



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 30370 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/18**
- (43) Date de publication : **01.04.2009**
- 
- (21) N° Dépôt : **30260**
- (22) Date de Dépôt : **28.09.2007**
- (71) Demandeur(s) : **CERPHOS, 73-87 BD MOULAY ISMAIL, ROCHES NOIRES 20300 CASABLANCA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **HAJIBA MOSSADIK**
- (74) Mandataire : **ALI SABAH**
- 
- (54) Titre : **PROCEDE DE VALORISATION DU FLUOR PRODUIT LORS DE LA PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR VOIE HUMIDE, PAR LA COPRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE, DE LA FLUORINE ET DE LA SILICE AMORPHE**
- (57) Abrégé : **CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES DES PHOSPHATES MINERAUX GROUPE OCP PROCEDE DE VALORISATION DU FLUOR, PRODUIT LORS DE LA PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR VOIE HUMIDE, PAR LA CO-PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE, DE LA FLUORINE ET DE LA SILICE AMORPHE** La digestion des phosphates à basses températures, par l'acide phosphorique dilué (15 à 27 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) suivie d'une attaque par l'acide fluosilicique permet de produire de l'acide phosphorique, de la fluorine et de la silice amorphe. La bouillie produite dans le cas de cette invention est centrifugée pour séparer les trois phases. L'acide phosphorique produit à des concentrations supérieurs à 27 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est concentré pour donner un acide concentré en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou utilisé comme tel pour la production d'engrais ou utilisée comme vecteur de la fluorine vers une unité d'attaque par l'acide sulfurique pour produire l'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique concentré à plus que 42 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La silice amorphe produite, complètement réactive est introduite de préférence dans les cuves d'attaque des phosphates par l'acide sulfurique. L'introduction de cette silice améliore les performances de ces unités conventionnelles, réduit le taux de fluor dégagé au niveau des unités attaque-filtration et réduit la corrosivité des équipements par HF. REFERENCES CITES : BREVETS 1,313,379 08/1919 Heckenbleikner 2,636,806 05/1950

Winter 2,094,282 09/1982 Radheshyam Vyas et al 4,557,915 10/1985 Nineuil 5,180,569  
01/1993 Erickson et al. 5,427,757 06/1995 Erickson et al. 5,531,975 07/1996 Erickson et al.

## CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES DES PHOSPHATES MINERAUX

## GROUPE OCP

## BREVET D'INVENTION

PROCEDE DE VALORISATION DU FLUOR, PRODUIT LORS DE  
LA PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR VOIE HUMIDE,  
PAR LA CO-PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE, DE LA  
FLUORINE ET DE LA SILICE AMORPHE

## RESUME

La digestion des phosphates à basses températures, par l'acide phosphorique dilué (15 à 27 %  $P_2O_5$ ) suivie d'une attaque par l'acide fluosilicique permet de produire de l'acide phosphorique, de la fluorine et de la silice amorphe. La bouillie produite dans le cas de cette invention est centrifugée pour séparer les trois phases.

L'acide phosphorique produit à des concentrations supérieurs à 27 %  $P_2O_5$  est concentré pour donner un acide concentré en  $P_2O_5$  ou utilisé comme tel pour la production d'engrais ou utilisée comme vecteur de la fluorine vers une unité d'attaque par l'acide sulfurique pour produire l'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique concentré à plus que 42 %  $P_2O_5$ . La silice amorphe produite, complètement réactive est introduite de préférence dans les cuves d'attaque des phosphates par l'acide sulfurique. L'introduction de cette silice améliore les performances de ces unités conventionnelles, réduit le taux de fluor dégagé au niveau des unités attaque-filtration et réduit la corrosivité des équipements par HF.

## REFERENCES CITES : BREVETS

1,313,379	08/1919	Heckenbleikner
2,636,806	05/1950	Winter
2,094,282	09/1982	Radheshyam Vyas et al.
4,557,915	10/1985	Nineuil
5,180,569	01/1993	Erickson et al.
5,427,757	06/1995	Erickson et al.
5,531,975	07/1996	Erickson et al.

## INTRODUCTION

Les phosphates, dans les différents gisements mondiaux, contiennent jusqu'à 4,5 % de fluor. Lors de la transformation des phosphates par attaque acide, des proportions du fluor, différentes selon le procédé adopté et selon le profil du phosphate utilisé, s'échappent au différentes étapes, notamment, lors des opérations d'attaque - filtration et de concentration d'acide phosphorique sous vide. Dans le cas du procédé dihydrate, le pourcentage le plus important du fluor, initialement introduit, s'échappe au niveau de l'unité de concentration, sous forme de  $\text{SiF}_4$  et HF. Ces gaz sont lavés et le fluor est récupéré sous forme liquide : solution d'acide fluosilicique.

Pendant ces dernières décennies, les méthodes de captation du fluor n'ont cessé d'être améliorées et affinées ; le rendement en fluor d'être augmenté, la pureté de l'acide fluosilicique récupéré d'être améliorée et l'exploitation des équipements de captation d'être simplifiée. Le problème alors est la valorisation de l'acide fluosilicique ainsi produit, qui pose un problème écologique et économique importants.

D'un autre côté, les quantités des phosphates transformés annuellement dans le monde sont très importantes. Chose qui fait des roches phosphatées une source d'avenir pour la production du fluor. Notamment devant un marché mondial dont la demande en fluor est en pleine augmentation alors que les ressources naturelles traditionnelles du fluor (spath fluor et cryolithe) sont limitées.

Pour toutes ces raisons, on n'a pas cessé d'explorer de nouvelles voies ou de développer et d'innover des processus déjà explorés pour valoriser l'acide fluosilicique co-produit par l'industrie chimique des phosphates.

Pour les producteurs d'acide phosphorique, le procédé mis au point au CERPHOS et exposé dans ce brevet, leur offre une voix complémentaire et parfaitement intégré aux unités phosphoriques existantes. Cette voix permettra aux phosphatiers d'entrer dans une chimie diversifiée tout en exploitant un procédé relativement similaire à leur champ de travail : attaque des phosphates par voie humide. Tous les produits générés par ce procédé sont valorisables et de haute valeur ajoutée, ce qui en fait un procédé rentable économiquement.

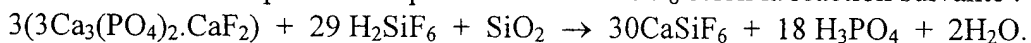
## ETAT DE L'ART

Des procédés d'attaque des phosphates par l'acide fluosilicique ont été brevetés et ce depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle.

Le brevet 1.313.379 de Heckenbleikner, en 1919, intitulé "Process of making phosphoric acid" révèle une invention de procédé de production d'acide phosphorique, de grande pureté, par attaque de phosphates finement broyés par un mélange d'acide fluosilicique dilué et d'acide fluorhydrique. Dans ce brevet on affirme que l'acide phosphorique produit est très facilement filtrable. Cependant, Winter en 1953 mentionne, dans son brevet 2.636.806, que cette filtration est impossible.

Winter, mentionne aussi, dans son brevet 2.636.806 intitulé « Acidulation of phosphate rock », que la formation de fluosilicate de calcium pure est difficile à atteindre à cause de sa tendance à se décomposer.

Dans ce brevet il décrit un procédé de production de  $\text{CaSiF}_6$  selon la réaction suivante :



Le produit de cette réaction est une solution diluée d'acide phosphorique, très impur, contenant de l'acide fluosilicique et des fluosilicates de calcium solubles. Multiples étapes sont nécessaires pour éliminer les impuretés, concentrer l'acide et déposer les fluosilicates de calcium. Ces fluosilicates sont généralement utilisés pour produire la fluorine.

Un autre brevet 2.094.282, en 1982 de Radheshyam, intitulé « Phosphoric acid manufacture » décrit également un procédé de production de fluosilicates de calcium et d'acide phosphorique par attaque des phosphates par l'acide fluosilicique. Les produits sont séparés par filtration, le filtrat est concentré jusqu'à la précipitation des fluosilicates de calcium. Ces fluosilicates de calcium sont ensuite traités avec une fraction de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique et de l'eau pour produire du gypse et régénérer de l'acide fluosilicique.

Dans le brevet 4.557.915 intitulé « Production of phosphoric acid », Nineuil, en 1985, décrit un procédé d'attaque des phosphates par l'acide fluosilicique et l'acide phosphorique. Après filtration ce procédé permet la production de l'acide phosphorique et d'un produit solide composé de gypse et de chukhrovite.

Erickson, dans ses brevets (5.180.569, 1993 - 5.427.757, 1995 et 5.531.975, 1996), décrit un procédé d'attaque des phosphates par l'acide fluosilicique pour produire l'acide phosphorique, la fluorine et la silice. Dans ce procédé, la température de réaction est de l'ordre de 100°C. Erickson mentionne que la bouillie produite lors de cette réaction peut être filtrée. Or il s'avère que la bouillie produite dans les conditions décrites dans ses brevets est infiltrable et aussi indécantable contrairement à ce qui est mentionné dans ces brevets où la bouillie est censée décanter dans un bac où la silice et les phosphates inattaqués se déposent pour être séparés de la suspension d'acide phosphorique et la fluorine. La centrifugation peut être par contre un mode de séparation adéquat pour ce type de bouillie.

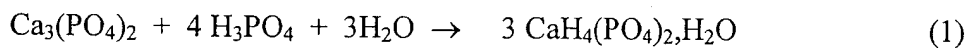
### DESCRIPTION DU PROCEDE

L'objet de cette invention est un procédé de valorisation de l'acide fluosilicique par attaque des phosphates par voie humide. Il consiste, dans une première étape, à attaquer le phosphate par un acide phosphorique faible. L'attaque se poursuit par ajout de l'acide fluosilicique, sous produit des unités de production d'acide phosphorique conventionnelle. Ce procédé présente l'avantage, en plus de la solution environnementale, de générer des produits entièrement valorisables :

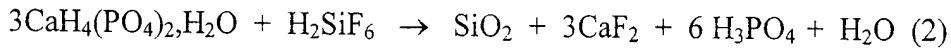
- L'acide phosphorique titrant plus de 27 %,
- La silice amorphe, entièrement réactive,
- La fluorine.

Les deux réactions principales, lors de cette attaque sont :

1. La réaction d'attaque des phosphates par l'acide phosphorique pour produire un phosphate mono-calcique selon :



2. La réaction de production de l'acide phosphorique, de la silice et de la fluorine par attaque du phosphate monocalcique par l'acide fluosilicique selon :



Les réactions d'attaque, dans le cas de cette invention, se passent dans un réacteur agité sous une température inférieure à 85°C. Les phosphates sont préalablement attaqués par l'acide phosphorique faible. La réaction se poursuit par ajout d'acide fluosilicique à température comprise entre 65 et 85°C. Une agitation rigoureuse est maintenue durant toute la réaction pour permettre une parfaite homogénéité de la bouillie et le maintien en suspension de la fluorine et la silice formées. Un antimousse est utilisé pour abattre les mousses éventuelles qui apparaissent au cours de la réaction. Des additifs peuvent y être ajoutés pour parfaire la séparation.

Le phosphate utilisé est le phosphate marocain K09 semi séché, broyé et tamisé à 400 µm. Ce procédé convient aussi à toute autre qualité de phosphate sédimentaire ou ignée. L'acide phosphorique utilisé a un taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 15 et 27 %. L'acide fluosilicique utilisé à une concentration entre 20 et 30 % en poids. Cependant, ce procédé reste valable pour tout autre concentration des acides.

La bouillie formée en fin de réaction est séparée par centrifugation. On sépare trois phases : une phase liquide : l'acide phosphorique et qui peut titrer au-delà de 27 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; deux phases solides : la fluorine et la silice amorphe avec l'excès de phosphate.

L'acide phosphorique produit avec des concentrations supérieurs à 27 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut être concentré pour donner un acide à titre élevé en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou utilisé comme tel pour la production d'engrais ou utilisé comme vecteur de la fluorine vers une unité d'attaque par l'acide sulfurique pour produire du HF. Lors de cette attaque de la fluorine, à des températures entre 120 et 250°C l'acide phosphorique est concentré à plus que 42 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cette étape nous permet donc d'obtenir, en plus du HF (produit de base de la chimie du fluor, à très haute valeur ajoutée) un acide phosphorique concentré.

La fluorine produite peut être stockée pour vente éventuelle telle quelle ou peut servir à la production de HF comme décrit précédemment.

La silice amorphe produite, mélangée à l'excès de phosphate, peut être refoulée telle qu'elle vers les cuves d'attaque, des unités phosphoriques conventionnelles, à l'acide sulfurique. Cette silice, entièrement amorphe, permet de fixer le fluor libre au niveau de l'opération d'attaque des phosphates selon la réaction simplifiée suivante :



La complexation du fluor à ce stade permet :

- d'améliorer la cristallisation du phosphogypse et donc le rendement chimique et la productivité des unités d'attaque filtration par voie sulfurique,
- d'augmenter le taux de fluor accompagnant l'acide phosphorique et par suite le tonnage d'acide fluosilicique récupéré et donc le profit généré par ce procédé (réduction de la consommation de soufre et génération davantage de silice et de fluorine),
- de réduire la corrosivité du milieu réactionnel due au fluor libre,

- de réduire le taux de fluor dégagé au niveau des ateliers d'attaque filtration et donc d'améliorer davantage les conditions environnementales du site et les conditions de travail.

### Exemple :

Plusieurs essais ont été menés avec l'acide fluosilicique de concentrations comprises entre 20 et 30 % en poids. Dans ces essais le phosphate K09 marocain, semi séché est pré-attaqué par l'acide phosphorique dilué. La réaction se poursuit par ajout de l'acide fluosilicique dont un rapport molaire Ca/F > 0,5. La température de réaction est inférieure à 90°C et de préférence de 70 °C. Une agitation rigoureuse est maintenue tout au long de la réaction. La bouillie formée est séparée par centrifugation. Trois phases sont séparées, les analyses chimiques et physiques montrent que :

- 1- la phase liquide est de l'acide phosphorique,
- 2- la première phase solide est la fluorine imprégnée d'ACP,
- 3- la deuxième phase solide est la silice amorphe + l'excès de phosphate sous forme monocalcique.

Tableau 1 : Composition type de l'acide phosphorique produit

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	F (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
26,50	1,01	0,54	1,58	0,37	0,01	0,19

Tableau 2 : Composition type de la fluorine, telle quelle, produite

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	F (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
15,17	22,22	0,82	35,24	2,21	0,78	0,19

Cette voie de valorisation de l'acide fluosilicique permet donc aux exploitants des phosphates, en plus de la résolution d'un problème environnemental, d'acquérir un procédé à produits entièrement valorisables et générateur de profit. L'utilisation partielle de l'acide fluosilicique pour l'attaque des phosphates au lieu de l'acide sulfurique permet, en plus, aux producteurs d'acide phosphorique de réaliser une économie sur l'achat de soufre.

## REVANDICATIONS

- 1- Un procédé de production, à basses températures, de l'acide phosphorique de titre supérieur à 27 %  $P_2O_5$ , de la fluorine et de la silice amorphe par attaque des phosphates par l'acide phosphorique et l'acide fluosilicique.
- 2- Le procédé de la revendication 1 dans lequel une pré-attaque des phosphates par l'acide phosphorique est effectuée à basse température notamment entre 10 et 80 °C. La réaction des phosphates avec l'acide fluosilicique est ensuite poursuivie à température comprise entre 65 et 85 °C.
- 3- Le procédé de la revendication 1 dans lequel l'acide phosphorique utilisé a un taux de  $P_2O_5$  entre 15 et 27 %. L'acide fluosilicique utilisé à une concentration entre 20 et 30 % en poids. Cependant, ce procédé reste valable pour toute autre concentration des acides.
- 4- Le procédé de la revendication 1 dans lequel on réalise une première attaque des phosphates par l'acide phosphorique pendant 15 minutes à 1 heures. L'attaque par l'acide fluosilicique se poursuit pendant 1 à 3 heures.
- 5- Le procédé de la revendication 1 dans lequel la séparation des différentes phases de la bouillie est réalisée par centrifugation. La centrifugation permet de séparer trois phases : une phase liquide (l'acide phosphorique), une phase formée exclusivement de fluorine imprégnée d'acide phosphorique et une phase formée de silice amorphe avec l'excès de phosphate utilisé sous forme monocalcique.
- 6- Le procédé de la revendication 1 dans lequel l'acide phosphorique produit peut être concentré pour donner un acide à titre élevé en  $P_2O_5$  ou utilisé comme tel pour la production d'engrais ou utilisé comme vecteur de la fluorine vers une unité d'attaque par l'acide sulfurique pour produire du HF.
- 7- Le procédé de la revendication 1 dans lequel l'attaque de la fluorine par l'acide sulfurique concentré, à des températures entre 120 et 250°C, permet de concentrer l'acide phosphorique à plus que 42 %  $P_2O_5$ . Cette étape permet donc d'obtenir, en plus du HF (produit de base de la chimie du fluor, à très haute valeur ajoutée) un acide phosphorique concentré.
- 8- Le procédé de la revendication 1 dans lequel la silice amorphe produite, mélangée à l'excès de phosphate, peut être refoulée telle qu'elle vers les cuves d'attaque des unités phosphoriques conventionnelles à l'acide sulfurique. Cette silice permet de fixer le fluor libre au niveau de l'opération d'attaque des phosphates et améliore, ainsi, les performances de ces unités conventionnelles.