



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 27719 A1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/238; C22B 3/00**
- (43) Date de publication : **02.01.2006**

- 
- (21) N° Dépôt : **28496**
- (22) Date de Dépôt : **12.09.2005**
- (30) Données de Priorité : **13.03.2003 US 10/388,122**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/US2004/006223 01.03.2004**
- (71) Demandeur(s) : **CYTEC TECHNOLOGY CORP., 300 Delaware Avenue, Wilmington State of Delaware 19801 (US)**
- (72) Inventeur(s) : **NAGARAJ, D., R. ; MERRED, DJEMAL**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

- 
- (54) Titre : **PROCEDE POUR ELIMINER LES IMPURETES METALLIQUES CONTENUES DANS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DE PROCEDES PAR VOIE HUMIDE ET COMPOSITIONS CORRESPONDANTES**
- (57) Abrégé : **PROCEDE ET COMPOSITIONS POUR ELIMINER DES IMPURETES METALLIQUES DANS UN ACIDE PHOSPHORIQUE DE PROCEDE PAR VOIE HUMIDE**  
Le procédé et les compositions de la présente invention éliminent les ions de métaux lourds, tels que les ions cadmium, cuivre, plomb, nickel, arsenic, manganèse et mercure, dans un acide phosphorique de procédé par voie humide, en mettant à disposition un procédé simple à une seule étape qui utilise des quantités relativement faibles de réactif. Le procédé met en jeu le traitement soit de l'acide brut avant filtration du gypse, soit de l'acide filtré, avec une composition d'agent de précipitation organique, la précipitation de métaux tels que le cuivre, le cadmium, le nickel, le mercure, le zinc, et la séparation du précipité soit par filtration soit par flottation, pour produire un acide phosphorique ayant des taux réduits en les métaux. Les compositions de la présente invention comprennent un acide diorganodithiophosphinique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium), un premier acide dithiophosphorique (ou ses sels de métal alcalin ou d'ammonium) ayant

des fragments alkyle ou alkylaryle ou aralkyle, et éventuellement un deuxième acide diaryldithiophosphorique (ou ses sels de métal alcalin ou d'ammonium).

ABREGE DESCRIPTIF

PROCEDE ET COMPOSITIONS POUR ELIMINER DES IMPURETES  
METALLIQUES DANS UN ACIDE PHOSPHORIQUE DE PROCEDE PAR  
VOIE HUMIDE

Le procédé et les compositions de la présente invention éliminent les ions de métaux lourds, tels que les ions cadmium, cuivre, plomb, nickel, arsenic, manganèse et mercure, dans un acide phosphorique de procédé par voie humide, en mettant à disposition un procédé simple à une seule étape qui utilise des quantités relativement faibles de réactif. Le procédé met en jeu le traitement soit de l'acide brut avant filtration du gypse, soit de l'acide filtré, avec une composition d'agent de précipitation organique, la précipitation de métaux tels que le cuivre, le cadmium, le nickel, le mercure, le zinc, et la séparation du précipité soit par filtration soit par flottation, pour produire un acide phosphorique ayant des taux réduits en les métaux. Les compositions de la présente invention comprennent un acide diorganodithiophosphinique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium), un premier acide dithiophosphorique (ou ses sels de métal alcalin ou d'ammonium) ayant des fragments alkyle ou alkylaryle ou aralkyle, et éventuellement un deuxième acide diaryldithiophosphorique (ou ses sels de métal alcalin ou d'ammonium).

PROCEDE POUR ELIMINER LES IMPURETES METALLIQUES  
CONTENUES DANS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DE PROCEDES PAR  
VOIE HUMIDE ET COMPOSITIONS CORRESPONDANTES

5 **Domaine de l'invention**

Cette invention concerne un procédé et des compositions pour éliminer des ions de métaux lourds, tels que le cuivre, le cadmium, le nickel, le mercure, le zinc, l'arsenic, le manganèse et leurs combinaisons, à partir de solutions de véhicules acides de procédés par voie humide, et plus particulièrement un procédé et des compositions pour éliminer des ions de métaux lourds dans un acide phosphorique d'un procédé par voie humide.

**Arrière plan de l'invention**

La production d'acide phosphorique est très bien connue dans la technique. Typiquement, on produit de l'acide phosphorique en traitant une roche ou un minerai de phosphate contenant des minéraux tels que l'apatite, avec de l'acide sulfurique à température élevée, par exemple 60-80°C, dans un réacteur. On filtre ensuite la bouillie résultante d'acide phosphorique brut et de gypse solide pour éliminer le gypse. On concentre encore l'acide filtré successivement puis on le vend sous forme d'acide pour applications industrielles ou on le convertit en fertilisants. Durant la production de l'acide, certaines impuretés métalliques, qui peuvent comprendre des ions de métaux lourds tels que le cadmium, le cuivre, le plomb et le mercure, sont présentes sous la forme de minéraux dans la roche de phosphate, et sont dissoutes dans l'acide phosphorique. Certaines de ces impuretés métalliques sont considérées comme inacceptables au-delà d'un certain taux, en fonction de l'application, en raison de leur toxicité, et donc soit elles doivent être complètement éliminées, soit leurs taux doivent être significativement réduits. On a développé de nombreux procédés depuis des années pour les éliminer. De plus, lorsque c'est possible, ces ions métalliques sont également récupérés à partir de l'acide phosphorique du fait de leur valeur économique.

Les procédés connus dans la technique pour l'élimination partielle de ces métaux lourds à partir d'acide phosphorique comprennent une extraction au solvant, une flottation d'ions, une

précipitation d'ions métalliques par cémentation, une adsorption, une précipitation au moyen de sulfure d'hydrogène, et un échange d'ions.

La description du brevet japonais JP-PS N° 72 575 115 et la demande de brevet européen N° 0 023 195 enseignent chacune un  
5 procédé pour éliminer le métal lourd cadmium au moyen d'une précipitation utilisant du sulfure d'hydrogène gazeux. Il faut utiliser un équipement et des conditions sophistiqués, tels qu'une pression élevée ou un pH accru, puisque le sulfure de cadmium précipité est soluble  
10 dans l'acide phosphorique et que l'acide doit pouvoir être rendu exempt de gaz, ce qui rend ainsi le procédé très coûteux et difficile à mettre en pratique.

On a aussi suggéré une extraction au solvant pour éliminer le cadmium dans l'acide phosphorique. Un exemple typique de ce procédé est illustré par le document DE-A-3 218 599. Conformément à ce  
15 procédé, le solvant est constitué d'un amino-halogénure qui extrait la majorité du cadmium présent dans l'acide. Toutefois, ce procédé souffre de plusieurs inconvénients tels qu'une difficulté de récupération du solvant, une applicabilité limitée à une forte concentration d'acide phosphorique (plus de 45 % de  $P_2O_5$ ), et des coûts élevés en agent  
20 d'extraction et en fonctionnement.

Bierman et al. (US 4 511 541) décrivent un autre procédé pour la récupération sélective de cadmium, molybdène, zinc, nickel et autres métaux de valeur dans un acide phosphorique d'un procédé par voie  
humide et d'autres solutions de véhicules acides à légèrement basiques. Dans le procédé de Bierman et al., la solution supportant le métal est  
25 mise en contact avec un agent d'extraction de type phosphine organique pour que les métaux de valeur précipitent afin d'être ensuite séparés de la solution. Les difficultés associées à ce procédé résultent du fait que les ions métalliques sont déjà contenus sous forme complexe dans  
30 l'acide phosphorique traité par voie humide. Egalement, le réactif d'extraction est dissous dans un solvant organique d'avec lequel il doit être séparé après l'étape d'extraction. Ce procédé d'extraction au solvant pour éliminer les métaux précipités rend le procédé global très coûteux, et son utilisation est limitée uniquement à un acide phosphorique filtré  
35 ou pré-purifié. La séparation de phases et la formation de produits bruts constituent deux problèmes majeurs supplémentaires.

On a aussi évalué les procédés d'échange d'ions pour éliminer le cadmium et d'autres métaux de l'acide phosphorique, mais ils se sont avérés éliminer seulement environ 50 % du cadmium présent dans celui-ci. Egalement, ces types de procédés sont relativement coûteux si  
5 l'on considère l'investissement en capital et les coûts des réactifs.

Le brevet US 4 452 768 (Gradl et al.) enseigne l'utilisation d'ester d'acide dialkyldithiophosphorique pour précipiter le cadmium à partir d'acide phosphorique de procédé par voie humide, suivie de l'adsorption  
10 du précipité contenant du cadmium résultant sur un adsorbant solide tel que le charbon actif ou un aluminosilicate. Ce procédé souffre de deux inconvénients principaux. (1) Il requiert des doses très élevées en ester d'acide dithiophosphorique (voir les exemples de Gradl et al. dans lesquels les doses requises de réactifs sont de l'ordre de 2 à 4 kg pour  
15 1000 kg d'acide phosphorique traité) ; et (2) l'adsorbant doit être régénéré par extraction, par exemple au moyen d'acide chlorhydrique concentré, si bien qu'il est coûteux et peu attractif.

Un autre procédé pour l'extraction liquide-liquide de métaux lourds à partir d'acide phosphorique a été décrit dans le document US 4 503 016 de Schimmel et al., qui permet d'extraire des métaux  
20 lourds à partir de l'acide phosphorique au moyen d'une solution d'un ester d'acide dialkyldithiophosphorique. Un inconvénient que l'on rencontre avec ce procédé réside dans la nécessité d'utiliser un acide phosphorique qui a été rendu exempt de contaminants organiques formant une émulsion, c'est-à-dire pré-purifié. L'extraction liquide-liquide est de plus rendue problématique par le fait qu'une séparation  
25 de phases se produit de manière très hésitante uniquement, et que l'ester d'acide dithiophosphorique émulsionné ou dissous est susceptible d'être éliminé conjointement avec l'acide phosphorique séparé, si bien qu'il est généralement nécessaire que ce dernier soit soumis à un post-traitement complémentaire, c'est-à-dire à une  
30 extraction ou d'autres procédés (comme décrit par exemple dans la demande de brevet européen N° 0 016 264).

La demande de brevet européen 0 333 489 B1 décrit un procédé consistant à utiliser simultanément un dithiophosphinate de dialkyle, un agent réducteur et un adsorbant (soit présent intrinsèquement soit  
35 ajouté à la solution) en tant qu'agent de précipitation pour éliminer le cadmium dans l'acide phosphorique. Ce procédé souffre aussi

d'inconvénients tels que des exigences de fortes doses de réactifs, la nécessité d'utiliser un agent réducteur (tel que la poudre de fer, la poudre d'aluminium, l'hydrazine, le phosphore rouge, etc) et un adsorbant (tel que le sulfate de calcium, le charbon actif et les aluminosilicate), tout ceci augmentant encore les coûts. En outre, l'efficacité de l'élimination du cadmium n'est pas satisfaisante industriellement.

Il est clair que les procédés de la technique antérieure souffrent de nombreux inconvénients, y compris la nécessité d'utiliser de fortes doses d'agents de précipitation, et donc des coûts de traitement élevés ; l'utilisation d'un équipement sophistiqué et nécessitant beaucoup de capitaux ; la difficulté de fonctionnement en pratique ; l'absence d'applicabilité de certains procédés à toutes les qualités d'acide phosphorique ; la difficulté de séparation de phases ; et l'utilisation de réactifs additionnels tels que des absorbants ou des agents réducteurs, qui augmentent significativement le coût global du traitement et qui peuvent avoir des effets néfastes sur des opérations en aval. Par conséquent, on a besoin d'une approche améliorée pour éliminer les métaux lourds dans l'acide phosphorique et d'autres solutions de véhicules faiblement acides, qui surmonte les inconvénients susmentionnés.

#### **Résumé de l'invention**

Le procédé et les compositions de la présente invention pour éliminer des ions de métaux lourds, tels que des ions cadmium, cuivre, plomb, nickel, arsenic, manganèse et mercure dans l'acide phosphorique d'un procédé par voie humide surmonte les inconvénients associés à la technique antérieure en mettant à disposition un procédé simple en une seule étape qui utilise des quantités relativement faibles de réactif. Le procédé met en jeu le traitement soit de l'acide brut avant filtration du gypse soit de l'acide filtré avec une composition d'agent de précipitation organique, la précipitation de métaux tels que le cuivre, le cadmium, le nickel, le mercure, le zinc, et la séparation du précipité soit par filtration soit par flottation, pour la production d'acide phosphorique ayant des taux réduits en lesdits métaux. Les compositions de la présente invention sont constituées d'un acide diorgano-dithiophosphinique (ou ses sels de métal alcalin ou d'ammonium), d'un premier acide dithiophosphorique (ou de ses sels de

métal alcalin ou d'ammonium) avec des fragments alkyle ou alkylaryle ou aralkyle, de préférence dérivant d'un alcool secondaire, et éventuellement d'un deuxième acide diaryldithiophosphorique (ou de ses sels de métal alcalin ou d'ammonium).

5 Les compositions et le procédé selon la présente invention réalisent une efficacité de performance synergique inattendue pour l'élimination des métaux par comparaison avec les composants individuels utilisés tels quels. Comme les doses utilisées pour les compositions et dans le procédé selon la présente invention sont bien  
10 inférieures à celles requises pour les composants individuels quand ils sont utilisés seuls, les compositions sont bien plus sûres à utiliser et peuvent avoir des effets en aval significativement réduits dans l'installation utilisant l'acide phosphorique. De plus, les compositions de la présente invention ont un bon comportement sur une large plage  
15 de températures et restent liquides dans la phase d'acide phosphorique, ainsi, cela permet une dispersion efficace dans l'acide et une capture efficace des métaux, les composés métal-réactif précipités peuvent être très efficacement filtrés, il n'y a pas de composés métalliques libérés en retour dans l'acide phosphorique filtré durant le lavage du gâteau de  
20 filtration de gypse (précipités stables), les précipités formés sont faciles à filtrer même en l'absence de tout gypse, et aucun réactif additionnel tel qu'un agent réducteur ou un agent absorbant n'est requis pour une élimination efficace des métaux. La présente composition est soluble dans l'eau et, par conséquent, peut être utilisée très facilement et avec  
25 une grande flexibilité sous la forme de solutions aqueuses de n'importe quelle concentration souhaitée avec une grande efficacité d'élimination des métaux.

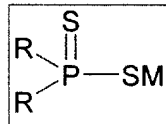
#### **Description détaillée de l'invention**

30 Le procédé de la présente invention permet l'élimination ou la récupération d'impuretés métalliques à partir d'acide phosphorique d'un procédé par voie humide par utilisation des compositions de précipitation de métaux selon la présente invention. Le présent procédé comprend le traitement soit de l'acide brut avant filtration du gypse soit de l'acide filtré, avec une quantité d'environ 0,1 à environ 5,0 kg par  
35 tonne d'acide phosphorique, d'une composition d'agent de précipitation organique comprenant un acide diorganodithiophosphinique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium) en une quantité d'environ 20 à



environ 70 % et de préférence d'environ 30 à environ 40 % en poids du total, et un premier acide diorganodithiophosphorique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium) en une quantité d'environ 30 à environ 80 % et de préférence d'environ 50 à environ 60 % en poids du total. La présente composition comprend éventuellement un deuxième acide diorganodithiophosphorique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium), dont la quantité représente le reste du total à 100 % après qu'on a soustrait les quantités de l'acide diorganodithiophosphinique et du premier acide diorganodithiophosphorique. Les métaux présents dans l'acide phosphorique, comme par exemple le cuivre, le cadmium, le nickel, le mercure, le zinc, l'arsenic et le manganèse, sont précipités, et le précipité est séparé de l'acide phosphorique par n'importe quel procédé de séparation connu dans la technique. Des procédés de séparation préférés comprennent, mais sans s'y limiter, une filtration ou une flottation. On produit ainsi un acide phosphorique ayant des taux réduits en métaux lourds.

Un acide diorganodithiophosphonique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium) que l'on préfère utiliser dans la présente invention est représenté par la structure I



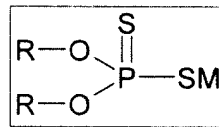
Structure I

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié tel qu'alkyle, aryle, alkylaryle ou aralkyle, contenant 3-20 atomes de carbone, et M est H ou un métal alcalin ou l'ammoniac. Des exemples préférés des groupes hydrocarbonés dans l'acide diorganodithiophosphinique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium) comprennent, mais sans s'y limiter, les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, cycloalkyle, alkylaryle, aralkyle, ayant de 3 à 20 atomes de carbone. Mieux encore, les groupes hydrocarbonés convenables comprennent, mais sans s'y limiter, cyclohexyle, isopropyle, isobutyle, n-propyle, octyle, hexyle, phényléthyle, et 2,4,4-triméthylpentyle. Dans un mode de réalisation préféré, l'acide

diorganodithiophosphinique (ou son sel) utilisé dans la présente invention est le dithiophosphate de diisobutyle.

Un premier acide diorganodithiophosphorique que l'on préfère utiliser dans la présente invention est représenté par la structure II

5

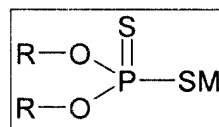


Structure II

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié tel qu'alkyle, alkylaryle ou aralkyle, contenant 5-20 atomes de carbone, et M est H ou un métal alcalin ou l'ammoniac. Le premier acide dithiophosphorique dérive de préférence d'un alcool secondaire. Des exemples de groupes hydrocarbonés convenables dans le premier acide diorganodithiophosphorique (ou ses sels) comprennent, mais sans s'y limiter, les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, cycloalkyle, alkylaryle, aralkyle, ayant de 5 à 20 atomes de carbone. Mieux encore, les groupes hydrocarbonés comprennent, mais sans s'y limiter, 4-méthyl-2-pentyle et 3-méthyl-2-pentyle. Dans un mode de réalisation préféré, le premier acide diorganodithiophosphorique (ou son sel) utilisé dans la présente invention est le dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle).

Un deuxième acide diorganodithiophosphorique que l'on préfère utiliser dans la présente invention est représenté par la structure III

25



Structure III

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié tel qu'alkylaryle ou aralkyle, contenant 6 à 20 atomes de carbone, et M est H ou un métal alcalin ou l'ammoniac. Dans un mode de réalisation préféré, le deuxième acide dithiophosphorique dérive d'un alcool primaire et contient un cycle benzène. Des exemples de groupes hydrocarbonés dans le deuxième acide diorganodithiophosphorique (ou ses sels) comprennent, mais sans s'y limiter, les radicaux alkylaryle ou

30

aralkyle linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 20 atomes de carbone. Dans un mode de réalisation préféré, les groupes hydrocarbonés convenables comprennent, mais sans s'y limiter, dicrésyle, dinonylphényle et diphényléthyle. Dans un mode de réalisation préféré, le deuxième acide diorganodithiophosphorique (ou son sel) utilisé dans la présente invention est le dithiophosphate de dicrésyle.

Les compositions précipitant les métaux décrites ici peuvent éventuellement être utilisées conjointement avec d'autres réactifs connus dans la technique, par exemple y compris, mais sans s'y limiter, un agent réducteur et/ou un absorbant. Les agents réducteurs utilisables comprennent, mais sans s'y limiter, la poudre de fer, la poudre d'aluminium, l'hydrazine et d'autres agents réducteurs connus dans la technique. De façon similaire, on peut éventuellement utiliser avec la présente invention n'importe quel absorbant convenable, et les absorbants convenables comprennent, mais sans s'y limiter, les aluminosilicates (par exemple les zéolites), le gypse, le charbon activé et d'autres absorbants connus dans la technique.

Les compositions d'agent précipitant les métaux et le procédé de la présente invention peuvent être utilisés sur une large plage de températures, par exemple à une température quelconque dans la plage allant d'environ 10 à environ 85°C et de préférence dans la plage allant d'environ 50 à environ 80°C. Les temps de traitement pour la mise en contact des compositions avec l'acide phosphorique devraient de préférence être d'environ 5 secondes à environ 60 minutes ; toutefois, dans les cas où les agents précipitent les métaux très rapidement, les temps de traitement préférés vont d'environ 5 secondes à environ 5 minutes. Dans des modes de réalisation de la présente invention, les temps de traitement sont d'environ 10 secondes à environ 60 secondes.

La dose des compositions de la présente invention et l'efficacité d'élimination des divers métaux vont dépendre de la quantité d'impuretés métalliques présentes dans l'acide phosphorique. En général, la dose globale de la composition est d'autant plus importante que le nombre de métaux présents est grand et leurs concentrations sont élevées. L'homme du métier sera capable d'établir facilement la dose optimale requise. En général, les doses peuvent être situées dans la plage de concentration allant de 1 à 5 fois molaires sur la base des ions métalliques individuels devant être éliminés.

L'acide phosphorique utilisé dans la présente invention peut être l'acide brut après digestion contenant du gypse solide, ou de l'acide phosphorique filtré à une concentration quelconque, ou un acide faible généré durant le lavage du gâteau de filtration de gypse. La concentration de l'acide brut est typiquement de 25-32 % de  $P_2O_5$ , celle de l'acide faible de 3-15 %, et celle de l'acide filtré de 28-52 %.

Les compositions de la présente invention peuvent être ajoutées à l'acide phosphorique en totalité en une seule étape, ou être ajoutées en plusieurs étapes, en fonction de la situation et de l'efficacité d'élimination des métaux que l'on peut obtenir. Comme les compositions sont complètement solubles dans l'eau, elles peuvent être commodément ajoutées à l'acide phosphorique sous la forme de solutions aqueuses de concentration quelconque pour faciliter la dispersion du réactif dans la bouillie ou l'acide phosphorique. Typiquement, les concentrations de la solution vont aller d'environ 1 à environ 100 %, de préférence d'environ 2 à environ 50 %, et mieux encore d'environ 5 à environ 20 %. Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, la composition est introduite sous la forme d'une solution diluée, par exemple une solution à 5-10 %. La solution diluée peut se disperser mieux dans la bouillie ou l'acide phosphorique, ce qui amplifie ainsi la capture des métaux.

Les métaux précipités peuvent être éliminés de la bouillie ou de l'acide phosphorique par n'importe quel(s) procédé(s) connu(s) dans la technique. Ces procédés comprennent, mais sans s'y limiter, une filtration, une flottation de précipité, une flottation par moussage, une extraction liquide-liquide et une extraction au solvant.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention qui, naturellement, n'y est pas limitée.

#### Exemples

Le mode opératoire général utilisé dans tous les exemples est le suivant. On traite une quantité de 500-1000 grammes de bouillie d'acide phosphorique brut contenant 21 ppm de cadmium, tout en agitant dans un récipient réactionnel, avec les compositions décrites ici à différentes doses et différentes concentrations des solutions, à une température située dans la plage allant de 60 à 80°C, pendant différents intervalles de temps (de 5 secondes à 2 heures). On prélève des échantillons de l'acide traité à différents intervalles de temps, on les

filtre et on en analyse la teneur en métaux résiduels. On calcule le pourcentage d'élimination de cadmium en se basant sur l'analyse des métaux de l'acide filtré.

Exemples A-F et 1-15

- 5 On suit le mode opératoire général indiqué ci-dessus. On utilise les réactifs sous la forme de solutions à 5 ou 10 %. Dans le Tableau 1, les résultats de pourcentage d'élimination de cadmium durant les 30 secondes initiales du temps de traitement pour les compositions de la présente invention sont comparés à ceux de composants individuels et
- 10 de compositions de la technique antérieure. On n'ajoute aucun autre réactif, tel qu'un agent réducteur ou un adsorbant.

Tableau I

Exemples	Composition	Dose, mg/l P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Dose, kg/tonne P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	% d'élimination de Cd
Invention, A B C	Mélange de dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle) et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 59/41	123	0,875	65
		140	1	65
		175	1,25	80
Invention, D E F	Mélange de dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle), de dithiophosphinate de diisobutyle et de dithiophosphate de dicrésyle, rapport 60/35/5	118	0,84	90
		147	1,05	85
		235	1,68	90
Témoin 1	Dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle)	245	1,75	65
Témoin 2	Dithiophosphate de dicrésyle	350	2,5	45
Témoin 3	Dithiophosphinate de diisobutyle	175	1,25	50
		245	1,75	55
Témoin 4	Dithiophosphinate de di(2-éthylhexyle)	350	2,5	50
Témoin 5	Dithiophosphate de diisobutyle	350	2,5	10
Témoin 6	Dithiophosphate de di(sec-butyle)	350	2,5	55
Témoin 7	Dithiophosphate de dinonylphényle	350	2,5	40
Témoin 8	Mélange de dithiophosphate de dicrésyle et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 39/61	175	1,25	55
Témoin 9	Mélange de dithiophosphate de di(2-éthylhexyle) et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 50/50	175	1,25	55
Témoin 10	Mélange de dithiophosphate de dinonylphényle et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 59/41	175	1,25	45
Témoin 11	Mélange de dithiophosphate de di(sec-butyle) et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 50/50	175	1,25	50
Témoin 12	Mélange de dithiophosphate de diisobutyle et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 70/30	245	1,25	50
Témoin 13	Mélange de dithiophosphate de diisobutyle et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 50/50	245	1,75	55
Témoin 14	Mélange de dithiophosphate de diisobutyle et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 40/60	175	1,25	55
Témoin 15	Mélange de dithiophosphate de diisobutyle et de dithiophosphinate de diisobutyle, rapport 30/70	245	1,75	60

Les résultats du Tableau I montrent qu'avec les compositions de la présente invention, l'élimination du cadmium est significativement accrue avec des doses réduites par comparaison avec les doses requises pour les composants individuels. Par exemple, dans les tests A-C, le mélange de dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle) et de dithiophosphinate de diisobutyle, en un rapport de 59/41, donne une élimination du cadmium en une quantité de 65-80 % à des doses situées dans la plage allant de 123 à 175 mg/litre de bouillie d'acide phosphorique, et on obtient une élimination de 80 % du cadmium à des doses de 175 mg/l. Même à la dose la plus faible de 123 mg/l, l'élimination du cadmium est de 65 %, et présente une médiocre performance à une dose identique ou même à des doses plus élevées. Par exemple, le dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle) seul élimine 65 % du cadmium à une dose de 245 mg/l, qui est le double de la dose utilisée dans l'Exemple A avec la même efficacité d'élimination du cadmium, et le dithiophosphinate de diisobutyle élimine uniquement 50-55 % du cadmium à des doses de 175 et 245 mg/l.

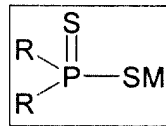
De façon similaire, dans les Exemples D-F, le mélange de dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle), de dithiophosphinate de diisobutyle, et de dithiophosphate de dicrésyle, en un rapport de 60/35/5, élimine 85-90 % du cadmium dans la plage de doses allant de 118 à 235 mg/l. Même à la dose la plus faible, de 118 mg/l, l'élimination du cadmium est de 90 %. Non seulement l'exigence de dose est faible pour ce mélange ternaire, mais aussi on observe que l'efficacité d'élimination du cadmium est maximale. Le dithiophosphate de dicrésyle seul élimine 45 % du cadmium à une dose de 350 mg/l, qui est de trois fois la dose utilisée dans l'Exemple D.

On teste un certain nombre d'autres agents de précipitation individuels, ainsi que leurs mélanges avec un dithiophosphinate (voir le Tableau I), mais aucun ne donne une efficacité d'élimination du cadmium supérieure à 65 % même à la dose élevée de 350 mg/l. Les efficacités d'élimination pour d'autres métaux, comme par exemple le cuivre et le mercure, sont similaires à ou meilleures que celles indiquées pour le cadmium, en fonction du type de métal.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour éliminer des ions de métaux lourds dans un acide phosphorique d'un procédé par voie humide, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- 5 a) porter un acide phosphorique brut d'un procédé par voie humide en contact avec d'environ 0,1 à environ 5,0 kg, par tonne d'acide phosphorique, d'une composition d'agent de précipitation, ladite composition d'agent de précipitation étant constituée de :
- 1) environ 20 à environ 70 %, en poids de la composition, d'un  
10 acide diorganodithiophosphinique ou de son sel de métal alcalin ou d'ammonium, représenté par la structure I :

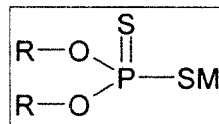


Structure I

15

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné alkyle, aryle, alkylaryle ou aralkyle linéaire ou ramifié contenant 3-20 atomes de carbone et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac, et

- 2) environ 30 à environ 80 %, en poids de la composition, d'un  
20 premier acide diorganodithiophosphorique ou de son sel de métal alcalin ou d'ammonium, représenté par la structure II :



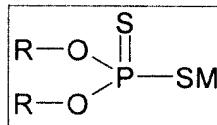
Structure II

25

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné alkyle, alkylaryle ou aralkyle linéaire ou ramifié contenant 5-20 atomes de carbone et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac,

- b) laisser précipiter les métaux lourds présents dans l'acide phosphorique d'un procédé par voie humide ; et
- 30 c) séparer les métaux lourds précipités d'avec l'acide phosphorique par filtration ou flottation pour produire un acide phosphorique ayant des taux réduits en lesdits métaux lourds.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite composition comprend en outre un deuxième acide diorganodithiophosphorique ou son sel de métal alcalin ou d'ammonium en une quantité représentant le reste du total à 100 % après qu'on a soustrait la quantité des structures I et II présentes dans la composition, ledit deuxième acide diorganodithiophosphorique étant représenté par la structure III :



Structure III

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné alkylaryle ou aralkyle linéaire ou ramifié contenant 6-20 atomes de carbone et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R, dans la structure I, est choisi dans le groupe constitué par cyclohexyle, isopropyle, isobutyle, n-propyle, octyle, hexyle, phényléthyle, et 2,4,4-triméthylpentyle.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R, dans la structure II, est choisi dans le groupe constitué par 4-méthyl-2-pentyle et 3-méthyl-2-pentyle.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R, dans la structure III, est choisi dans le groupe constitué par dicrésyle, dinonylphényle et diphényléthyle.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier acide dithiophosphorique dérive d'un alcool secondaire.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions de métaux lourds sont choisis dans le groupe constitué par le cuivre, le cadmium, le nickel, le mercure, le zinc, l'arsenic, le manganèse et leurs combinaisons.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'étape de filtration de l'acide phosphorique de procédé par voie humide avant sa mise en contact avec la composition d'agent de précipitation.



9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide dithiophosphorique dérive d'un alcool primaire et contient un cycle benzène.

5 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide phosphorique brut de procédé par voie humide est porté en contact avec la composition d'agent de précipitation pendant une période de temps allant d'environ 5 secondes à environ 60 minutes.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la période de temps est d'environ 5 secondes à environ 5 minutes.

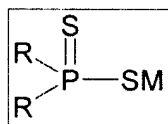
10 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la période de temps est d'environ 10 secondes à environ 60 secondes.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température d'environ 10 à environ 85°C.

15 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température d'environ 50 à environ 80°C.

15. Composition pour éliminer des ions de métaux lourds dans un acide phosphorique de procédé par voie humide, caractérisée en ce qu'elle comprend :

20 d'environ 20 à environ 70 % en poids d'un acide diorganodithiophosphinique ou de son sel de métal alcalin ou d'ammonium, représenté par la structure I :

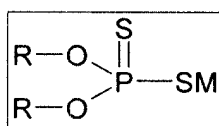


Structure I

25

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné alkyle, aryle, alkylaryle ou aralkyle linéaire ou ramifié contenant 3-20 atomes de carbone et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac, et

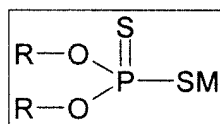
30 d'environ 30 à environ 80 % en poids d'un premier acide diorganodithiophosphorique ou de son sel de métal alcalin ou d'ammonium, représenté par la structure II :



## Structure II

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné alkyle, alkylaryle ou aralkyle linéaire ou ramifié contenant 5-20 atomes de carbone et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un deuxième acide diorganodithiophosphorique ou son sel de métal alcalin ou d'ammonium en une quantité représentant le reste du total à 100 % après qu'on a soustrait la quantité des structures I et II présentes dans la composition, ledit deuxième acide diorganodithiophosphorique étant représenté par la structure III :



15

Structure III

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné alkylaryle ou aralkyle linéaire ou ramifié contenant 6-20 atomes de carbone et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac.

17. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que R, dans la structure I, est choisi dans le groupe constitué par cyclohexyle, isopropyle, isobutyle, n-propyle, octyle, hexyle, phényléthyle, et 2,4,4-triméthylpentyle.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que la structure I est le dithiophosphinate de diisobutyle.

19. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que R, dans la structure II, est choisi dans le groupe constitué par 4-méthyl-2-pentyle et 3-méthyl-2-pentyle.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que la structure II est le dithiophosphate de di(4-méthyl-2-pentyle).

21. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que R, dans la structure III, est choisi dans le groupe constitué par dicrésyle, dinonylphényle et diphényléthyle.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que la structure III est le dithiophosphate de dicrésyle.

5 23. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'acide diorganodithiophosphinique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium) est présent en une quantité d'environ 30 à environ 40 % en poids de la composition.

10 24. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le premier acide diorganodithiophosphorique (ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium) est présent en une quantité d'environ 50 à environ 60 % en poids de la composition.

25. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le premier acide dithiophosphorique dérive d'un alcool secondaire.

15 26. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le deuxième acide dithiophosphorique dérive d'un alcool primaire et contient un cycle benzène.