

## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 59953 B1**
- (43) Date de publication : **30.08.2024**
- (51) Cl. internationale :  
**B09B 3/00; C22B 3/44;  
C01G 11/00; C01G 13/00;  
C01G 21/00; C01G 28/00;  
C01G 3/00; C01G 37/00;  
C01G 39/00; C01G 9/00;  
C02F 1/54; C02F 1/56;  
C02F 1/66; C22B 3/38;  
C01B 25/238**

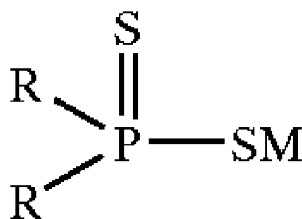
- 
- (21) N° Dépôt :  
**59953**
- (22) Date de Dépôt :  
**16.06.2021**
- (30) Données de Priorité :  
**16.06.2020 EP 20180341**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/EP2021/066246 16.06.2021**
- (71) Demandeur(s) :  
**Yara International ASA, Drammensveien 131 0277 Oslo (NO)**
- (72) Inventeur(s) :  
**KITA, Patrycja ; VOJNOVIC, Tanja ; BØYESEN, Katrine Lie**
- (74) Mandataire :  
**AYOUB ABEIS**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation :21730453.4

- 
- (54) Titre : **PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION DE MÉTAUX LOURDS D'UNE COMPOSITION CONTENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE À L'AIDE D'UN TENSIOACTIF POLYMÉRIQUE IONIQUE ET UTILISATION DUDIT TENSIOACTIF DANS LA PRÉCIPITATION DE MÉTAUX LOURDS DANS UNE COMPOSITION CONTENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne des procédés améliorés d'élimination de métaux lourds, en particulier le cadmium, à partir d'une composition aqueuse contenant de l'acide phosphorique, un agent précipitant de métal lourd organothiophosphoreux et un tensioactif polymérique ionique, en particulier un tensioactif de copolymère de polyacrylamide cationique, qui sont tous les deux ajoutés à une composition contenant de l'acide phosphorique, en particulier dans des conditions de mélange vigoureuses, par exemple, entre 500 et 700 tr/min. Le tensioactif polymérique ionique favorise la précipitation

des métaux lourds. Plus particulièrement, la composition contenant de l'acide phosphorique est obtenue par la digestion acide de la roche phosphatée, de préférence par l'acide nitrique, l'acide sulfurique, ou une combinaison de ceux-ci.

## Revendications

1. Procédé d'élimination de métaux lourds d'une composition contenant de l'acide phosphorique, 5 comprenant les étapes de
- (a) fourniture d'une composition contenant de l'acide phosphorique comprenant des métaux lourds dissous, tels que le cadmium ;
- (b) précipitation des métaux lourds dissous en ajoutant 10 un agent de précipitation de métaux lourds et un tensioactif à la composition de l'étape (a), à un pH d'au moins 1,6, obtenant ainsi un précipité de métaux lourds dans une composition contenant de l'acide phosphorique, dans lequel l'agent de précipitation de métaux lourds 15 comprend un acide diorgano-dithiophosphorique ou un sel de métal alcalin ou d'ammoniac correspondant, représenté par la formule 1



Formule 1

- 20 dans laquelle R est un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié choisi parmi alkyle, aryle, alkylaryle ou aralkyle, et dans laquelle le groupe hydrocarboné contient 3 à 20 atomes de carbone, et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac ; et
- 25 (c) séparation du précipité de métaux lourds de la composition contenant de l'acide phosphorique de l'étape (b) ;
- caractérisé en ce que le tensioactif est un tensioactif polymérique cationique, dans lequel de 20 % à 80 %, plus 30 particulièrement de 20 % à 60 %, encore plus particulièrement de 20 % à 50 % des groupements composant le tensioactif polymérique cationique sont des groupements chargés cationiques, un tensioactif polymérique anionique, dans lequel de 1 % à 10 % des

groupements composant le tensioactif polymérique anionique sont des groupements chargés anioniques, ou un mélange correspondant.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le tensioactif est un polymère anionique à base de (méth)acrylamide, un polymère cationique à base de (méth)acrylamide, ou un mélange correspondant.
- 10 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le tensioactif est un copolymère de (méth)acrylamide et d'un monomère chloro-méthylé, tel que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle.
- 15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le MW du tensioactif se situe dans la plage de  $3 \times 10^6$  à  $14 \times 10^6$  Daltons.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le tensioactif est ajouté dans une dose de 3 à 30 g/m<sup>3</sup> de composition d'acide, en particulier dans une dose de 3 à 20 g/m<sup>3</sup> de composition d'acide.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le rapport en poids de l'agent de précipitation sur le tensioactif se situe dans la plage de 1:1 à 10:1, en particulier se situe dans la plage de 3:1 à 6:1.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (a) comprend en outre les étapes de
- 35 (i) ajustement du pH d'une composition contenant de l'acide phosphorique comprenant des métaux lourds dissous à un pH d'au moins 1,6, en particulier par ajout d'ammoniac ; obtenant ainsi d'une composition contenant de l'acide phosphorique comprenant une fraction de boue ;
- (ii) éventuellement ajout d'un premier agent flocculant à la composition de l'étape (i) ;

(iii) séparation de la fraction de boue de la composition de l'étape (i) ou (ii).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (c) comprend les étapes de

(c1) ajout d'un deuxième agent flocculant à la composition obtenue à l'étape (b), obtenant ainsi des agglomérats comprenant le précipité de métaux lourds dans une composition d'acide phosphorique ; et

(c2) séparation des agglomérats comprenant le précipité de métaux lourds de la composition contenant de l'acide phosphorique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition contenant de l'acide phosphorique est une digestion par un acide de roche de phosphate, de préférence par l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou un mélange correspondant.

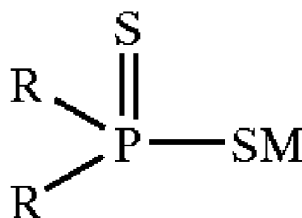
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition contenant de l'acide phosphorique est une composition aqueuse acide composée de 6 à 21 % en poids d'acide nitrique, de 25 à 33 % en poids d'acide phosphorique, de 3,5 à 5 % de calcium et de métaux lourds dissous, tels que le cadmium, les % en poids étant basés sur le poids total de la composition.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R dans la Formule 1 est sélectionné dans le groupe constitué par cyclohexyle, isopropyle, isobutyle, n-propyle, octyle, hexyle, phényléthyle et 2,4,4-triméthylpentyle, en particulier dans lequel l'agent de précipitation de métaux lourds est le diisobutyldithiophosphate de sodium.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les métaux lourds sont

sélectionnés parmi le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc et/ou le mercure ; de préférence, les métaux lourds sont le cadmium, le cuivre et/ou le zinc ; encore plus préférablement, le métal lourd est le cadmium.

13. Utilisation d'un tensioactif polymérique dans la précipitation de métaux lourds dans une composition contenant de l'acide phosphorique avec un acide diorgano-dithiophosphinique ou un sel de métal alcalin ou d'ammoniac correspondant, représenté par la formule 1, comme agent de précipitation de métaux lourds,



Formule 1

15 dans laquelle R est un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié choisi parmi alkyle, aryle, alkylaryle ou aralkyle, et dans laquelle le groupe hydrocarboné contient 3 à 20 atomes de carbone, et M est H, un métal alcalin ou l'ammoniac, caractérisé en ce que le  
20 tensioactif polymérique est un tensioactif polymérique cationique dans lequel de 20 % à 80 %, plus particulièrement de 20 % à 60 %, encore plus particulièrement de 20 % à 50 % des groupements composant le tensioactif polymérique cationique sont des  
25 groupements chargés cationiques, un tensioactif polymérique anionique dans lequel de 1 % à 10 % des groupements composant le tensioactif polymérique anionique sont des groupements chargés anioniques, ou un mélange correspondant.

30

14. Utilisation selon la revendication 13, dans laquelle le tensioactif polymérique est un copolymère cationique de (méth)acrylamide, un copolymère anionique de (méth)acrylamide, ou un mélange correspondant ; de  
35 préférence dans laquelle le tensioactif polymérique est

un copolymère cationique de (méth)acrylamide et d'un monomère chlorométhylé.

15. Utilisation selon la revendication 13 ou 14, dans  
5 laquelle les métaux lourds sont sélectionnés parmi le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc et/ou le mercure ; de préférence, les métaux lourds sont le cadmium, le cuivre et/ou le zinc ; encore plus préférentiellement, le métal lourd est le cadmium.