



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 30371 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/26**
- (43) Date de publication : **01.04.2009**

-
- (21) N° Dépôt : **30261**
- (22) Date de Dépôt : **28.09.2007**
- (71) Demandeur(s) : **CERPHOS, 73-87 BD MOULAY ISMAIL, ROCHES NOIRE 20300 CASABLANCA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **HAJIBA MOSSADIK**
- (74) Mandataire : **ALI SABAH**

-
- (54) Titre : **ATTAQUE DES PHOSPHATES PAR L'ACIDE FLUOSILICIQUE**
- (57) Abrégé : CENTRE D ETUDES ET DE RECHERCHES DES PHOSPHATES MINERAUX GROUPE OCP ATTAQUE DES PHOSPHATES PAR L'ACIDE FLUOSILICIQUE L'attaque des phosphates par l'acide fluosilicique à basses températures ($T < 80^{\circ}\text{C}$), 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 (épuré par rapport à l'acide phosphorique produit par attaque sulfurique), la fluorine (ayant un taux d'impuretés très faible, $\text{SiO}_2 < 0,1\%$ par exemple) et la silice amorphe. L'acide phosphorique produit avec des concentrations supérieures à 20% P_2O_5 est concentré pour donner un acide concentré en P_2O_5 épuré 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 et de l'acide phosphorique concentré à plus de 42 % P_2O_5 . La fluorine produite est stockée pour vente ou utilisée pour produire de l'acide fluorhydrique. La silice amorphe produite, complètement réactive est introduite dans les cuves d'attaques 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

ATTAQUE DES PHOSPHATES PAR L'ACIDE FLUOSILICIQUE

RESUME

L'attaque des phosphates par l'acide fluosilicique à basses températures ($T < 80^{\circ}\text{C}$), 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 (épuré par rapport à l'acide phosphorique produit par attaque sulfurique), la fluorine (ayant un taux d'impuretés très faible, $\text{SiO}_2 < 0,1\%$ par exemple) et la silice amorphe. L'acide phosphorique produit avec des concentrations supérieures à 20% P_2O_5 est concentré pour donner un acide concentré en P_2O_5 épuré 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 et de l'acide phosphorique concentré à plus de 42 % P_2O_5 . La fluorine produite est stockée pour vente ou utilisée pour produire de l'acide fluorhydrique. La silice amorphe produite, complètement réactive est introduite dans les cuves d'attaques 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 cours des 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 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.

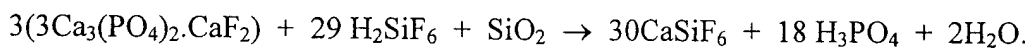
ETAT DE L'ART

Des procédés d'attaque des phosphates par l'acide fluosilicique ont été brevetés et ce depuis le début du 20^{ème} 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 pur, par attaque fluosilicique des phosphates, est difficile à atteindre à cause de sa tendance à se décomposer.

Dans son brevet Winter décrit un procédé de production de CaSiF_6 de grande pureté 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.

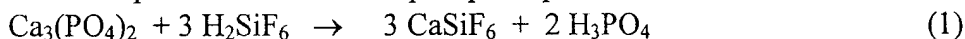
Erickson, dans ses brevets (5.180.569, 1993 - 5.427.757, 1995 et 5.531.975, 1996), décrit un procédé d'attaque des phosphates par l'acide fluosilicique pour produire l'acide phosphorique, la fluorine et la silice. Dans ce procédé la température de réaction est de l'ordre de 100°C. Erickson mentionne 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 du mélange acide phosphorique et fluorine colloïdale. La centrifugation est par contre un mode de séparation adéquat pour ce type de bouillie.

RESUME DE L'INVENTION

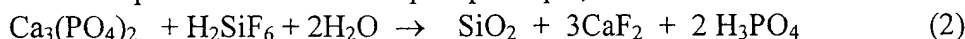
L'objet de cette invention est la production, à des températures basses, notamment comprises entre 65 et 85°C, de l'acide phosphorique, la fluorine et la silice amorphe, par attaque des phosphates par l'acide fluosilicique. Il s'agit d'un procédé de valorisation des phosphates par voie humide.

Les deux réactions principales, théoriquement envisageables lors de cette attaque sont :

1. La réaction de production de l'acide phosphorique et du fluosilicate de calcium selon :



2. La réaction de production de l'acide phosphorique, de la silice et de la fluorine selon :



D'après ces réactions un excès d'acide fluosilicique serait en faveur de la fabrication de fluosilicate de calcium. En effet, dans les conditions de production de CaF_2 , les réactifs, phosphates tricalcique et acide fluosilicique, réagissent mole à mole. Tandis que dans le cas de production de CaSiF_6 trois moles d'acide fluosilicique sont nécessaires pour une mole de phosphate tricalcique. Donc pour éviter la production de CaSiF_6 , nous devons éviter l'excès d'acide fluosilicique.

Par ailleurs, les travaux que nous avons réalisés montrent que dans toutes les conditions de la réaction (1), en travaillant en conditions stoechiométriques ou même en conditions d'excès d'acide fluosilicique, le produit final contient toujours une fraction plus ou moins importante de CaF_2 .

Dans le cas de cette invention nous avons travaillé dans des conditions d'excès de phosphate pour favoriser la formation exclusive de la fluorine d'une part, et d'autre part consommer la totalité de l'acide fluosilicique introduit. Sachant que l'un de nos principaux objectifs est l'utilisation de l'acide fluosilicique, effluent gênant de l'industrie des phosphates. D'autre part, la fluorine est un produit plus valorisable que le fluosilicate de calcium et donc sa production directe est plus intéressante économiquement.

La réaction d'attaque, dans le cas de cette invention, est réalisée à des températures inférieures à 85°C . Les phosphates réagissent avec l'acide fluosilicique à température entre 65 et 85°C . Une agitation rigoureuse est maintenue durant toute la réaction. Un antimousse est utilisé pour abattre les mousses qui apparaissent au cours de la réaction.

Dans un mode de réaction préférentiel, les phosphates sont préalablement attaqués par l'acide phosphorique de retour (« eau » de lavage des phases solides produites dans une réaction précédente).

Le phosphate utilisé est le phosphate marocain K09 sémi séché, broyé et tamisé à $400\ \mu\text{m}$. Ce procédé convient aussi à toute autre qualité de phosphate sédimentaire ou ignée. L'acide fluosilicique utilisé à une concentration entre 20 et 30 % en poids.

La bouillie formée en fin de réaction est séparée par centrifugation. On obtient trois phases : une phase liquide qui est un acide phosphorique épuré, par rapport à l'acide phosphorique produit par attaque sulfurique, et qui peut titrer au-delà de 20 % P_2O_5 ; deux phases solides : la fluorine de couleur blanchâtre et moins dense que la silice. La fluorine ainsi produite, imprégnée d'acide phosphorique contient un très faible taux d'impuretés, moins de 0,1% de SiO_2 par exemple, la troisième phase est composée de silice amorphe avec l'excès de phosphate.

L'acide phosphorique produit avec des concentrations supérieurs à 20% P_2O_5 peut être concentré pour donner un acide à titre élevé en P_2O_5 épuré pour l'utiliser dans des secteurs demandeurs d'une telle qualité d'acide 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_2O_5 (cet acide est désulfaté par ajout de phosphates). 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 épuré et concentré et un gypse de qualité marchande.

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 comprise entre 20 et 30% en poids. Dans l'essai décrit dans cet exemple, le phosphate marocain K09 semi séché réagit avec l'acide fluosilicique dont un rapport molaire Ca/F > 0,5. La température de réaction est inférieure à 90°C et de préférence 75 °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, la composition type de cet acide est présentée sur le tableau 1.
- 2- la première phase solide est la fluorine imprégnée d'acide phosphorique, la composition type de cette fluorine est présentée sur le tableau 2.
- 3- la deuxième phase solide est la silice amorphe plus l'excès de phosphate

Tableau 1 : Composition type de l'acide phosphorique produit

P ₂ O ₅ (%)	F (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
20,59	0,19	0,13	1,91	2,22	0,004	0,08

Tableau 2 : Composition type de la fluorine produite

P ₂ O ₅ (%)	F (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
8,77	20,21	0,08	33,24	1,00	0,54	0,13

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 permet, en plus, aux producteurs d'acide phosphorique de réaliser une économie sur l'achat de soufre.

REVANDICATIONS

- 1- Un procédé d'attaque des phosphates à basse température notamment entre 65 et 85°C, par l'acide fluosilicique seul.
- 2- Le procédé de la revendication 1 dans lequel une pré attaque des phosphates par « l'acide phosphorique de retour » (solution de lavage des phases solides) est effectué même à température ambiante. La réaction des phosphates avec l'acide fluosilicique est ensuite poursuivie dans des conditions de températures et d'agitation optimales.
- 3- 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.
- 4- Le procédé de la revendication 1 dans lequel l'attaque est effectuée par mélange simultané de phosphate et d'AFS dans des proportions assurant toujours une réaction en condition d'excès de phosphate. Ce mode d'attaque permet de produire exclusivement du CaF_2 .
- 5- Le procédé de la revendication 1, dans lequel un adjuvant de cristallisation est ajouté au cours de la réaction pour améliorer la séparation des deux phases solides.
- 6- Un procédé de production de solution d'HF, d'acide phosphorique concentré > 42 % P_2O_5 et un gypse de grande pureté, exempt de silice, à valeur commerciale.