



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 35516 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/237; C01B 25/234**

(43) Date de publication :
29.02.2016

(21) N° Dépôt :
35516

(22) Date de Dépôt :
28.12.2012

(71) Demandeur(s) :
**UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI, AVENUE JABRANE KHALIL JABRANE BP 299
24000 ELJADIDA (MA)**

(72) Inventeur(s) :
Bounou Yassine ; Zakaria Driss ; Ibno Namr Khalid

(74) Mandataire :
ZAKARIA Driss

(54) Titre : **Procédé et matériau naturel à base des carbonates (Ca, Mg, Fe), silice et argile (illite) pour le prétraitement de l'acide phosphorique industriel et mélanges aqueux acides.**

(57) Abrégé : La présente invention concerne le procédé de prétraitement d'acide phosphorique industriel, obtenu par attaque acide sulfurique du phosphate naturel, par un matériau naturel à base des carbonates (Ca, Mg, Fe), silice et argile (illite). Le prétraitement consiste à mettre en contact l'acide phosphorique (0 à 72%P₂O₅) à prétraiter avec le matériau naturel. Pour une élimination optimale des impuretés contenues dans l'acide phosphorique, le matériau et l'acide phosphorique doivent être mélangés à une température entre 20 et 100°C, la quantité du matériau par rapport à l'acide phosphorique doit être entre 0,1 et 5%, le temps de contact entre les constituants du mélange est au moins d'une demi-heure. Après avoir ajusté les conditions opératoires (la température, la dose du matériau et le temps de séjour) le mélange est séparé pour récupérer l'acide prétraité. Les teneurs en impuretés sont nettement inférieures à celles de départ.

31 SEPT 2015

29 FEV 2016

Titre :

(FR) Procédé et matériau naturel à base des carbonates (Ca, Mg, Fe), silice et argile (illite) pour le prétraitement de l'acide phosphorique industriel et mélanges aqueux acides.

Abrégé:

(FR) La présente invention concerne le procédé de prétraitement d'acide phosphorique industriel, obtenu par attaque acide sulfurique du phosphate naturel, par un matériau naturel à base des carbonates (Ca, Mg, Fe), silice et argile (illite). Le prétraitement consiste à mettre en contact l'acide phosphorique (0 à 72%P₂O₅) à prétraiter avec le matériau naturel. Pour une élimination optimale des impuretés contenues dans l'acide phosphorique, le matériau et l'acide phosphorique doivent être mélangés à une température entre 20 et 100°C, la quantité du matériau par rapport à l'acide phosphorique doit être entre 0,1 et 5%, le temps de contact entre les constituants du mélange est au moins d'une demi-heure. Après avoir ajusté les conditions opératoires (la température, la dose du matériau et le temps de séjour) le mélange est séparé pour récupérer l'acide prétraité. Les teneurs en impuretés sont nettement inférieures à celles de départ.

L'acide phosphorique obtenu par voie humide contient des impuretés qui étaient présentes soit dans le minerai de départ soit entraînées par les réactifs utilisés dans le procédé de production. L'acide phosphorique peut contenir jusqu'à 10 moles d'impuretés pour 100 moles d'acide phosphorique [1]. L'acide phosphorique, destiné à la production des engrais ou à la fabrication d'acide phosphorique purifié, doit être prétraité pour diminuer le taux des impuretés.

Les techniques proposées pour la purification et le prétraitement d'acide phosphorique industriel se distinguent les unes des autres par leur efficacité technique, leur rentabilité économique et leur impact sur l'environnement. Les techniques de précipitation, d'extraction liquide/liquide ou solide/liquide, de cristallisation, et d'échange d'ions sont généralement lentes [2, 3, 4] et coûteuses, sans tenir compte de la difficulté pour récupérer la totalité des solvants contenus dans l'acide traité et de la génération de la pollution [5].

Cette invention consiste à prétraiter l'acide phosphorique obtenu par voie humide, en utilisant un matériau naturel à base des carbonates (Ca, Mg, Fe), silice et argile (illite), abondant, et ne nécessitant aucun traitement préalable avec un procédé simple qui peut être inséré dans le processus de fabrication de l'acide phosphorique.

1. Matériau

Ce matériau naturel est de couleur jaunâtre, friable, ayant des grains très fins, un taux d'humidité compris entre 1 et 5% et une perte au feu de 10 à 50%. Il se compose d'une fraction argileuse de 10% à 30%, et d'une fraction grossière. La caractérisation par la

- ¹ Lotfi Monser, Mohamed Ben Amor, Mohamed Ksibi, Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon, *Chemical Engineering and Processing* 38 (1999) 267-271.
- ² Utiaga A.M, Alonso A, Ortiz I, Daoud J.A, Elreefy S.A, Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid, *Membrane science*, Vol. 164, (2000), pp.229-240.
- ³ Ettaybi E., Qafas Z, Elkacemi K, Edelah M.C, Simultaneous removal of Cd (II) and As(III) from phosphoric acid solutions by co-precipitation of CdS and As₂S₃ with Na₂S, *Science Letters*, Vol. 13, (2001).
- ⁴ Abdalbake M, Shino O, Removing the Cd(II), As(III) and sulfate ions from wet process phosphoric acid, *Periodica polytechnica. Ser. Chem. Eng.* Vol. 48, (2004), pp.63-71.
- ⁵ A. A. El-Bayaa, et al., Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand, *J. Hazard. Mater.* (2011), doi:10.1016/j.jhazmat. 2011.03.037.

diffraction des rayons X (figure 1 et 2), l'analyse par infra rouge (figure 3) et le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie de dispersion en énergie (EDAX) (figure 4), montrent que ce matériau contient principalement des phases carbonatés (dolomite, calcite, ankérite), des phases argileuses (illite) et de la silice. L'opération de préparation du matériau se limite à un simple broyage.

2. Procédé de prétraitement

Le procédé de prétraitement comporte les étapes suivantes :

- 1) Ajustement des paramètres de marche du processus de prétraitement par rapport au profil d'acide phosphorique à traiter, notamment la température et la quantité du matériau.
- 2) Ajout du matériau (poudre ou en suspension)
- 3) Agitation du mélange.
- 4) Filtration du mélange obtenu pour récupérer l'acide phosphorique

L'ordre des étapes n'est pas sans importance sur l'efficacité de prétraitement. Le procédé peut comporter après la dernière étape un traitement du gâteau de filtration pour la dépollution des précipités. L'addition du matériau peut être réalisée en continu ou en discontinu de manière à faciliter la diffusion du matériau dans le milieu réactionnel. Ce procédé est facile à implémenter dans les procédés existants de production d'acide phosphorique du fait qu'il demande de faibles investissements supplémentaires.

3. Mécanismes et paramètre de marche du procédé de prétraitement

Le diffractogramme X (figure 5) du solide récupéré après prétraitement de l'acide montre qu'il est formé principalement du gypse et du quartz, cela suppose une dissolution totale du matériau nature et formation du CaSO_4 suite à une réaction chimique entre le calcium présent dans le matériau naturel et les ions sulfates contenus dans l'acide.

Le fluor est éliminé par réaction chimique soit avec la silice contenue dans le matériau naturel pour former l'acide H_2SiF_6 [6,7] ou avec l'aluminium en formant des complexes très stables. Ces complexes précipitent sous forme de $\text{AlF}_6\text{MgNa}, 6\text{H}_2\text{O}$ (Ralsomite) dans l'acide phosphorique dont la teneur en P_2O_5 variant entre 30 et 40% et sous la forme $\text{Al}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8,4\text{H}_2\text{O}$ dans les acides ayant une teneur en P_2O_5 dans l'intervalle 50-54% P_2O_5 [8, 9], ce qui entraîne une diminution simultanée du fluor, aluminium, sodium et potassium.

La matière organique est retenue par adsorption sur le solide formé (le gypse), l'isotherme d'adsorption (figure 6) est de type L d'après la classification de Giles et al. [10]. Ce qui suggère une affinité entre la matière organique et le gypse.

⁶ A. A. El-Asmy, H. M. Serag, M. A. Mahdy, M. I. Amin, Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride Separation and Purification Technology 61 (2008) 287-292.

⁷ Z. Qafas, K. El-Kacemi, E. Ennaassia, M. Chahib, Study of the removal of fluoride from phosphoric acid solutions by precipitation of Na_2SiF_6 with Na_2CO_3 , Sci. Lett. 3 (3) (2002).

⁸ BECKER, P., « Phosphates and Phosphoric Acid », Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Processes, Dekker, New York, 1989.

⁹ Martynowicz, E.T.M.J., 1994. Impurity Uptake in Calcium Sulfate during Phosphoric Acid Processing. PhD thesis, Delft University of Technology (The Netherlands).

¹⁰ Giles, C.H., McEwans, T.H., Nakhwa, S., Smith, D., 1960. Studies in adsorption: Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use on diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of soils. J. Chem. Soc. 786, 3973-3993.

La figure 7 représente les isothermes d'adsorption des éléments Cr, Cd, V et Ni (à titre indicatif). Ces isothermes présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Elles sont de type S. Ce qui suggère un mécanisme d'adsorption multicouche pour les métaux.

L'élimination des impuretés dépend de la quantité du matériau, de la température de la réaction et du temps de séjour. Les études d'optimisation ont prouvé que la température du mélange (matériau+acide phosphorique) doit être entre 20°C et 100°C, avantageusement 80°C. La quantité du matériau doit être ajustée en fonction de la concentration des impuretés, et particulièrement avec la teneur en sulfates. Pour un acide ayant un taux de sulfate de l'ordre de 2%, la dose massique du matériau est entre 1 et 5% (matériau/acide phosphorique), avantageusement 3%. Ces deux paramètres ont un effet synergique avec le temps de séjour. Dans des conditions favorables, c'est-à-dire 80°C et dose = 3%, le temps de séjour est supérieur à 1/2 heure. Pour des raisons économiques, il n'est pas souhaitable de poursuivre l'opération pendant des durées supérieures à 2 heures.

Ainsi, le procédé selon la présente invention permet d'améliorer la qualité d'acide phosphorique. L'exemple non limitatif suivant illustre l'invention :

Exemple :

Le prétraitement effectué dans les conditions avantageuses (3% du matériau naturel, température de 80°C), à la pression atmosphérique et sous agitation contrôlées pendant une heure, suivie d'une filtration, a permis d'obtenir un acide phosphorique avec une qualité remarquable (Figure 8).

Les résultats des analyses avant et après traitement sont présentés dans le tableau I. Nous constatons une nette diminution des taux des sulfates, du fluore, de la matière organique (C) et des métaux. En revanche, les taux du calcium et du magnésium ont augmenté suite à la dissolution totale du matériau naturel. Il est important de noter que ce procédé a permis de récupérer l'acide phosphorique avec un taux de P₂O₅ supérieur à celui de départ.

Tableau I : Taux des impuretés chimiques avant et après traitement de purification

Impuretés	P ₂ O ₅	SO ₄	F	Fe	Al	As	Cd	Cr	Ni	Ca	Mg	C
Avant traitement	54%	2,5%	0,32%	0,33%	0,16%	13ppm	21ppm	400ppm	67ppm	0,025%	0,3%	120ppm
Après traitement	60%	0,07%	0,19%	0,17%	0,10%	7ppm	10ppm	250ppm	44ppm	0,1%	0,31%	15ppm

Revendications :

1. Procédé de prétraitement de l'acide phosphorique industriel ou toutes autres solutions acides phosphoriques, en vue de minimiser la concentration des sulfates, fluor, matières organiques et métaux lourds, par l'utilisation d'une roche dolomitique extraite d'une couche appartenant à une formation géologique reconnue par des faciès calcaires et marnocalcaires.
2. Procédé selon la revendication 1, comporte les étapes suivantes :
 - a) Ajustement des paramètres de marche (la quantité de la roche dolomitique, la température et la durée du traitement) du processus de prétraitement par rapport au profil d'acide phosphorique à traiter.
 - b) Ajout de la quantité nécessaire de la roche dolomitique, sous forme de poudre ou en suspension, à l'acide phosphorique à traiter dans un réacteur maintenu sous agitation à la température requise.
 - c) Séparation du mélange obtenu pour récupérer l'acide phosphorique prétraité
3. Procédé selon la revendication 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide phosphorique de départ est obtenu par attaque des roches de phosphates par l'acide sulfurique, l'élimination des impuretés peut avoir lieu à n'importe quel étape du processus de fabrication de l'acide phosphorique, de préférence après l'étape de concentration d'acide phosphorique.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, la roche dolomitique, dont les composantes sont principalement la dolomite, la calcite et l'argile (type illite), peuvent être utilisées séparément ou mélangées à n'importe quelle composition.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, une cascade de température est souhaitable pour éliminer les différentes impuretés :
 - a) A environ 80°C pour éliminer les sulfates, le fluor et les matières organiques
 - b) Légèrement supérieure à la température ambiante pour éliminer les métaux lourds.
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, l'ajustement de la quantité de la roche dolomitique s'effectue en fonction de la concentration des impuretés dans l'acide phosphorique de départ et de la nature des impuretés à éliminer. A titre d'exemple, Pour un acide titrant 2,5% en sulfates et 0,3% en fluor, la quantité de la roche dolomitique (environ 74% dolomite-calcite, 6% silice et 20% illite) est d'environ 1 à 5% (masse de la roche/masse d'acide phosphorique).
7. Procédé selon les revendications 1 à 6, les boues chargées d'impuretés sont séparées par les méthodes classiques de séparation solide-liquide telles que la décantation, la centrifugation ou la filtration.

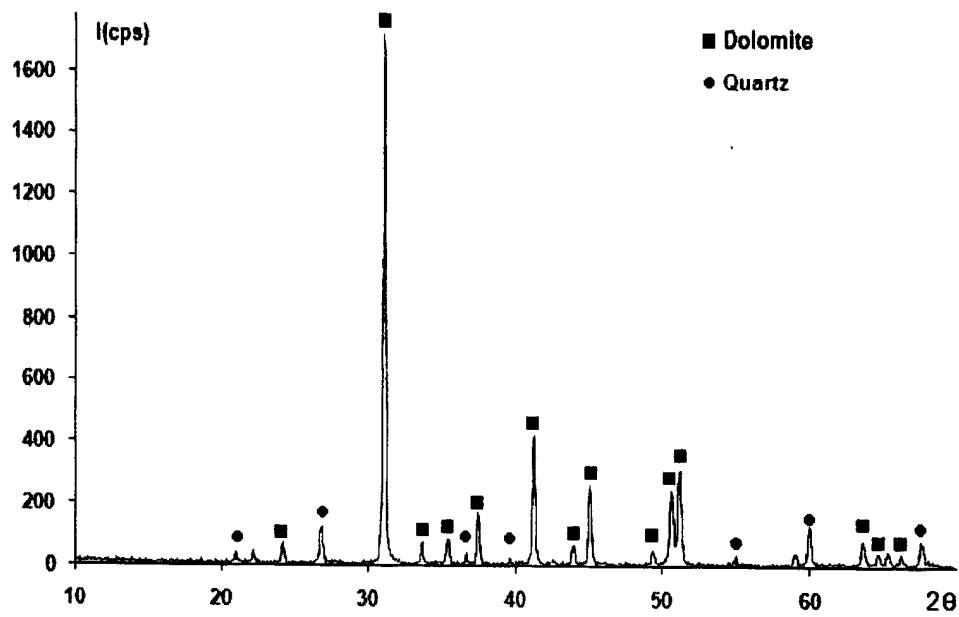


Figure 1 : Diffractogramme X (Cu Kα) de la fraction grossière du matériau naturel

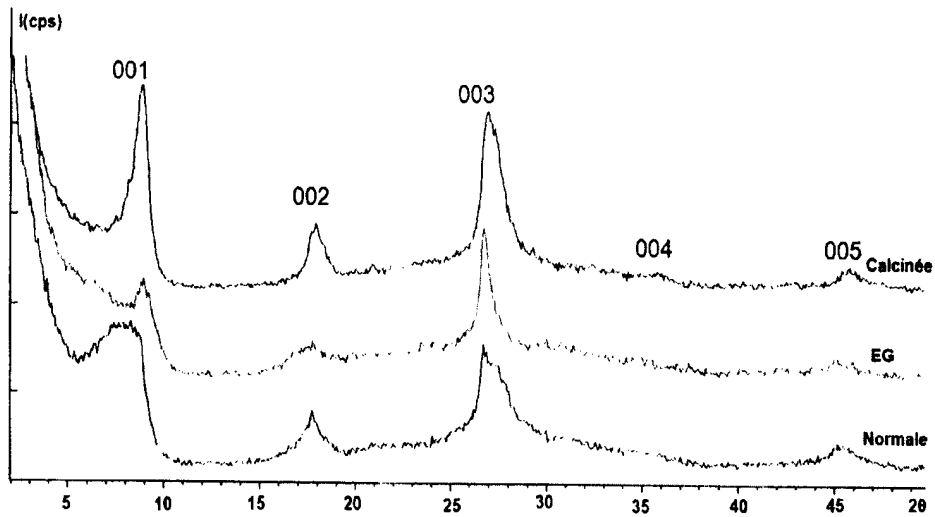


Figure 2 : Diffractogrammes X (Cu Kα) de la fraction argileuse du matériau naturel

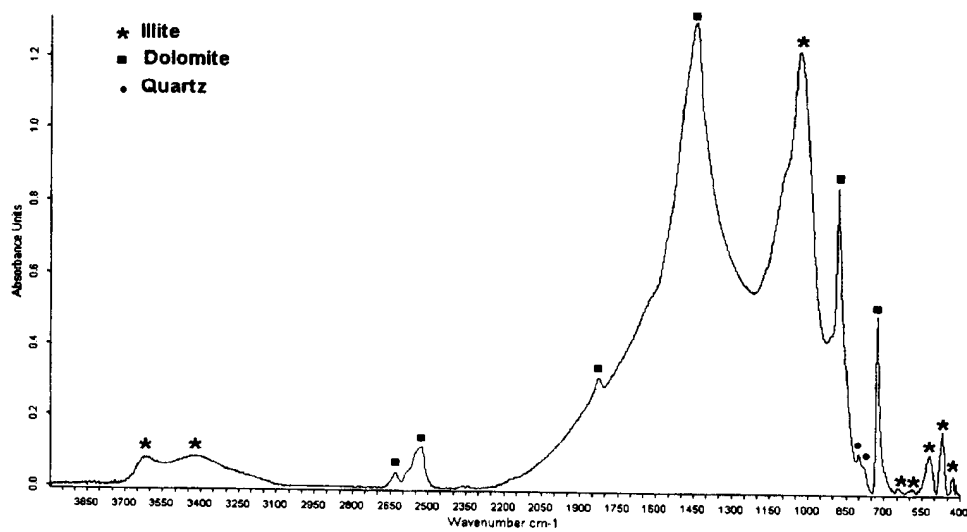


Figure 3 : Spectre infrarouge du matériau naturel

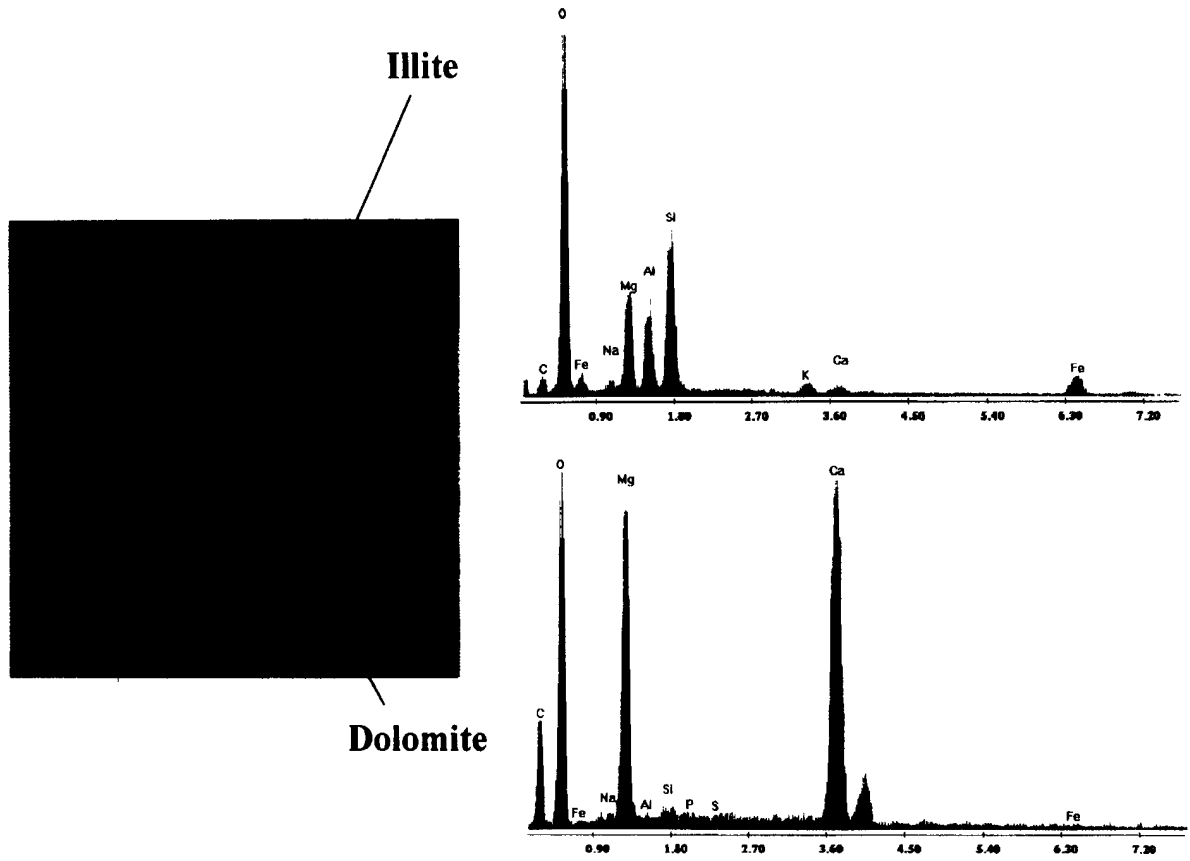


Figure 4 : Images MEB et spectres EDAX effectués sur lame mince du matériau naturel.

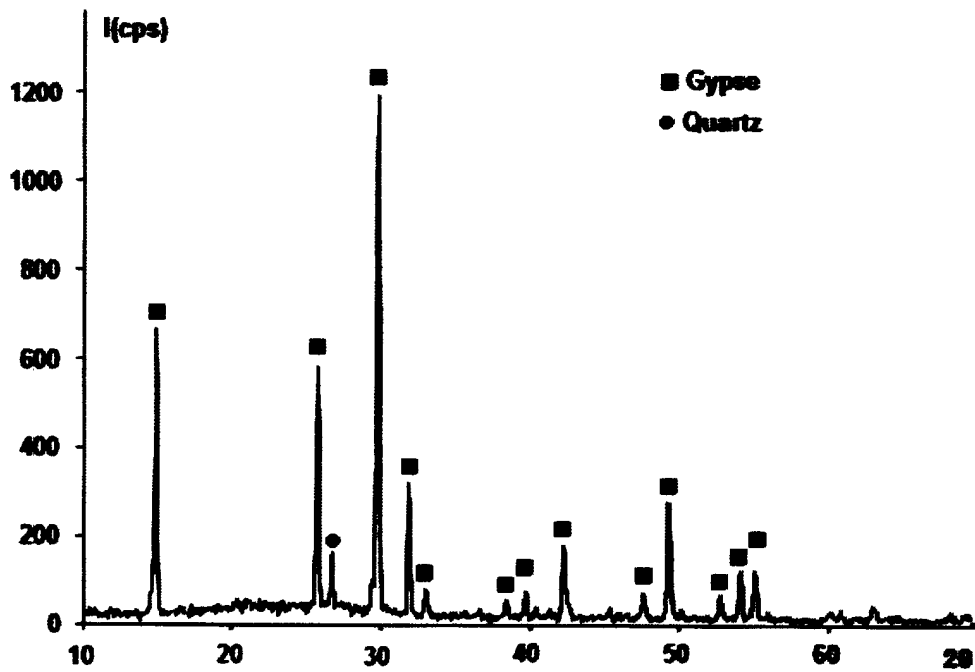


Figure 5 : Diffractogramme X (Cu $K\alpha$) du solide récupéré après prétraitement



**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR
LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17/97 relative à la
protection de la propriété industrielle*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 35516 Date de dépôt : 28/12/2012	N° de la demande PCT : Date de dépôt PCT:
Déposant : UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI	Date de Priorité :
Intitulé de l'invention : Procédé et matériau naturel à base des carbonates (Ca, Mg, Fe), silice et argile (illite) pour le prétraitement de l'acide phosphorique industriel et mélanges aqueux acides.	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C 01B 25/234, 25/237	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 16/02/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	
Email : elkadiri@ompic.ma	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
1-7
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)

Référence document ; Déposant ; Date
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Référence document ; Déposant ; Date

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US4041134

D2 : US4585636

D3 : EP164087

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D3 ne décrit les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-7, par conséquent l'objet des revendications 1-7 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue l'élimination des sulfates contenus dans l'acide phosphorique obtenu par voie humide à partir de la roche phosphatée par l'addition des carbonates du calcium (source de calcium)

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que la matière utilisée est une roche dolomitique qui contient des sources de Ca, Mg, Si et Al.

L'effet technique de cette différence est l'élimination des impuretés contenues dans l'acide phosphorique : sulfates, fluor, matières organiques, métaux lourds.

Et le problème à résoudre est la mise à disposition d'une matière disponible pour le traitement de l'acide phosphorique.

La solution proposée par la présente demande implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, et ce pour les raisons suivantes :

Bien que l'homme de métier connait de D1- D3 que les sources de calcium, silice, argile sont utilisés pour l'élimination des impuretés contenues dans l'acide phosphorique, ne trouve aucune incitation de ces documents à utiliser la roche dolomitique pour la même raison.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.

