

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 548 653

②1 N° d'enregistrement national :

83 11140

⑤1 Int Cl⁴ : C 01 B 25/22, 33/08.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 5 juillet 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 11 janvier 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Guy Nineuil.

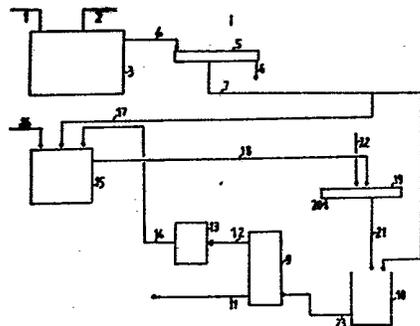
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Philippe Dubruc.

⑤4 Procédé de fabrication d'acide phosphorique.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'acide
phosphorique avec récupération des composés de fluor et de
silice.

Selon ce procédé on attaque par un acide 2 un minerai de
phosphate 1 et on obtient une première bouillie 4. On filtre
cette bouillie, on concentre 9 l'acide filtré 8 et on condense
les vapeurs issues de la concentration par contact avec un
liquide absorbant et on récupère une solution d'acide fluosili-
cique 14 et on attaque en outre du minerai de phosphate 16
avec ladite solution d'acide fluosilicique 14 et en présence
d'une partie 17 de l'acide phosphorique 7 obtenu après filtra-
tion de la première bouillie, on obtient une seconde bouillie 18,
on filtre cette seconde bouillie, on sépare un solide 20 com-
prenant des composés de fluor et de silice, essentiellement
sous la forme de CaSiF_6 et un acide phosphorique 21 que l'on
réunit avant concentration à la deuxième partie 8 de l'acide
obtenu après la filtration de la première bouillie.



FR 2 548 653 - A1

D

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acide phosphorique avec récupération sous forme solide des composés de fluor et de silice.

Lors de la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide on obtient après l'attaque acide du minerai de phosphate et filtration un acide phosphorique ayant une concentration en P_2O_5 de 25 à 30 % environ. Or, cet acide est rarement mis en oeuvre à une telle concentration dans ses différentes utilisations ultérieures.

Des concentrations de 40 à 54 % environ sont généralement nécessaires. Ceci implique donc une étape de concentration de l'acide.

Lors de cette concentration, des fluorures s'échappent avec la vapeur d'eau et comme il n'est pas possible de renvoyer dans l'atmosphère des vapeurs chargées en fluor, on traite ces vapeurs par un liquide absorbant les composés fluorés. On obtient des vapeurs purifiées en fluor et qui peuvent ainsi être rejetées et une solution d'acide fluosilicique. Or le problème se pose de l'utilisation de cette solution qui ne peut pas non plus être rejetée compte-tenu de sa teneur en fluor.

L'objet de la présente invention est donc le traitement de cette solution d'acide fluosilicique et sa récupération sous forme neutralisée.

Dans ce but, le procédé selon l'invention est du type comprenant une attaque acide d'un minerai de phosphate ce par quoi on obtient une première bouillie, une filtration de cette bouillie de manière à séparer l'acide phosphorique produit, une concentration de l'acide avec condensation des vapeurs issues de la concentration par contact avec un liquide absorbant et récupération d'une solution d'acide fluosilicique ; et ce procédé est caractérisé en ce qu'on attaque du minerai de phosphate avec ladite solution d'acide fluosilicique et en présence d'une première partie de l'acide phosphorique obtenu après la filtration ou d'une partie de la première bouillie précitée ce par quoi on obtient une seconde bouillie, on filtre cette seconde bouillie et on sépare un solide comprenant des composés de fluor et de silice, essentiellement sous

la forme de CaSiF_6 , et un acide phosphorique que l'on réunit, avant concentration à la deuxième partie de l'acide obtenu après la filtration de la première bouillie.

Selon une variante de l'invention, on mélange une partie de l'acide concentré avec les acides obtenus par filtration de la première et de la seconde bouillie précitée, on filtre le mélange obtenu et l'acide filtré obtenu est envoyé à la concentration.

Le procédé de l'invention est donc particulièrement avantageux puisqu'il permet de recycler dans le processus de fabrication de l'acide phosphorique la solution d'acide fluosilicique et de récupérer sous forme neutralisée les composés de fluor et de silice de l'acide phosphorique.

En outre, comme on le verra plus loin, le procédé permet d'obtenir un acide ayant une faible teneur en impuretés, notamment en H_2SO_4 .

Enfin, il permet d'utiliser pour l'attaque acide du minerai une quantité d'acide, par exemple d'acide sulfurique moins importante.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre et faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- La figure 1 est un schéma illustrant un premier mode de réalisation de l'invention ;

- La figure 2 est un schéma illustrant un second mode de réalisation de l'invention.

L'attaque acide du minerai de phosphate se fait dans des conditions connues, dans une cuve unique où éventuellement dans plusieurs cuves. L'invention s'applique particulièrement au cas où l'acide d'attaque est l'acide sulfurique et où les conditions d'attaque conduisent à la formation de gypse.

La bouillie d'attaque est ensuite filtrée et on obtient un acide phosphorique ayant une concentration généralement voisine ou de 30 % en P_2O_5 .

Cet acide doit donc ensuite être concentré. Avant l'étape de concentration, on peut, bien entendu, le laisser desursaturer et décanter selon des conditions connues.

Après la décantation, l'acide peut être stocké ou envoyé directement à la concentration.

Selon l'invention et dans le cas où l'attaque fluosilicique est réalisée en présence d'acide phosphorique, l'acide obtenu après l'attaque principale et qui a éventuellement subi les traitements qui viennent d'être décrits est, avant la concentration, divisé en deux parties. La première partie sert à l'attaque fluosilicique qui va être décrite plus en détail ci-dessous, la seconde partie va à la concentration.

Cette concentration peut se faire selon tout procédé connu. La concentration est généralement conduite de manière à obtenir un acide à une teneur en P_2O_5 habituellement comprise entre 45-55 %. On peut bien entendu laisser desursaturer puis décanter cet acide de manière à obtenir un acide clarifié qui constitue la production. Par ailleurs, lors de la concentration se dégage alors des vapeurs contenant notamment des fluorures et ces vapeurs sont traitées dans un absorbeur de manière à obtenir une solution d'acide fluosilicique.

Selon l'invention, la solution d'acide fluosilicique est recyclée dans le système. Pour cela on attaque du minerai de phosphate avec cette solution et en présence soit d'une bouillie d'attaque provenant de l'attaque acide principale du minerai décrite plus haut soit de l'acide phosphorique obtenu après cette attaque et après filtration et éventuellement après desursaturation et décantation.

L'attaque par l'acide fluosilicique se fait dans des conditions telles que les composés du fluor et de la silice soient insolubilisés essentiellement sous la forme de $CaSiF_6$.

D'une manière générale, la solution d'acide fluosilicique utilisée à l'attaque présente une concentration comprise entre environ 10 % et environ 25 % et de préférence entre 20 et 25 %, ceci en vue d'améliorer le bilan eau et d'obtenir une teneur en P_2O_5 la plus élevée possible

Par ailleurs, l'attaque avec l'acide fluosilicique doit se faire dans des conditions telles que l'on ait dans la phase liquide du mélange réactionnel un rapport Ca^{2+}/PO_4^{3-} hors $CaSO_4$ d'au moins environ 0,1.

La limite inférieure du rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ est fixée de manière à éviter la formation d'une émulsion dans le milieu réactionnel qui pourrait empêcher toute séparation ultérieure des phases, cette émulsion étant à base d'un mélange comprenant du fluorure de calcium et des sels de phosphate.

Ce rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ est d'environ 0,1 dans le cas des phosphates habituels et il varie légèrement en fonction inverse de la concentration en P_2O_5 . Il peut être supérieur à cette valeur mais dans ce cas on élimine moins le fluor.

Ce rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ étant fixé, on opère de préférence dans des conditions telles que la teneur en fluor exprimée en H_2SiF_6 est d'au moins environ 3 % et de préférence comprise entre environ 3 % et environ 4 % et plus particulièrement environ 3,5 et environ 4 %, et que la concentration en P_2O_5 est d'environ 20 à 30 % de préférence entre 27 et 30 %.

Ces conditions précitées sur la teneur en fluor sont déterminées de manière à faire précipiter le maximum de fluor.

La limite supérieure de cette concentration n'est pas très critique car si l'on augmente la concentration en fluor, on précipite de moins en moins les composés fluorés et donc le fluor est recyclé dans le procédé et il n'est pas éliminé. Les domaines indiqués ci-dessus correspondent donc aux concentrations optimales qui permettent une élimination maximale des composés fluorés.

La température de réaction sera de préférence comprise entre 60°C et 100°C et plus particulièrement 60°C et 80°C. Le temps de séjour dans la cuve d'attaque variera selon le taux d'attaque voulu du phosphate.

La seconde bouillie résultant de cette attaque est envoyée sur un filtre avec lequel on sépare l'acide phosphorique produit et un solide comprenant des composés de fluor et de silice essentiellement sous forme de CaSiF_6 .

L'acide ainsi obtenu est mélangé ensuite à la deuxième partie de l'acide obtenu après la filtration de la première bouillie.

Le mélange d'acides est envoyé à la concentration.

Une description de modes de réalisation en continu de l'invention va maintenant être donnée en référence aux figures annexées.

On notera que les exemples qui suivent décrivent seulement l'attaque fluosilicique en présence d'acide phosphorique mais pas

le cas où cette attaque se ferait en présence d'une partie de bouillie de l'attaque principale. Cependant, il est évident que tout ce qui est décrit ci-dessous s'appliquerait de même à ce dernier cas.

Selon le procédé illustré par la figure 1 le minerai de phosphate et l'acide sulfurique sont introduits par (1) et (2) respectivement dans une cuve d'attaque (3). Par (4) sort de cette cuve une bouillie qui est filtrée sur un filtre (5). On élimine en (6) le gypse formé. L'acide filtré sort du filtre en (7).

Après avoir éventuellement desursaturé et décanté, l'acide phosphorique est divisé en deux parties. Une partie est amenée par (8) au concentrateur (9), après passage dans une cuve (10).

Du concentrateur sort en (11) un acide concentré qui constitue la production .

Cet acide peut subir d'une manière connue en soi une desursaturation et/ou une décantation permettant après filtration une élimination complémentaire du fluosilicate de calcium avec le sulfate de calcium formé. Les vapeurs issues du concentrateur (9) sont amenées par (12) dans un absorbeur (13) d'où l'on récupère par (14) une solution d'acide fluosilicique.

Cette solution est alors amenée dans une seconde cuve d'attaque (15) où elle se trouve en présence de minerai de phosphate introduit par (16) et d'acide phosphorique amené par (17), ce flux (17) constituant la seconde partie du flux (7) issu du filtre (5).

On obtient à la suite de cette seconde attaque une seconde bouillie qui est amenée par (18) sur un filtre (19) où l'on sépare un solide comportant essentiellement CaSiF_6 en (20) et de l'acide phosphorique (21) qui est envoyé dans la cuve (10) pour mélange avec l'acide (8).

Par ailleurs, un lavage du gâteau de filtration est prévu par (22).

La figure 2 illustre un second mode préféré de réalisation de l'invention qui permet une élimination plus importante du fluor. Cette variante consiste essentiellement à remélanger de l'acide concentré et les acides issus des attaques principale et fluosilicique pour obtenir un mélange d'environ 40 % en P_2O_5 , ce qui

permet de précipiter des quantités complémentaires de fluor. Les mêmes références ont été utilisées pour désigner les appareillages et les circulations de matières identiques à ceux de la figure 1. Les étapes communes aux deux modes de réalisation ne seront donc pas décrites.

A la différence du cas de la figure 1, les acides (8) et (21) mélangés dans la cuve (10) ne sont pas amenés directement à la concentration. Ils sont tout d'abord mélangés dans la cuve (10) avec une partie de l'acide concentré amené par (30). Il se forme alors dans le mélange un précipité de CaSO_4 et de CaSiF_6 .

Ce mélange d'acide chargé de précipité est amené par (31) sur le filtre (19). Lors de la filtration en continu, il est filtré en tête de manière à former un premier gâteau de filtration et on filtre ensuite la bouillie (18).

Le mélange d'acides provenant de la filtration du premier gâteau ou du premier secteur du filtre est alors amené par (32) au concentrateur (9).

On peut noter qu'il est possible de ne pas mélanger en même temps les acides obtenus par la filtration des deux bouillies et l'acide concentré mais que l'on peut d'abord effectuer un prémélange de l'acide de la première bouillie et de l'acide de la seconde. Ce prémélange peut d'ailleurs être stocké pendant un temps plus ou moins long de 1 heure à 24 heures avant d'être mis en présence avec l'acide concentré. Cette manière de procéder permet d'obtenir des cristaux plus facilement filtrables.

Des exemples vont être donnés ci-dessous. Dans ces exemples les compositions sont données en % en poids sauf indications contraires.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple illustre le mode de réalisation de la figure 1.

On réalise tout d'abord une attaque fluosilicique dans les conditions suivantes.

On introduit dans la cuve d'attaque (15) 276 g/heure un minéral de phosphate présentant la composition suivante :

P_2O_5	36,7 %.
F	3,8 %.
SiO_2	3,2 %.

Ce minerai est mélangé avec 1722 g/heure d'acide phosphorique (17) provenant d'une attaque sulfurique et de composition ci-dessous (le rapport massique des flux (17)/(8) étant de 1/4) ; P_2O_5 : 27 % ; F : 1,9 % ; SiO_2 : 1,1 % ; H_2SO_4 : 2,58 ; H_2SO_4/P_2O_5 : 9,53 % et est attaqué par 510 g/heure d'un acide fluosilicique (14) de composition suivante : F : 15,3 % ; SiO_2 : 7,9 %.

On filtre une bouillie (18) donnant un acide présentant la composition suivante : P_2O_5 : 26,85 % ; F : 4,02 % ; SiO_2 : 2,20 % ; CaO : 4,25 %. On obtient après lavage un gâteau de 375 g à une teneur en solide sec à 120°C de 36,7 % et avec 26,8 % de F et 16,20 % de SiO_2 par rapport au solide sec à 120°C.

Après filtration et lavage, on mélange l'acide avec de l'acide phosphorique (8) et de même composition que l'acide (17) dans le bac (10) et on agite pendant une heure. Le mélange est concentré en (9) et on obtient un acide (11) qui après desursaturation dans un bac agité pendant 24 heures à 50°C puis filtration présente la composition suivante :

P_2O_5	: 56,55 %
H_2SO_4	: 0,56 %
F	: 0,53 %.
H_2SO_4/P_2O_5	: 0,99.
Solide après filtration et lavage	: 130 g
F	: 1,54 % solide tel quel
	3,1 % solide sec à 60°C
	3,7 % solide sec à 120°C
SiO_2	: 0,06 %.

EXEMPLE 2 :

On procède de la même manière que dans l'exemple 1.

Attaque 15 :

315 g/h d'un minerai de phosphate, 1722 g/h d'un acide phosphorique, 510 g/h d'un acide fluosilicique.

Le minerai et les acides ont la même composition que dans l'exemple 1. Les rapports massiques des flux (17)/(8) sont identiques.

Acide filtré : P_2O_5 : 26,8 % ; F : 3,58 % ; SiO_2 : 2,14 % ; CaO : 4,8 %. On obtient après lavage un gâteau de 345 g à une teneur en solide sec à 120°C de 40,2 % et avec 27,39 % de fluor et 16,75 % de SiO_2 par rapport au solide sec à 120°C.

On mélange dans la cuve 10 les flux (21) et (8) dans les mêmes conditions que l'exemple 1.

On obtient un acide phosphorique après concentration de composition P_2O_5 : 52,35 % ; SiO_2 : 0,15 % ; F : 0,61 %.

Après desursaturation dans les mêmes conditions que l'exemple 1 puis filtration on obtient un acide de composition :

P_2O_5	: 54 %
SiO_2/P_2O_5	: 0,09 %
H_2SO_4/P_2O_5	: 0,24 %
F/ P_2O_5	: 0,49 %
Solide après filtration et lavage	: 100 g
F	: 2,2 % solide
	: 4,4 % solide
	sec 60°C
	: 5,3 % solide sec
	120°C

EXEMPLE 3 :

Cet exemple illustre le mode de réalisation de la figure 2.

On réalise une attaque (15) dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Les rapports massiques des flux (17)/(8) étant de 1/4.

Les flux (21) et (8) sont mélangés et donnent un acide de composition : P_2O_5 : 27,0 % ; SiO_2 : 1,25 % ; F : 2,31 %.

Cet acide est mélangé avec une quantité équivalente d'un acide (30) concentré à 55,8 % enrichi en solide de l'acide (11) 55,8 % décanté.

On obtient ainsi un acide (31) ayant une concentration en P_2O_5 de 43 % qui est filtré. On obtient un solide après lavage de 80 g à teneur en F de 4,84 % par rapport au solide humide, soit 12 % par rapport au solide sec à 120°C. Cet acide (32) est concentré. On obtient l'acide (11) qui constitue la production et qui présente après décantation la composition suivante :

P_2O_5 : 55,8 % ; SiO_2 : 0,10 % ; F : 0,3 % ; H_2SO_4/P_2O_5 : 0,95 %.

EXEMPLE 4 :

On met aussi en oeuvre le mode de réalisation de la figure 2.

On réalise l'attaque (15) dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2.

Les rapports massiques de flux (17)/(8) sont dans le rapport 3/7. Le solide 20 a la même composition que donnée pour l'exemple 2.

Les flux (21) et (8) mélangés donnent un acide de composition:
 P_2O_5 : 29,64 % ; SiO_2 : 0,58 % ; F : 2,06 %.

Cet acide est mélangé avec une quantité équivalente d'un acide (30) à 54,7 % enrichi du solide de l'acide (11) décanté.

On obtient un acide (30) à 42,75 % de P_2O_5 qui est filtré. On obtient un solide après lavage de 90 g présentant 6,2 % en fluor soit 15 % pour le solide sec à 120°C. L'acide filtré (32) est concentré. On obtient l'acide (11) qui constitue la production et qui présente après décantation la composition suivante :

P_2O_5 : 54,7 % ; SiO_2 : 0,04 % ; F : 0,27 % ; H_2SO_4/P_2O_5 : 0,2%.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'acide phosphorique avec récupération des composés de fluor et de silice, du type comprenant une attaque acide d'un minéral de phosphate ce par quoi on obtient une première bouillie, une filtration de cette bouillie de manière à séparer l'acide phosphorique produit, une concentration de l'acide avec condensation des vapeurs issues de la concentration par contact avec un liquide absorbant et récupération d'une solution d'acide fluosilicique, caractérisé en ce qu'on attaque du minéral de phosphate avec ladite solution d'acide fluosilicique et en présence d'une partie de la première bouillie précitée ou d'une partie de l'acide phosphorique obtenu après la filtration ce par quoi on obtient une seconde bouillie, on filtre cette bouillie, on sépare un solide comprenant des composés de fluor et de silice, essentiellement sous la forme de CaSiF_6 et un acide phosphorique que l'on réunit avant concentration à la deuxième partie de l'acide obtenu après la filtration de la première bouillie.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise l'attaque du minéral de phosphate avec l'acide fluosilicique dans des conditions telles que l'on ait dans la phase liquide du mélange réactionnel un rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ hors CaSO_{4Y} d'au moins environ 0,1.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la phase liquide du mélange réactionnel présente une teneur en fluor exprimée en H_2SiF_6 d'au moins environ 3 % et de préférence comprise entre environ 3 % et environ 4 % et plus particulièrement environ 3,5 % et environ 4 % et une concentration en P_2O_5 d'environ 20 % à 30 % et de préférence entre 27 % et 30%.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on mélange une partie de l'acide concentré avec les acides obtenus par filtration de la première et de la seconde bouillie précitée, on filtre le mélange résultant et l'acide filtré obtenu est envoyé à la concentration.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on mélange tout d'abord les acides obtenus par filtration de la première et de la seconde bouillie précitée et on réunit le mélange obtenu à une partie de l'acide concentré.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on utilise pour la filtration du mélange d'acide le même filtre que pour la seconde bouillie et en ce que, dans le cas d'une filtration en continu on filtre tout d'abord le mélange d'acides de manière à former un gâteau de filtration, puis ensuite la seconde bouillie sur ce gâteau.

