

CERPHOS**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION****NOUVEAU PROCÉDE DE DESARSENATION DES SOLUTIONS
ACQUEUSES ET EN PARTICULIER L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

INVENTION DE : *A. KOSSIR, J. MAGHNOUJ & D. MSATEF*

RESUME

Procédé simple et économique permettant la désarsénation de solutions aqueuses et particulièrement l'acide phosphorique par précipitation. La précipitation de l'arsenic se fait par l'introduction de réactifs chimiques réducteurs dans des conditions physico-chimiques appropriées. Ce procédé peut être appliqué lors du processus de fabrication ou après fabrication de la solution à désarsénier. Par exemple, dans le cas de l'acide phosphorique, ce procédé de désarsénation peut être appliqué lors de la fabrication d'acide phosphorique à partir du phosphate comme il peut être appliqué à de l'acide phosphorique issu de l'attaque filtration, de la concentration ou de la purification.

358722
01 FÉV 2009

Les solutions aqueuses provenant de la lixiviation de minerais, les rejets liquides et l'acide phosphorique de voie humide provenant de l'attaque acide du minerai de phosphate contient plusieurs impuretés cationiques et anioniques. Les teneurs de ces impuretés varie selon l'origine du rejet ou du minerai et le type du procédé utilisé. Dans le cas de l'industrie phosphorique certaines impuretés sont considérées comme toxiques et sont de ce fait indésirables dans l'acide phosphorique destiné à la fabrication des engrais et produits techniques. Parmi ces impuretés il y a lieu de citer les métaux lourds et essentiellement l'arsenic.

L'arsenic contenu initialement dans le phosphate se trouve en totalité dans l'acide phosphorique de voie humide. L'utilisation de l'acide phosphorique dans certaines applications notamment agro-alimentaires nécessite la réduction de sa teneur en arsenic. Parfois l'élimination totale de l'arsenic est demandée. Ces considérations ont été derrière la mise aupoint d'un ensemble de procédés permettant la réduction de la concentration d'arsenic de l'acide phosphorique. Ces procédés font appel essentiellement à l'extraction liquide-liquide et la précipitation.

L'extraction liquide-liquide de l'arsenic, en plus de son coût économique élevé pour qu'elle soit appliquée à l'élimination d'une impureté, présente l'inconvénient de coextraire l'acide phosphorique ainsi que d'autres impuretés. La non sélectivité de cette technique pose, d'ailleurs problème lors de la purification d'acide phosphorique, puisque les extractants utilisés coextraient d'autres impuretés dont l'arsenic, ce qui nécessite un prétraitement de l'acide afin d'éliminer ces impuretés avant l'étape de purification par extraction liquide-liquide.

La précipitation est la technique qui a été la plus étudiée pour l'élimination de l'arsenic de l'acide phosphorique. En effet plusieurs brevets ont été déposés à ce sujet, parmi lesquels on peut citer les brevets allemands 135476/1979 et DE3227202/1984, le brevet russe SU916387/1982, le brevet japonais 73608/1981 et le brevet français 2520342/1982. Ces brevets, en plus d'autres publications décrivent tous des procédés de précipitation d'arsenic dans l'acide phosphorique par utilisation des sulfures ou polysulfures. Les réactifs les plus utilisés sont Na_2S , NaHS et H_2S .

La plupart des procédés appliqués actuellement à l'échelle industrielle font appel à la précipitation de l'arsenic par les sulfures.

Ces procédés dont le point fort réside dans le fait qu'ils conduisent à un précipité de sulfure d'arsenic stable en milieu phosphorique même à des concentrations élevées et à des niveaux d'acidité bas, présentent l'inconvénient de faire appel à H_2S . En effet, même l'utilisation de NaHS ou Na_2S sous forme solide ou en solution conduit à une transformation totale de ces réactifs, en contact de l'acide, en H_2S qui est un gaz réputé être toxique.

En outre, la précipitation de l'arsenic par l'utilisation de H_2S nécessite l'utilisation d'un réacteur sous pression. Cette façon de faire s'elle a l'avantage de minimiser la consommation en réactifs précipitants, elle présente l'inconvénient d'augmenter la solubilité de H_2S dans l'acide phosphorique ce qui rend difficile l'opération de dégazage de l'acide qui est une opération nécessaire en vue de la neutralisation totale de ce gaz nuisible pour l'environnement.

L'objet de la présente invention est de présenter un procédé simple et écologique permettant l'élimination de l'arsenic de l'acide phosphorique, par précipitation.

Selon ce procédé, la précipitation a lieu en réacteur agité en présence d'un agent réducteur, dans des conditions physico-chimiques bien déterminées. L'agent réducteur peut être choisi parmi les réactifs chimiques réducteurs connus tels que : le zinc, le Chrome, l'aluminium, le phosphore, le fer, l'hydrazine etc. Le réactif réducteur peut être également sous forme gazeuse telle que le CO ou organique telle que la formaldéhyde.

Ce procédé peut être appliqué à l'acide phosphorique quelle que soit sa concentration en P2O5 qui peut varier entre 3 et 72 % P2O5, de préférence entre 18 et 60 % P2O5. La désarséniation peut avoir lieu à n'importe quel étape du processus de fabrication d'acide phosphorique à partir du phosphate.

Selon ce procédé, la réaction de précipitation d'arsenic a lieu à une température supérieure ou égale à l'ambiante, en fonction du temps de séjour que l'on peut se permettre et de la résistance à la corrosion des matériaux utilisés. La température peut aller jusqu'à 120°C, sans que cette température ne soit considérée comme limite supérieure.

Selon la présente invention les boues chargées d'arsenic issues de la précipitation peuvent être séparées de l'acide par les méthodes de séparation solide-liquide classique telles que la décantation, la centrifugation ou la filtration.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

Dans une solution l'acide phosphorique industriel de 26% P2O5 ayant une teneur en arsenic de 20 ppm on introduit du bisulfite de sodium et de la formaldéhyde à une concentration de 12 kg/t P2O5. Après une heure de réaction, la concentration d'arsenic devient 1 ppm.

Exemple 2

Dans une solution l'acide phosphorique industriel à 54.5 % P2O5 on introduit un mélange de bisulfite de sodium, du fer et de l'aluminium. Après un temps de séjour de 2 heures à une température de 50 °C la teneur en arsenic de l'acide devient égale à 2 ppm.

Exemple 3

Dans un réacteur agité contenant de l'acide phosphorique à une concentration de 42 % P2O5 et 14 ppm en arsenic on introduit du bisulfite de sodium de l'hydrazine et du fer. On laisse réagir pendant 3 heures. Après filtration le dosage d'arsenic dans l'acide donne une concentration inférieure de 1 ppm.

Exemple 4

Dans une cuve agitée faisant partie d'un pilote de fabrication d'acide phosphorique en continu où l'on introduit du phosphate (ayant une teneur en arsenic de 12 ppm), de l'acide phosphorique de retour et de l'acide sulfurique 98 %, on rajoute en continu le mélange réducteur constitué de bisulfite de sodium et de fer à raison de 15 kg/ t P2O5. Après filtration de l'acide phosphorique fabriqué on dose l'arsenic : sa concentration est de 1 ppm

Exemple 5

Dans un réacteur agité contenant une solution aqueuse à pH acide ayant une concentration de 14 ppm en arsenic on introduit du bisulfite de sodium de l'hydrazine et du fer. On laisse réagir pendant 3 heures. Après filtration le dosage d'arsenic dans l'acide donne une concentration inférieure à 1 ppm.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élimination de l'arsenic de solutions aqueuses et en particulier de l'acide phosphorique par précipitation en milieu réducteur
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'élimination d'arsenic a lieu en présence d'un ou plusieurs agents réducteurs, organiques ou minéraux, en présence ou en absence d'un adjuvant organique
3. Procédé selon les revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le ou les agents réducteurs peuvent être introduits pendant ou après la fabrication de la solution aqueuse à partir du minerai. Dans le cas d'acide phosphorique ces agents réducteurs peuvent être introduits lors de la fabrication de cet acide à partir du minerai de phosphate par attaque sulfurique, chlorhydrique et /ou nitrique, ou après fabrication de l'acide phosphorique
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé par le fait que le ou les agents réducteurs peuvent être introduits à n'importe quelle étape du processus de fabrication de la solution aqueuse ou de l'acide phosphorique à partir du phosphate
5. Procédé selon les revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que dans le cas de l'acide phosphorique cet acide peut avoir une concentration en P₂O₅ allant de 3 à 72 % P₂O₅, de préférence entre 15 et 60 % P₂O₅. L'acide phosphorique peut également contenir de l'acide sulfurique ou autres acides
6. Procédé selon les revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que les agents réducteurs peuvent être choisis à partir des réactifs suivants : bisulfite de sodium, hydrazine, formaldéhyde, phosphore, aluminium, fer, sulfate de fer(II), hypophosphite de sodium, monoxyde de carbone. Cette liste d'agents réducteurs est donnée à titre d'exemple et elle n'est pas limitative
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait qu'un ou plusieurs agents réducteurs peuvent être ajoutés successivement ou simultanément dans l'acide phosphorique à désarsénier à des concentrations allant de 0.5 à 50 kg / t P₂O₅, de préférence entre 0.5 et 20 kg / t P₂O₅, en présence ou en absence d'adjuvants organiques
8. Procédé selon les revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que la réaction a lieu à une température allant de 15 et 160°C . de préférence entre 30 et 120 °C
9. Procédé selon les revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que la réaction peut être instantanée, comme elle peut se passer en quelques minutes à quelques heures en fonction de la nature de la phase aqueuse à désarsénier
10. Procédé selon les revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que les boues issues de la précipitation peuvent être séparées par décantation, centrifugation ou filtration