



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 28295 A1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/22; C01B 25/32**
- (43) Date de publication : **01.11.2006**

-
- (21) N° Dépôt : **29187**
- (22) Date de Dépôt : **13.07.2006**
- (30) Données de Priorité : **24.12.2003 BE 2003/0683**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2004/053697 23.12.2004**
- (71) Demandeur(s) : **ECOPHOS, RUE LAID BURNIAT, 3, B-1348 LOUVAIN-LA-NEUVE (BE)**
- (72) Inventeur(s) : **TAKHIM, Mohamed**
- (74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

-
- (54) Titre : **PROCEDE D'ATTAQUE DE MINERAI DE PHOSPHATE**
- (57) Abrégé : Procédé d'attaque de minerai de phosphate, comprenant : une digestion en une étape et en co-courant de minerai présentant une teneur en P205 supérieure à 20 % en poids par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à moins de 10 % en poids, avec formation d'une liqueur d'attaque, et une séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque, ce procédé comprenant une neutralisation préalable de la liqueur d'attaque par un agent neutralisant, avant ladite séparation, de manière à ajuster dans la liqueur d'attaque à un pH qui est inférieur au pH auquel une part significative des ions phosphate en solution précipitent sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP), ainsi qu'une neutralisation ultérieure de la phase aqueuse séparée susdite de façon à faire précipiter du DCP pur.

ABREGE

Procédé d'attaque de minéral de phosphate, comprenant : une digestion en une étape et en co-courant de minéral présentant une teneur en P₂₀₅ supérieure à 20 % en poids par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à moins de 10 % en poids, avec formation d'une liqueur d'attaque, et une séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque, ce procédé comprenant une neutralisation préalable de la liqueur d'attaque par un agent neutralisant, avant ladite séparation, de manière à ajuster dans la liqueur d'attaque à un pH qui est inférieur au pH auquel une part significative des ions phosphate en solution précipitent sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP), ainsi qu'une neutralisation ultérieure de la phase aqueuse séparée susdite de façon à faire précipiter du DCP pur.

“ Procédé d'attaque de minerai de phosphate ”

La présente invention est relative à un procédé d'attaque de minerai de phosphate, comprenant :

- 5 – une digestion de minerai de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse, dans laquelle du phosphate de calcium est en solution, et d'une phase solide insoluble, contenant des impuretés,
- 10 – une première séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque,
- une neutralisation préalable d'un milieu aqueux contenant du phosphate de calcium en solution à un premier pH inférieur au pH auquel une part significative de ce phosphate de calcium en solution précipite sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP),
15 avec précipitation d'impuretés,
- un isolement des impuretés précipitées à partir du milieu aqueux préalablement neutralisé,
- une neutralisation ultérieure dudit milieu aqueux préalablement
20 neutralisé à un second pH supérieur au premier pH susdit, avec précipitation de DCP, et
- une deuxième séparation entre le milieu aqueux ultérieurement neutralisé, qui est une solution aqueuse de chlorure de calcium, et du DCP précipité.

25 On connaît depuis longtemps des procédés prévoyant une attaque chlorhydrique de minerai de phosphate (voir par exemple les brevets US-3304157, GB-1051521, ES-2013211 et SU-A-1470663).

Ces procédés présentent l'inconvénient de faire généralement usage, pour l'attaque, d'une solution concentrée d'HCl, pouvant atteindre 20 % et même 30 % en poids. Le minerai à utiliser doit être de bonne qualité, c'est-à-dire à teneur en P_2O_5 élevée, et un broyage fin du minerai est généralement requis, ce qui augmente les coûts. On obtient au cours de l'attaque un choc thermique, dû non seulement à l'exothermie de la réaction, mais aussi à l'énergie de dissolution dégagée, et les matières insolubles sont donc difficiles à séparer, car la liqueur obtenue est visqueuse et chargée de matières organiques originaires du minerai.

5

10 Etant donné la haute température et la concentration de la solution d'HCl, des problèmes de corrosion importants surgissent.

On connaît aussi un procédé d'attaque chlorhydrique dans lequel le minerai est soumis à une première attaque, limitée, par de l'acide chlorhydrique dilué (v. US-A-3.988.420). Ce procédé a pour but uniquement de dissoudre dans la roche, par cet acide dilué, une part substantielle de carbonate de calcium, mais le moins de phosphate possible, ce qui donne une phase solide enrichie en P_2O_5 pour la suite du traitement.

15

On connaît par ailleurs un procédé d'attaque chlorhydrique, tel qu'indiqué au début (voir FR-A-2115244). Ce procédé consiste à traiter des minerais très pauvres en phosphate, dans un processus en contre-courant, par plusieurs concentrations d'acide chlorhydrique successives. Ce processus nécessite un appareillage complexe et coûteux, pour se débarrasser d'énormes quantités de sable et d'autres insolubles qui polluent ce minerai. Il en résulte une perte de P_2O_5 dans le traitement des insolubles, qui doit être récupérée autant que possible par des étapes de lavage.

20

25

Lorsqu'un minerai de phosphate est digéré dans du HCl dilué, deux résultats déterminent la faisabilité de l'attaque :

- le rendement en P_2O_5 solubilisé dans la phase liquide. Tout P_2O_5 qui reste en résidu solide est une perte et réduit le rendement. Ce rendement s'exprime en % du P_2O_5 présent dans le minerai traité.
- le niveau de pureté du produit final, qui augmente lorsque le taux d'impuretés dissoutes dans la phase liquide de l'attaque diminue. Les impuretés, au sens de l'invention, sont tous les composants (anions, cations et métaux lourds, etc.) qui ne sont pas de l'eau, du P_2O_5 , et des ions calcium et chlore. Dans la suite de la description, deux éléments seront choisis comme standards représentatifs du degré de pureté du produit final, à savoir le fluor et le fer. Le produit final sera, dans la suite, du monohydrogénophosphate de calcium (DCP) où la teneur maximale prévue sera de 0,2% pour F et de 0,05% pour Fe.

Il faut noter que plus le rendement en P_2O_5 solubilisé est grand, plus le degré de pureté est bas, car lorsque tout le P_2O_5 est dissous, généralement la plupart des impuretés le sont aussi. Il faut donc faire un compromis entre le degré de pureté souhaité pour la qualité du produit final et la valeur minimum du rendement en P_2O_5 solubilisé qui peut être admise pour que le procédé reste rentable, ce qui est principalement déterminé par le coût de la matière première.

Lorsque le minerai de départ est de qualité convenable on a déjà prévu d'appliquer un procédé comprenant une digestion du minerai de phosphate par une solution aqueuse de HCl à 10 % en poids au maximum, une séparation entre les insolubles et une phase aqueuse contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium, et une neutralisation de la phase aqueuse pour faire précipiter du DCP (voir demande de brevet internationale n° PCT/BE03/00111, non encore disponible au public à la date de priorité de la présente demande de brevet).

En fait, si l'on prévoit des conditions selon lesquelles le rendement minimum en P_2O_5 solubilisé par du HCl dilué doit être de 75% et que le

degré minimal de pureté du produit final soit de 40%, on peut déterminer, en fonction d'une variable du procédé, les conditions dans lesquelles le procédé peut être mis en œuvre. Un tel exemple est représenté sur le graphique de la figure 1, à propos d'un minerai de phosphate donné. Les 5 pour-cents en ordonnées représentent soit le degré de pureté du produit final (courbe en trait plein), soit le rendement en P_2O_5 solubilisé (courbe en traits interrompus), et la graduation en abscisse est celle d'une variable quelconque du procédé. Dans la zone grisée, entre les deux points limites A et B, se situent des conditions convenables pour obtenir 10 les valeurs minimales citées dessus, conformément à l'enseignement de la demande PCT/BE03/00111.

Sur la figure 2, un graphique semblable est réalisé, mais avec un minerai de phosphate différent. On peut voir que, pour ce minerai, il n'est pas possible d'atteindre des conditions où à la fois le rendement minimal 15 en P_2O_5 (point A) et le degré de pureté minimal (point B) puissent être rencontrés.

La présente invention a par conséquent pour but de mettre au point un procédé d'attaque chlorhydrique dans lequel le rapport entre le rendement en P_2O_5 solubilisé et le degré de pureté du produit final soit 20 optimisé de façon à permettre une attaque économiquement rentable du minerai, tout en effectuant ce processus dans un appareillage courant, simple et d'un coût économiquement défendable.

On a résolu ce problème, suivant l'invention, par un procédé tel que décrit au début qui comprend une digestion, en une étape et en co- 25 courant, de minerai de phosphate présentant une teneur en P_2O_5 supérieure à 20 % en poids par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique présentant une concentration en HCl inférieure à 10 % en poids et dans lequel, pour atteindre ledit premier pH, ladite neutralisation préalable est effectuée avant ladite première séparation dans ladite 30 liqueur d'attaque, comme milieu aqueux contenant du phosphate de

calcium en solution, l'isolement des impuretés précipitées ayant lieu pendant ladite première séparation de ladite phase solide insoluble et ledit milieu aqueux préalablement neutralisé et soumis à ladite neutralisation ultérieure étant formé de la phase aqueuse séparée, issue
5 de la première séparation.

Comme l'attaque chlorhydrique se passe dans un milieu dilué, et donc non visqueux, la séparation des matières insolubles est mieux réalisable et plus rapide, il n'y a pas de dégagement de chaleur pendant l'attaque qui se passe avantageusement à la température ambiante, et
10 les problèmes de corrosion par l'acide chlorhydrique sont largement évités.

Un simple réacteur muni d'un agitateur, fonctionnant à température et à pression ambiantes, peuvent donc suffire pour le traitement du minerai de phosphate, ce qui représente un appareillage
15 d'un coût particulièrement favorable.

La neutralisation préalable a pour effet de favoriser une précipitation préalable de métaux lourds en particulier le Fe et le Mg et d'autres impuretés telles que le fluor, pour un rendement admissible en P_2O_5 solubilisé pendant l'attaque. Le DCP ainsi obtenu est
20 particulièrement pur, ce à quoi on ne pouvait pas s'attendre par une attaque à l'acide chlorhydrique dilué.

Par part significative des ions phosphate, il faut entendre que plus de 10 % du P_2O_5 solubilisé précipite.

25 La neutralisation préalable précitée peut avoir lieu par exemple dans une cuve séparée, disposée immédiatement en aval de celle de la digestion. Avantageusement le pH doit être ajusté à une valeur comprise entre 0,8 et 4, de préférence entre 1,3 et 1,5, et cela pour éviter au maximum toute précipitation intempestive de DCP. Les métaux lourds

précipités sont ainsi avantageusement séparés en une seule étape de séparation avec les composants insolubles issus de l'attaque.

L'agent neutralisant suivant l'invention pour la neutralisation préalable est de préférence une base forte choisie parmi le groupe
5 constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

La digestion en particulier et tout le processus de l'attaque chlorhydrique peuvent être effectués à la température ambiante de préférence. Des températures de 20 à 80°C sont aussi applicables.

10 Enfin la concentration de la solution aqueuse de HCl servant à l'attaque est avantageusement de 3 à 8 %, préférentiellement de 5 à 7,4 %.

L'acide chlorhydrique dilué servant au procédé suivant l'invention peut provenir de n'importe quelle source. On peut par exemple se
15 procurer de telles solutions aqueuses diluées de HCl sur le marché ou comme effluent d'un autre procédé. On peut aussi diluer dans une phase aqueuse de l'acide chlorhydrique concentré tel que couramment disponible sur le marché. On peut aussi traiter, par de l'acide sulfurique, une solution aqueuse de chlorure de calcium de façon à faire précipiter
20 du sulfate de calcium et isoler une solution aqueuse de HCl. Une telle solution aqueuse de chlorure de calcium peut être par exemple obtenue comme effluent d'autres procédés, par exemple de certains procédés de fabrication de carbonate de sodium.

Dans le procédé suivant l'invention, le phosphate insoluble issu de
25 la neutralisation ultérieure, est du monohydrogénophosphate de calcium (DCP) d'un degré de pureté très élevé et simultanément riche en P_2O_5 . Sa teneur en P_2O_5 peut par exemple être de 40 à 50% en poids, quel que soit, au départ, le minerai à teneur en P_2O_5 supérieure à 20 % en poids. Le minerai de phosphate peut avantageusement présenter une teneur en
30 P_2O_5 de 25 à 35 % en poids.

Au cours de la neutralisation ultérieure, le pH est avantageusement ajusté à une valeur d'au moins 4,5, de préférence d'au moins 5. A ce pH, la totalité des ions phosphate en solution dans la phase aqueuse, sous la forme de dihydrogénophosphate de calcium (MCP), passe à l'état de DCP insoluble. Cette neutralisation est de préférence effectuée par une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comprend un traitement de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage au moins partiel, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Suivant une forme de réalisation perfectionnée de l'invention, le procédé comprend en outre une neutralisation supplémentaire de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium, par une addition d'un agent neutralisant, de manière à ajuster, dans cette solution aqueuse, un pH supérieur au pH de la neutralisation ultérieure, et à précipiter des impuretés résiduelles, et une élimination de ces impuretés à partir de ladite solution aqueuse, un traitement de celle-ci par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Par cette étape de procédé on peut faire précipiter toutes les impuretés non désirées, par exemple des métaux amphotères, et réaliser un

système recyclé fermé, sans augmentation progressive de la teneur de ces impuretés dans le cycle.

D'autres indications à propos du procédé d'attaque suivant l'invention sont données dans les revendications annexées.

5 D'autre détails et particularités de ce procédé ressortiront également de la description donnée ci-après d'exemples non limitatifs, avec références aux dessins annexés.

Les figures 1 et 2 représentent des graphiques déjà décrits ci-dessus.

10 La figure 3 représente, sous la forme d'un schéma d'écoulement, un exemple de réalisation de module de production de DCP, dans lequel on met en œuvre un procédé d'attaque de minerai de phosphate suivant l'invention.

Ainsi qu'il est illustré sur la figure 3, un minerai de phosphate
15 extrait présentant une teneur en P_2O_5 de 28 à 32 % en poids est alimenté en 1 dans une cuve de digestion 2 où il est soumis, en une seule étape, à une attaque en co-courant par une solution d'acide chlorhydrique de l'ordre de 5 % en poids, amenée dans cette cuve par un conduit 3. Par
minerai de phosphate tel qu'extrait, on entend qu'il n'est soumis ni à une
20 calcination, ni à un broyage fin, en particulier dans les mines où le minerai extrait se présente sous forme poudreuse. S'il s'agit de minerai d'origine volcanique, un simple concassage peut être prévu à une taille de grains de l'ordre de 150 à 500 μm .

Dans la cuve de digestion 2, la dissolution de phosphate de
25 calcium est effectuée à la température ambiante et elle est rapide et intense, sous la forme de H_3PO_4 et de MCP soluble.

On peut prévoir alors d'introduire un agent neutralisant, tel que par
exemple de la chaux hydratée, dans une cuve de neutralisation préalable
9 qui est agencée en aval de la cuve de digestion 2 et à laquelle elle est
30 reliée par le conduit 8. Cette introduction d'agent neutralisant se fait par

un conduit 10 et elle a pour effet de maintenir dans la cuve 9 un pH qui sera, par exemple, compris entre 1,3 et 1,5. A ce pH élevé, les métaux lourds, tels que Fe, et d'autres impuretés, telles que F, dissous à partir du minerai par l'attaque chlorhydrique, sont précipités et l'on obtient une
5 suspension de particules solides. Le liquide trouble ainsi obtenu est envoyé par le conduit 11 à un dispositif de séparation 6, par exemple un filtre-presse, où les solides, c'est-à-dire les insolubles issus de l'attaque chlorhydrique et les substances précipitées dans la cuve 9, sont séparés ensemble en 7, après addition avantageuse d'un adjuvant de filtration
10 approprié, connu en soi, et éliminés.

La phase liquide issue de la séparation contient sous forme dissoute de l'acide phosphorique, du phosphate monocalcique MCP, du chlorure de calcium et quelques impuretés résiduelles.

La phase aqueuse séparée contenant des ions phosphate, calcium et chlorure qui provient du dispositif de séparation 6 par le
15 conduit 12 est alors transférée dans une cuve de neutralisation ultérieure 13, où l'on précipite le phosphate dicalcique DCP par introduction dans la phase liquide, en 14, d'un agent neutralisant, du même type que décrit précédemment, par exemple du carbonate de calcium ou du lait de
20 chaux. Ici avantageusement le pH va atteindre une valeur de l'ordre de 5, à laquelle tout le MCP est converti en DCP insoluble dans l'eau.

Pour séparer le précipité, on peut par exemple évacuer en 15 le milieu neutralisé et le faire passer notamment sur un filtre à bande 16 où l'on sépare la matière solide, c'est-à-dire un gâteau humide de DCP 17,
25 contenant approximativement 40-50 % en poids de P_2O_5 , analysé sur produit sec, 25-28 % de Ca et des traces minimales d'impuretés. Le filtrat est évacué en 18. Il consiste en une solution aqueuse de $CaCl_2$, aisément éliminable, car peu polluante, et même facilement revalorisable. Le chlorure de calcium peut être utilisé par exemple comme produit
30 antigel sur les chaussées.

Au cours de cette attaque chlorhydrique, on peut obtenir un rendement en P_2O_5 solubilisé supérieur à 75%, de préférence à 90% et très avantageusement à 95% en poids. Même à un rendement d'attaque aussi élevé, on obtient dans le DCP, obtenu en 17, des degrés de pureté
5 supérieurs aux valeurs minimales habituellement requises, comme par exemple une teneur maximale en F de 0,2 % et en Fe de 0,05 %.

Au lieu d'évacuer la solution aqueuse de $CaCl_2$, issue du filtre à bande 16, on peut aussi prévoir de la diriger, par des conduits 19 et 20, vers un réacteur 21 qui est alimenté par le conduit 22 en une solution
10 aqueuse d'acide sulfurique. Dans ce réacteur, agité à une température d'environ 60°C, pendant une heure, il se forme du sulfate de calcium insoluble, qui précipite sous une forme très pure. Par le conduit 23, la liqueur résultant de l'attaque sulfurique est soumise à une étape de séparation, par exemple par filtration en 24. La phase solide formée du
15 sulfate de calcium est évacuée en 25 et la phase liquide formée d'une solution aqueuse de HCl très pure est renvoyée, par le conduit 26, au conduit d'alimentation en acide chlorhydrique dilué 3.

Comme l'acide sulfurique est plus fréquent et plus disponible en grandes quantités que l'acide chlorhydrique, ce recyclage permet
20 d'améliorer encore le rendement de l'attaque chlorhydrique et même de prévoir celle-ci en des endroits où le HCl est difficile à se procurer.

D'une manière alternative, on peut, préalablement au réacteur d'attaque sulfurique, faire passer la solution aqueuse de $CaCl_2$ issue du filtre à bande 16 dans une cuve de neutralisation supplémentaire 27, en
25 passant par le conduit 28.

Dans cette cuve 27 on introduit à nouveau un agent neutralisant, en 29, de préférence de la chaux hydratée ou du carbonate de calcium, de façon à atteindre un pH de l'ordre de 9-10, ce qui a pour effet de faire précipiter toutes les impuretés résiduelles, telles les métaux amphotères,
30 etc. La suspension obtenue est transférée par le conduit 30 à un

séparateur 31. Le gâteau séparé est évacué en 32 et le filtrat très pur formé de CaCl_2 en solution aqueuse est conduit, par l'intermédiaire des conduits 33 et 20, au réacteur d'attaque sulfurique 21.

5 On peut bien entendu envisager aussi d'alimenter la source en acide chlorhydrique dilué par une solution aqueuse de CaCl_2 issue d'un autre procédé en traitant éventuellement préalablement cette solution aqueuse par une attaque sulfurique, comme dans le réacteur 21, après éventuellement une neutralisation comme dans le dispositif de neutralisation 27.

10 L'invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à l'aide d'un exemple de réalisation, donné à titre non limitatif.

Exemple

a. Du minerai de phosphate d'origine syrienne présentant une teneur en P_2O_5 de 30 % en poids est mis en oeuvre.

15 L'attaque du minerai est effectuée de manière discontinue à l'aide d'une solution aqueuse présentant une teneur pondérale en HCl de 7,4 %, à la température de 25°C. Dans cet exemple, la digestion est effectuée en co-courant dans un réacteur muni d'un agitateur et elle dure environ 30 minutes par lot.

20 La quantité de HCl ajoutée est déterminée par un rapport molaire entre le HCl ajouté au minerai et le Ca présent dans celui-ci (un rapport $\text{HCl}/\text{Ca} = 1$ étant défini comme une addition de HCl telle que tout le Ca du minerai est dissous sous forme de CaCl_2 dans la phase aqueuse). L'attaque du minerai est dans cet exemple réalisée à plusieurs rapports
25 HCl/Ca variant de 0,6 à 0,9.

Après la digestion, la suspension est filtrée et le filtrat est soumis à une neutralisation par de la chaux hydratée de façon à obtenir un gâteau de DCP précipité.

Une analyse du rendement en P_2O_5 solubilisé et des teneurs en F et en Fe^{++} dans le DCP est alors effectuée, ce qui donne les résultats suivants :

Rapport HCl/Ca	Rendement en P_2O_5 solubilisé % en poids	Fraction de minerai sous forme de résidu % en poids	Fluor dans DCP % en poids	Fer dans DCP % en poids
0,6	80	55	0,41	0,06
0,7	92	52	0,48	0,064
0,8	95	48	0,65	0,096
0,9	96	47	0,78	0,12

5 Comme on peut le voir, bien que le rendement en P_2O_5 solubilisé soit tout à fait acceptable, les teneurs en Fe et F dans le DCP final sont trop élevées ($F > 0,2$ % en poids et $Fe > 0,05$ % en poids).

b. On effectue une attaque du même minerai. L'attaque du minerai a lieu de manière discontinue à l'aide d'une solution aqueuse présentant une teneur pondérale en HCl de 7,4 %, à la température de 25°C. Dans cet exemple la digestion dure environ 30 minutes par lot et le rapport molaire HCl/Ca est réglé à 0,9.

15 Avant la première séparation liquide/solide, on effectue un contrôle du pH par de la chaux hydratée, et cela pour ajuster différentes valeurs, puis on filtre, et on neutralise à nouveau pour faire précipiter le DCP qu'on sépare sous forme d'un gâteau.

Le résultat des analyses donne les valeurs suivantes :

pH	Rendement en P ₂ O ₅ solubilisé % en poids	Fluor dans DCP % en poids	Fe dans DCP % en poids
0,6	95	0,79	0,12
1,3	78	0,25	0,05
1,5	77	0,074	0,04
1,7	67	0,047	0,036
1,9	54	0,055	0,036

5 Comme on peut le voir, en ajustant le pH dans la gamme de 1,3 à 1,5 avant la filtration de la première séparation liquide/solide, on rend parfaitement exploitable un minerai qui, sans préneutralisation, ne l'était pas, du moins par une attaque à l'acide chlorhydrique dilué. Les rendements en P₂O₅ solubilisé sont encore acceptables et le degré de pureté du produit final obtenu est excellent. Une seule étape de séparation d'impuretés est nécessaire pour cela.

10 Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée à cet exemple de réalisation et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'attaque de minerai de phosphate, comprenant :

-
- 5 – une digestion de minerai de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse, dans laquelle du phosphate de calcium est en solution, et d'une phase solide insoluble, contenant des impuretés,
- 10 – une première séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque,
 - une neutralisation préalable d'un milieu aqueux contenant du phosphate de calcium en solution à un premier pH inférieur au pH auquel une part significative de ce phosphate de calcium en solution
 - 15 précipite sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP), avec précipitation d'impuretés,
 - un isolement des impuretés précipitées à partir du milieu aqueux préalablement neutralisé,
 - une neutralisation ultérieure dudit milieu aqueux préalablement
 - 20 neutralisé à un second pH supérieur au premier pH susdit, avec précipitation de DCP, et
 - une deuxième séparation entre le milieu aqueux ultérieurement neutralisé, qui est une solution aqueuse de chlorure de calcium, et du DCP précipité,
 - 25 caractérisé en ce qu'il comprend, une digestion, en une étape et en courant, de minerai de phosphate présentant une teneur en P_2O_5 supérieure à 20 % en poids par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique présentant une concentration en HCl inférieure à 10 % en poids et en ce que, pour atteindre ledit premier pH, ladite neutralisation
 - 30 préalable est effectuée avant ladite première séparation dans ladite

liqueur d'attaque comme milieu aqueux contenant du phosphate de calcium en solution, l'isolement des impuretés précipitées ayant lieu pendant ladite première séparation de ladite phase solide insoluble, et ledit milieu aqueux préalablement neutralisé et soumis à ladite neutralisation ultérieure étant formé de la phase aqueuse séparée, issue de la première séparation.

5 2. Procédé suivant la revendications 1 , caractérisé en ce que ledit premier pH de la liqueur d'attaque est ajusté par ladite neutralisation préalable à une valeur comprise entre 0,8 et 4, de préférence entre 1,3 et 1,5

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit second pH de ladite phase aqueuse séparée issue de la première séparation est ajusté par ladite neutralisation ultérieure à une valeur d'au moins 4,5, de préférence d'au moins 5.

15 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites neutralisations préalable et ultérieure sont réalisées à l'aide d'une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde , de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

20 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la digestion est effectuée à température ambiante.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable de formation de ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique, par dilution d'acide chlorhydrique concentré dans l'eau.

25 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable de formation de ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique, par traitement par de

l'acide sulfurique d'une solution aqueuse de chlorure de calcium et élimination à partir de celle-ci d'un précipité de sulfate de calcium.

5 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le minerai de phosphate présente une teneur en P_2O_5 de 25 à 35 % en poids.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique mise en œuvre dans la digestion présente une concentration en HCl de l'ordre de 3 à 8 %, de préférence de 5 à 7,4 % en poids.

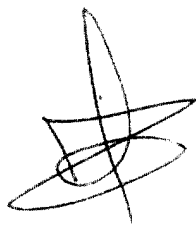
10 10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend un traitement de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du
15 précipité de sulfate de calcium et un recyclage au moins partiel, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

20 11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une neutralisation supplémentaire de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium, de manière à ajuster, dans cette solution aqueuse, un pH supérieur au pH de la neutralisation ultérieure, et à précipiter des impuretés résiduelles, et une élimination de ces impuretés à partir de ladite solution aqueuse, un
25 traitement de celle-ci par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le pH de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium est ajusté par ladite neutralisation supplémentaire à une valeur d'au moins 8,5, de préférence d'au moins 9.

5 13. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la neutralisation supplémentaire est réalisée à l'aide d'une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

10 14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la digestion a lieu dans un réacteur muni d'un agitateur.



*Dix septième et dernier feuillet
Rabat, le .*

1/2

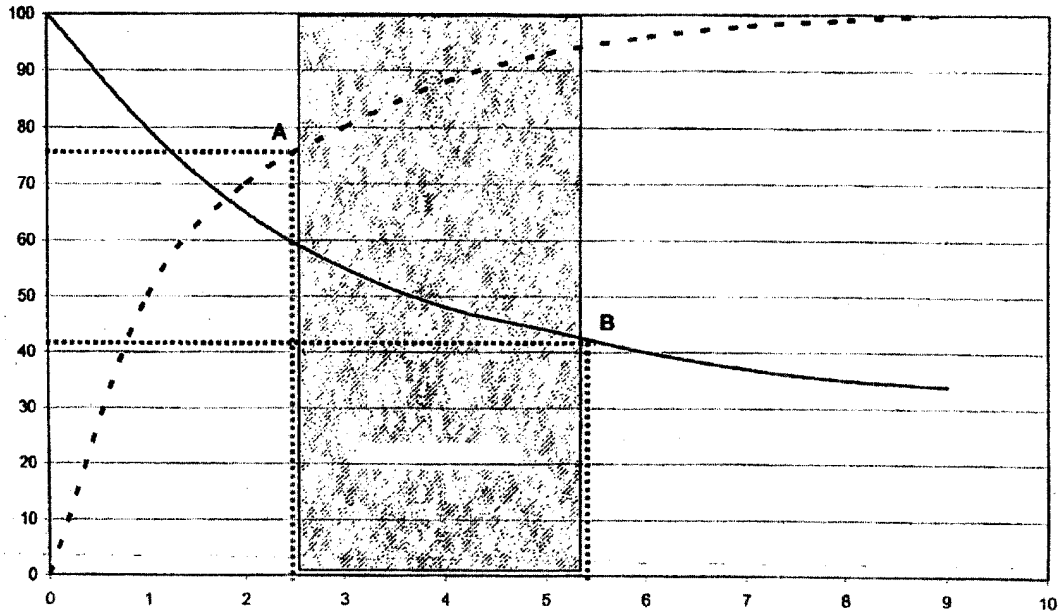


Fig. 1

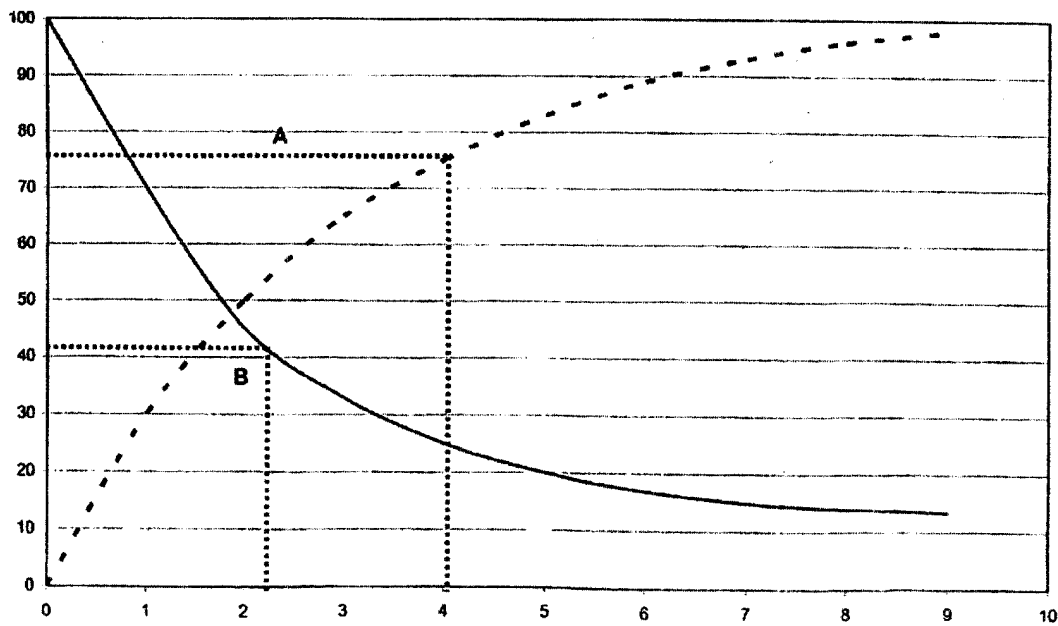


Fig. 2

2/2

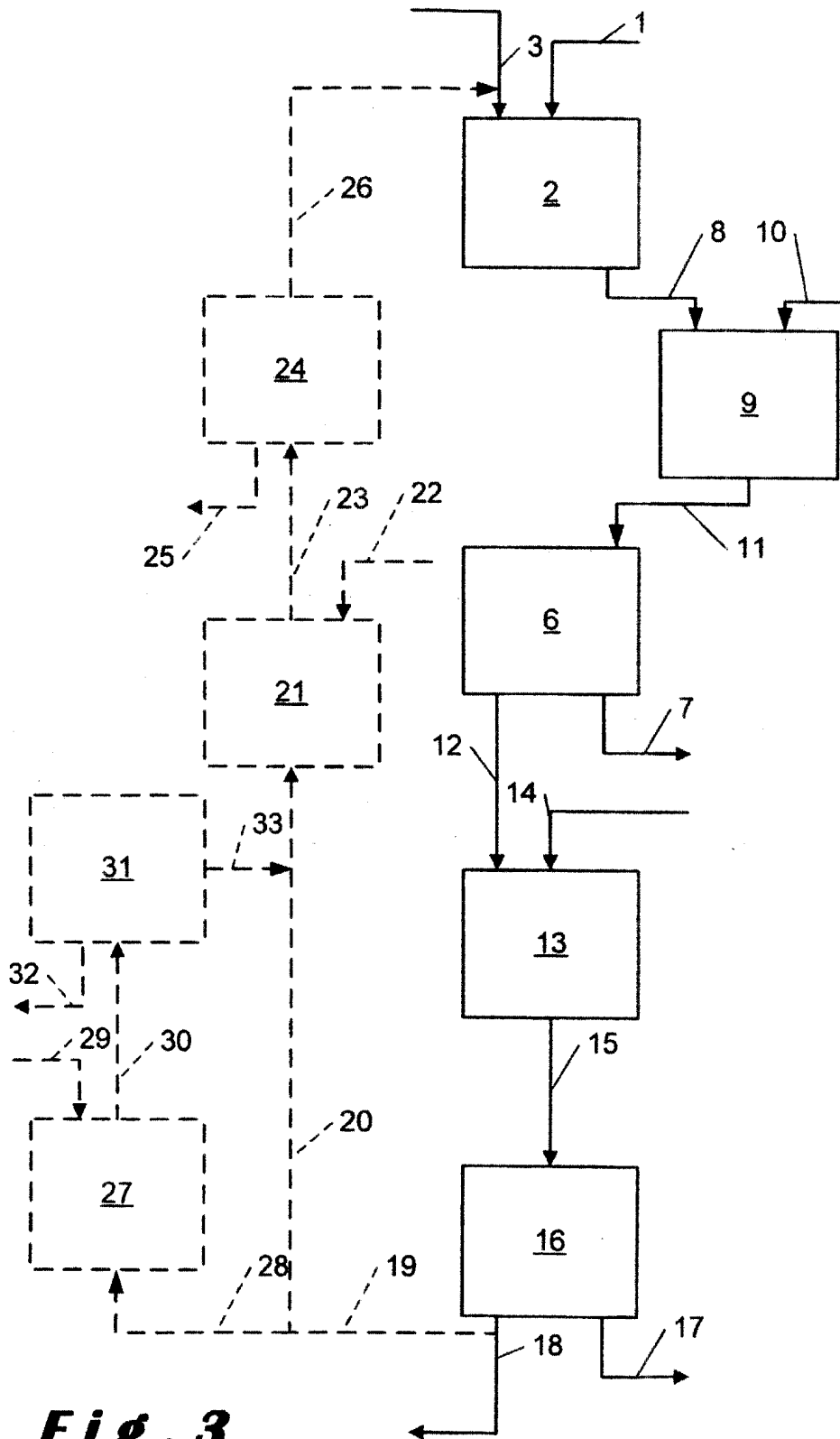


Fig. 3