

PROCEDE INTEGRE DE DECADMIATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé intégré de décadmiation d'acide phosphorique par co-cristallisation du cadmium dans le réseau cristallin de sulfate de calcium anhydrite.

ETAT DE LA TECHNIQUE

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est un produit essentiel à la fabrication d'engrais, notamment d'engrais ternaires NPK, ou d'engrais binaires NP, ainsi que le superphosphate triple (TSP).

L'acide phosphorique après purification est également utilisé dans la fabrication de produits alimentaires, notamment pour l'acidification des boissons, ou encore pour le traitement de surfaces métalliques, dans le domaine de la microélectronique ou dans le domaine pharmaceutique.

Les roches phosphatées constituent d'importantes sources de matière première pour la fabrication d'acide phosphorique. L'acide phosphorique peut être produit principalement par deux méthodes : procédé humide et procédé thermique. Le procédé humide est le plus utilisé et l'acide phosphorique issu de cette voie peut être employé pour produire des engrais phosphatés (DAP ou diammonium phosphate, MAP ou monoammonium phosphate, TSP ou superphosphate triple). L'acide obtenu par procédé thermique est d'une pureté plus élevée et il est généralement utilisé pour des produits pharmaceutiques ou des produits alimentaires.

Dans une unité de production par procédé humide, l'acide phosphorique est produit notamment par l'action d'un acide fort sur du minerai phosphaté naturel. L'acide sulfurique est l'acide fort le plus utilisé. Il se forme dans ce cas du sulfate de calcium insoluble qui est séparé par filtration pour récupérer ledit sulfate de calcium insoluble. Les conditions opératoires sont choisies afin de précipiter le sulfate de calcium soit sous sa forme dihydrate (phosphogypse), en produisant du pentoxyde de phosphore P_2O_5 généralement à une concentration de 26-32 % à 70-80 °C, soit sous sa forme hémihydrate, avec du P_2O_5 généralement à une concentration de 40-52 % à 90-110°C. L'évaporation peut être utilisée pour concentrer davantage l'acide phosphorique par la suite et ainsi en optimiser la qualité.

La présence d'impuretés dans l'acide phosphorique influence la marche des unités de fabrication de l'acide phosphorique et la qualité des produits finis. En particulier, plusieurs travaux sur le sujet mettent en évidence l'effet des impuretés contenues dans l'acide phosphorique sur la corrosion et l'encrassement des équipements, ainsi que sur la viscosité et la coloration de l'acide.

D'autres travaux ont révélé l'effet toxique de certaines impuretés dans les produits utilisant l'acide phosphorique comme produit intermédiaire.

Le cadmium est l'un des éléments ayant connu de fortes restrictions à des teneurs limites dans le phosphate et dans les produits dérivés. En effet lors de la fabrication d'acide phosphorique selon la voie humide utilisant l'acide sulfurique, les impuretés originaires de la roche phosphatée se répartissent entre l'acide phosphorique et le sulfate de calcium.

Les industriels du phosphate sont donc de plus en plus confrontés à des restrictions réglementaires vis-à-vis de certains éléments présents dans leurs produits. Les métaux lourds, et tout particulièrement le cadmium (Cd), sont soumis à des réglementations qui limitent leur teneur dans le phosphate et les dérivés phosphatés.

S'agissant du cadmium, en plus de la teneur limite fixée à 60mg/kg P_2O_5 , l'Union Européenne s'apprête à mettre en place un label à faible teneur en cadmium applicable aux produits dont la teneur en cadmium est inférieure à 20 mg/kg P_2O_5 .

Dans ce contexte, la mise au point de procédés de décadmiation performants, c'est-à-dire permettant de diminuer fortement la quantité de cadmium dans le produit phosphaté, et tout particulièrement dans l'acide phosphorique, est donc déterminante.

A cette fin, le document FR2687657 décrit un procédé de décadmiation d'une solution d'acide phosphorique basé sur un ajustement du taux de solide et de l'acide sulfurique dans un réacteur évaporateur opérant à une température allant de 84°C à 92°C. Cet ajustement est réalisé pour un taux de solide compris entre 1,3 et 6% afin d'avoir un excès en sulfate de calcium libre compris entre 1,5 et 6%, ceci permettant d'avoir un acide phosphorique à teneur en Cd inférieure à 10ppm.

Le document WO2014027348 décrit un procédé de fabrication d'acide phosphorique à teneur réduite en cadmium et en sulfate de calcium, lequel procédé comprend les étapes qui consistent à mélanger de l'acide phosphorique brut, ayant une concentration en P_2O_5 située entre 45 et 55% et contenant jusqu'à 50 ppm de cadmium, avec de l'acide sulfurique concentré, afin d'obtenir une concentration en sulfate de calcium de 4 à 12% ; à ajouter au mélange 5 à 15% de roche phosphatée naturelle, de manière à obtenir de l'acide phosphorique et des particules en suspension de sulfate de calcium ; puis à filtrer lesdites particules à une température d'au moins 80°C. Cependant, ce procédé se caractérise par la génération d'une quantité importante de boues conduisant à une perte importante en acide phosphorique, ce qui affecte le coût global du procédé et complique l'opérabilité. Ces boues cadmiées sont filtrées sur un filtre à boues ou filtre à bouillie. Or la caractéristique très fine du solide généré, et la viscosité dynamique des boues cadmiées, conduisent à des difficultés énormes de filtration induisant des pertes importantes en P_2O_5 , en plus un colmatage important du filtre.

Le document WO2008113403 décrit un procédé de traitement de solides cadmifères comportant du sulfate de calcium anhydrite et/ou hémihydrate présentant une teneur en cadmium, caractérisé en ce qu'il comprend une extraction de cadmium à partir desdits solides cadmifères par leur mise en contact avec une solution aqueuse de sulfate de métal alcalin, et une séparation solide/liquide entre une phase solide à base de sulfate de calcium dihydrate à teneur en cadmium appauvrie par rapport à ladite teneur en cadmium du sulfate de calcium anhydrite et/ou hémihydrate et une phase aqueuse contenant du sulfate de métal alcalin et du cadmium en solution. Cependant, ce procédé qui se focalise sur la problématique de gestion des boues cadmiées par filtration puis extraction du cadmium à partir du sulfate de calcium solide, n'apporte pas de solution sur les pertes en P_2O_5 induites par la filtration des boues cadmiées.

Le document EP0253454 décrit un procédé d'élimination du cadmium à partir de l'acide phosphorique, basé sur la co-cristallisation du cadmium dans le sulfate de calcium anhydrite. Ce procédé spécialement conçu pour les procédés hémihydrate et d'acide phosphonitrique ne semble s'appliquer qu'à des acides peu concentrés (44 % P_2O_5 en poids) et à des températures allant de 90 à 110°C. De plus, ce procédé utilise un taux de solide de 10 %, pour un acide à 44 % P_2O_5 en poids. La décadmiation a lieu en présence d'un excès sulfurique important de 8% (pour un acide 44% P_2O_5), ce qui nécessite une désulfatation après décadmiation. La désulfatation se fait par ajout de phosphate dans des conditions qui n'ont pas été indiquées. Cependant, ce procédé engendre un rejet de boues cadmiées volumineux et peu concentré qui est par la suite filtré et entraînant des pertes en P_2O_5 .

Le document WO1991000244 décrit un procédé permettant l'élimination du cadmium par co-cristallisation d'un précipité à base d'ions calcium, cadmium, sulfates et phosphates. Ce procédé utilise de l'acide concentré 50-60 % P_2O_5 , en présence d'un excès sulfurique de 1 à 7% et à haute température (120°C). Le calcium est introduit sous une forme soluble obtenue par attaque du phosphate à l'acide phosphorique concentré à 120°C. Cependant ce procédé, en plus, de la complication générée par la multitude de réacteurs utilisés nécessite une température très élevée en milieu phosphosulfurique ce qui nécessiterait l'utilisation de matériaux nobles et par conséquent onéreux. La problématique de gestion des boues décadmiées par filtration reste un point faible du procédé relativement à l'opérabilité et les pertes en P_2O_5 .

Le document MA23803 décrit un procédé de production d'acide phosphorique décadmié par co-cristallisation du cadmium avec le sulfate de calcium. La décadmiation a lieu sur l'acide à la sortie de l'étape de concentration, à la température de cet acide. Selon ce procédé les conditions de décadmiation consistent en l'introduction dans l'acide concentré (45-60% P_2O_5) du sulfate de calcium sous forme hémihydrate ou dihydrate à un taux de solide variant entre 0.5 et 10% et réajuster le niveau sulfurique de l'acide

phosphorique à une teneur comprise entre 60 et 120 g/L. La température peut varier entre celle de l'acide à la sortie de l'étape de concentration et 50°C. La désulfatation a lieu en présence du phosphate. Les boues de décadmiation et ce désulfatation peuvent être recyclées vers la cuve d'attaque, vers le filtre à sulfate de calcium, ou peuvent être
5 séparées par les méthodes classiques de séparation telles que la décantation, la filtration et/ ou la centrifugation en vue de leur traitement ou stockage. Cependant ce procédé, ne porte pas de solution opérationnelle et économique de la gestion des boues cadmiées par recyclage vers la cuve d'attaque ou vers le filtre à sulfate de calcium. En effet, dans l'industrie de production d'acide phosphorique, le recyclage des boues de phosphate de
10 calcium avec 45 à 60% P_2O_5 à partir de la sortie de la décantation vers la cuve d'attaque de la roche, induit une perte importante en P_2O_5 syncristallisé due à la grande viscosité des boues, également il y a impact négatif sur la filtration suite à la détérioration de la cristallisation du sulfate de calcium par ajout d'une grande quantité de cristaux hémihydrate et anhydrite connus pour leurs mauvaises morphologie et filtration. Le
15 recyclage sur le filtre réduit la vitesse de filtration de la bouillie de sulfate de calcium, par bouchage de la toile filtrante dû à la finesse des particules solides hémihydrate et anhydrite apportées par les boues, et par viscosité des boues.

EXPOSE DE L'INVENTION

20 Un but de l'invention est de proposer un procédé intégré de décadmiation d'acide phosphorique permettant de surmonter les inconvénients décrits précédemment.

L'invention propose un procédé intégré de décadmiation d'acide phosphorique par co-cristallisation du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium anhydrite, permettant par rapport aux procédés de l'état de l'art, de minimiser les pertes en P_2O_5 ,
25 d'obtenir un rendement de décadmiation très élevé et une concentration en P_2O_5 élevée de l'acide phosphorique décadmié en fin de procédé.

Plus précisément, l'invention propose un procédé intégré de décadmiation d'acide phosphorique, comprenant les étapes suivantes :

- attaque de phosphate par de l'acide sulfurique dans un réacteur de sorte à
30 préparer une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium et du sulfate de calcium dihydrate ou hémihydrate,

- concentration de ladite solution d'acide phosphorique, de sorte à former un acide phosphorique concentré présentant une teneur massique entre 42% et 61% en P_2O_5 , de préférence entre 48% et 61%,

35 - ajout d'acide sulfurique à l'acide phosphorique concentré pour ajuster la teneur en sulfate libre dans le mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique à une teneur comprise entre 1,5% et 10% en poids du mélange, de préférence entre 2,5% et 9% en poids du mélange, de l'anhydrite étant formé par recristallisation du sulfate de calcium

dihydrate et hémihydrate, le cadmium co-cristallisant avec ledit anhydrite, de sorte à obtenir de l'acide phosphorique décadmié et des boues d'anhydrites riches en cadmium,

- désulfatation de l'acide phosphorique décadmié, en présence du phosphate pour avoir dans ledit acide phosphorique un taux de solide compris entre 1 et 15% en poids, de préférence 7% en poids, et un taux de sulfate compris entre 1% et 5% en poids, de préférence 3% en poids ;

- désursaturation et clarification par décantation du mélange d'acide phosphorique décadmié et des boues d'anhydrite riches en cadmium, afin de séparer l'acide phosphorique final (P_{L1}) ayant une teneur en cadmium inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 2 ppm, et les boues riches en cadmium,

- conditionnement desdites boues d'anhydrite riches en cadmium avec une solution d'acide phosphorique présentant un titre massique inférieur ou égal à 61% en P_2O_5 ,

- recyclage des boues conditionnées dans l'étape d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique.

- Par « intégré », on entend dans le présent texte que le procédé de décadmiation s'incorpore dans une chaîne de fabrication d'acide phosphorique et d'engrais, dans le sens où les transferts des flux (phosphate, acide phosphorique, acide sulfurique, eau, vapeur, boues...) sont opérés et pilotés comme faisant partie d'une seule chaîne de transformation. En d'autres termes, le procédé de décadmiation, objet de la présente invention, fait partie intégrante de la chaîne de fabrication de l'acide phosphorique et d'engrais.

Selon des caractéristiques avantageuses mais optionnelles, éventuellement prises en combinaison :

- les étapes de décadmiation et de désulfatation sont mises en œuvre simultanément ;
- les étapes de décadmiation et de désulfatation sont mises en œuvre successivement ;
- la décadmiation de l'acide phosphorique est réalisée à une température comprise entre 50 et 120°C, de préférence supérieure à 70° ;
- la décadmiation de l'acide phosphorique et la désulfatation de l'acide phosphorique décadmié sont réalisées dans un seul réacteur ;
- la décadmiation de l'acide phosphorique est réalisée à une pression comprise entre 10^4 et 10^5 Pa ;
- l'étape de conditionnement des boues d'anhydrite riches en cadmium comprend un ajustement de la teneur en cadmium, de la teneur en P_2O_5 , du taux de solide, de la température et/ou de la viscosité desdites boues ;

- dans l'étape de conditionnement, les boues d'anhydrite riches en cadmium ont une température comprise entre 40 et 60°C, de préférence égale à 50°C, et un taux de solide compris entre 5 et 25%, de préférence égal à 10% ;

5 - dans l'étape de conditionnement, la solution d'acide phosphorique présente un titre massique inférieur à 30% en P_2O_5 , de préférence inférieur à 20% en P_2O_5 , et de manière davantage préférée inférieur à 10% en P_2O_5 ;

- pour réaliser le mélange des boues d'anhydrite riches en cadmium avec la solution d'acide phosphorique, ladite solution d'acide phosphorique (AP_d) est à une température supérieure ou égale à 40°C, de préférence supérieure à 50°C, et de manière davantage
10 préférée supérieure à 60°C ;

- les boues conditionnées ont une température comprise entre 40 et 80°C, de préférence égale à 47°C, et un taux de solide compris entre 5 et 20% en poids, de préférence égal à 10% ;

- lors de l'étape de recyclage, les boues conditionnées sont introduites dans le réacteur d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique ;
15

- lors de l'étape de recyclage, les boues conditionnées sont filtrées avec le sulfate de calcium dihydrate ou hémihydrate obtenu par la réaction d'attaque du phosphate par l'acide phosphorique.

20 **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence à la figure 1 qui est un schéma illustrant les principales étapes du procédé de décadmiation d'acide phosphorique selon l'invention.

25

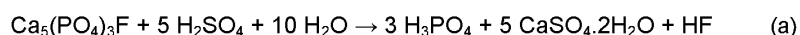
DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

L'invention concerne un procédé intégré de décadmiation d'acide phosphorique par co-cristallisation du cadmium dans le réseau cristallin du sulfate de calcium anhydrite, permettant par rapport aux procédés de l'état de l'art, de minimiser les pertes en P_2O_5 ,
30 d'obtenir un rendement de décadmiation très élevé et une concentration en P_2O_5 élevée de l'acide phosphorique décadmié en fin de procédé.

Selon une première étape du procédé, référencée 1 sur la figure 1, on prépare une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium et du sulfate de calcium insoluble, qui peut être du dihydrate ou hémihydrate, selon le procédé de production de l'acide
35 phosphorique. On fait pour cela réagir l'acide sulfurique avec du minerai de phosphate naturel.

Selon le procédé dihydrate, on fait réagir dans un premier réacteur de l'acide sulfurique (AS) avec du minerai de phosphate (Ph). De préférence, il s'agit de minerai de phosphate naturel.

La réaction (a) est la suivante, et conduit à la formation d'acide phosphorique H_3PO_4 et de phosphogypse $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ et d'acide fluorhydrique HF :



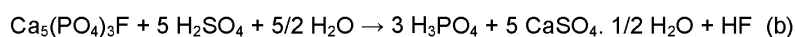
Après réaction, le mélange est filtré. On récupère un filtrat comprenant l'acide phosphorique, et un résidu dans le filtre comprenant le sulfate de calcium dihydrate.

Ensuite, on réalise une étape de concentration de l'acide phosphorique obtenu, référencée 2 sur la figure 1, afin que le titre en poids de l'acide phosphorique soit compris entre 42% et 61% en P_2O_5 , de préférence entre 48% et 61% en P_2O_5 . Cette étape de concentration est intégrée dans le procédé de décadmiation. Ceci permet d'éviter d'avoir recours à un réacteur évaporateur, réduisant ainsi le coût du procédé.

L'acide phosphorique (AP), éventuellement décanté, présente un taux de solide inférieur à 6% en poids, voire inférieur à 4% en poids par rapport au poids de la solution d'acide phosphorique.

Selon le procédé hémihydrate, on fait réagir dans un premier réacteur de l'acide sulfurique (AS) avec du minerai de phosphate (Ph), la température étant de 90°C à 100°C. De préférence, il s'agit de minerai de phosphate naturel.

La réaction (b) est la suivante, et conduit à la formation d'acide phosphorique H_3PO_4 et de sulfate de calcium hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} (\text{H}_2\text{O})$ et d'acide fluorhydrique HF :



Après réaction, le mélange est filtré. On récupère un filtrat comprenant l'acide phosphorique, et un résidu dans le filtre comprenant le sulfate de calcium hémihydrate.

Ensuite, on peut traiter l'acide tel quel qui a un titre en poids de l'acide phosphorique entre 40% et 50%, ou on réalise une étape de concentration de l'acide phosphorique obtenu, afin que le titre en poids de l'acide phosphorique soit compris entre 50% et 61% en P_2O_5 . Ceci permet d'éviter d'avoir recours à un réacteur évaporateur, réduisant ainsi le coût du procédé.

L'acide phosphorique (AP), éventuellement décanté, présente un taux de solide inférieur à 6% en poids, voire inférieur à 4% en poids par rapport au poids de la solution d'acide phosphorique.

L'étape de concentration est typiquement mise en œuvre à une température comprise entre 70 et 80°C.

Quel que soit le procédé (dihydrate ou hémihydrate), l'acide phosphorique (AP) est ensuite réajusté par ajout d'acide sulfurique (AS), afin d'avoir un taux de sulfate libre compris entre 1,5% et 10% en poids, de préférence entre 2,5% et 9% en poids, dans le mélange obtenu. Il s'agit de l'étape de décadmiation par co-cristallisation, référencée 3

sur la figure 1. La décadmiation peut s'opérer dans un seul réacteur, voire plusieurs. La décadmiation est réalisée à une température comprise entre 50 et 120°C, de préférence supérieure à 70°C afin de permettre la formation de l'anhydrite, c'est-à-dire du sulfate de calcium anhydre CaSO_4 , par recristallisation du sulfate de calcium dihydrate et hémihydrate.

Du fait que l'acide phosphorique obtenu dans l'étape de concentration présente une certaine teneur en sulfate, on peut minimiser la consommation d'acide sulfurique pendant le procédé de décadmiation.

Lors de la réaction de décadmiation, le cadmium se retrouve piégé dans les cristaux de l'anhydrite. En d'autres termes, le cadmium co-cristallise avec l'anhydrite issu de recristallisation du sulfate de calcium dihydrate et hémihydrate. On obtient donc ainsi des boues d'anhydrite riches en cadmium, séparables de l'acide phosphorique décadmié.

La désulfatation de la solution d'acide phosphorique décadmié (étape 4 sur la figure 1) a lieu en présence du phosphate. La quantité du phosphate à rajouter dépend de sa teneur en CaO et de la teneur en sulfates que l'on veut atteindre. Selon ce procédé le phosphate est introduit dans la solution phosphorique pour avoir un taux de solide compris entre 1 et 15% en poids, de préférence 7% en poids, et un taux de sulfate compris entre 1% et 5% en poids, de préférence 3% en poids.

Le procédé permet la décadmiation et la désulfatation simultanément ou séparément. En effet, il met à profit la différence qui existe entre les cinétiques de décadmiation et de désulfatation. La décadmiation et la désulfatation peuvent avoir lieu dans un seul réacteur, ce qui simplifie énormément le procédé.

En outre, la température de l'acide phosphorique étant élevée pendant l'étape de concentration, on économise ainsi de l'énergie de chauffage supplémentaire pendant la décadmiation et les étapes ultérieures du procédé.

Les étapes 5 et 6 sur la figure 1 correspondent respectivement à la désursaturation et la clarification par décantation du mélange d'acide phosphorique décadmié et de boues d'anhydrite riches en cadmium, afin de séparer l'acide phosphorique final (P_{L1}) ayant une teneur en cadmium inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 2 ppm suite à la co-cristallisation du cadmium dans les cristaux d'anhydrite, et les boues riches en cadmium (P_{S1}) constituées principalement de cristaux d'anhydrite.

La décadmiation est réalisée à pression atmosphérique, c'est-à-dire une pression de 1 atmosphère soit 760 mmHg (10^5 Pa), voire à une pression négative jusqu'à 80 mmHg (10^4 Pa).

La phase liquide P_{L1} représente l'acide phosphorique final à faible teneur en cadmium issu du procédé intégré de décadmiation. Elle est récupérée et peut éventuellement subir d'autres traitements ultérieurs.

Les boues riches en cadmium (P_{s1}), ayant une température comprise entre 40 et 60°C, de préférence de l'ordre de 50°C, un taux de solide compris entre 5 et 25%, de préférence de l'ordre de 10%, subissent un traitement de conditionnement, l'étape 7 sur la figure 1, par mélange avec une solution d'acide phosphorique dilué (AP_d) présentant un titre P_2O_5 inférieur ou égal à 61% en P_2O_5 . De préférence, on utilise une solution d'acide phosphorique diluée dont le titre massique est inférieur à 30% en P_2O_5 , de préférence inférieur à 20% en P_2O_5 , et de manière davantage préférée inférieur à 10% en P_2O_5 .

La température de la solution d'acide phosphorique dilué (AP_d) est supérieure à 40°C, de préférence supérieure à 50°C, et de manière davantage préférée supérieure à 60°C.

Le traitement de conditionnement des boues riches en cadmium consiste à ajuster la composition des boues riches en cadmium en matière de teneur en cadmium, de teneur en P_2O_5 , de taux de solide, de température et de viscosité.

Les boues conditionnées ainsi obtenues (P_{s2}), ayant une température comprise entre 40 et 80°C, de préférence de l'ordre de 47°C, et un taux de solide compris entre 5 et 20% en poids, de préférence de l'ordre de 10%, sont recyclées dans l'étape d'attaque du phosphate (étape 1 sur la figure 1), où elles sont introduites dans le réacteur d'attaque, ou filtrées au niveau de l'opération de filtration, directement en mélange avec la bouillie de sulfate de calcium dihydrate ou hémihydrate obtenu au niveau de la réaction d'attaque du phosphate,

Ce mode de traitement de conditionnement des boues est une solution technique intégrée pour la gestion des boues riches en cadmium, qui permet de minimiser des pertes en P_2O_5 , réduire l'investissement et l'empreinte au sol de l'installation, ainsi qu'augmenter le titre en P_2O_5 au niveau de l'étape de préparation d'acide phosphorique, et le rendement P_2O_5 du procédé de décadmiation intégré.

Le mode de traitement de conditionnement des boues vient donc résoudre toutes les problématiques de gestions des boues cadmiées présentées dans les brevets antérieurs, à savoir les pertes en P_2O_5 lors de la filtration des boues (rendement en P_2O_5), l'investissement dans la filtration, l'empreinte au sol de l'installation, la gestion du gâteau solide d'anhydrite riche en cadmium après filtration des boues, connu par sa prise en masse rapide et sa grande dureté posant des difficultés d'évacuation.

Le procédé de décadmiation intégré selon l'invention permet d'avoir un rendement P_2O_5 supérieur à 99% suite au traitement de conditionnement et recyclage des boues conditionnées.

EXEMPLES

Les exemples non limitatifs suivants illustrent des formes d'exécution de l'invention. Les pourcentages donnés sont tous massiques.

Exemple 1

Dans une solution d'acide phosphorique ayant une composition de 52% en P_2O_5 , 3% en solide, 2% en sulfates et titrant 38 mgCd/Kg P_2O_5 , on introduit 67g d'acide sulfurique 98% pour ramener les sulfates à 6%. La température est maintenue à 70°C.

- 5 Après décantation de l'acide décadmié, la teneur du cadmium dans l'acide phosphorique est de 8 mgCd/Kg P_2O_5 avec un taux de solide de 0,5% et un taux de sulfates de 1%. Les boues après conditionnement sont recyclées dans l'attaque du phosphate. Le rendement P_2O_5 du procédé de décadmiation intégré est de 99,5%.

Exemple 2 :

- 10 Dans une solution d'acide phosphorique ayant une composition de 50% en P_2O_5 , 6% en solide, 3% en sulfates et titrant 60 mgCd/Kg P_2O_5 , on introduit 83g d'acide sulfurique 98% pour ramener les sulfates à 8%. La température est maintenue à 80°C.

- Après décantation de l'acide décadmié, la teneur du cadmium dans l'acide phosphorique est de 3 mgCd/Kg P_2O_5 avec un taux de solide de 0,5% et un taux de sulfates de 1%. Les boues après conditionnement sont recyclées dans l'attaque du phosphate. Le rendement P_2O_5 du procédé de décadmiation intégré est de 99%.
- 15

Exemple 3 :

- Les boues riches en cadmium caractérisées par une température de 53°C, un titre en P_2O_5 de 44%, un taux de solide de 20%, un taux de sulfates de 0,8% et une teneur en cadmium de 85 ppm, sont conditionnées par mélange à l'acide phosphorique dilué selon un ratio de 35 parts d'acide phosphorique pour une part de boues (35/1 m/m), l'acide phosphorique est alimenté à une température de 65°C, un titre en P_2O_5 de 28%, un taux de solide de 5%, un taux de sulfates de 2% et une teneur en cadmium de 12 ppm. Les boues ainsi conditionnées se caractérisent par une température de 47°C, un taux de solide de 6% en poids et une teneur en cadmium de 56 ppm. Elles sont ensuite recyclées dans le réacteur d'attaque du phosphate.
- 20
- 25

REFERENCES

- FR2687657
- 30 WO2014027348
- WO2008113403
- EP0253454
- WO1991000244
- MA23803

REVENDICATIONS

1. Procédé intégré de décadmiation d'acide phosphorique, comprenant les étapes suivantes :
 - 5 - attaque (1) de phosphate (Ph) par de l'acide sulfurique (AS) dans un réacteur de sorte à préparer une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium et du sulfate de calcium dihydrate ou hémihydrate,
 - 10 - concentration (2) de ladite solution d'acide phosphorique, de sorte à former un acide phosphorique concentré (AP) présentant une teneur massique entre 42% et 61% en P_2O_5 , de préférence entre 48% et 61%,
 - 15 - ajout (3) d'acide sulfurique (AS) à l'acide phosphorique concentré (AP) pour ajuster la teneur en sulfate libre dans le mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique à une teneur comprise entre 1,5% et 10% en poids du mélange, de préférence entre 2,5% et 9% en poids du mélange, de l'anhydrite étant formé par recristallisation du sulfate de calcium dihydrate et hémihydrate, le cadmium co-cristallisant avec ledit anhydrite, de sorte à obtenir de l'acide phosphorique décadmié et des boues d'anhydrites riches en cadmium,
 - 20 - désulfatation (4) de l'acide phosphorique décadmié, en présence du phosphate (Ph) pour avoir dans ledit acide phosphorique un taux de solide compris entre 1 et 15% en poids, de préférence 7% en poids, et un taux de sulfate compris entre 1% et 5% en poids, de préférence 3% en poids ;
 - 25 - désursaturation (5) et clarification (6) par décantation du mélange d'acide phosphorique décadmié et des boues d'anhydrite riches en cadmium, afin de séparer l'acide phosphorique final (P_{L1}) ayant une teneur en cadmium inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 2 ppm, et les boues riches en cadmium (P_{S1}),
 - 30 - conditionnement (7) desdites boues d'anhydrite riches en cadmium (P_{S1}) avec une solution d'acide phosphorique (AP_d) présentant un titre massique inférieur ou égal à 61% en P_2O_5 ,
 - 35 - recyclage des boues conditionnées (P_{S2}) dans l'étape (1) d'attaque du phosphate (Ph) par l'acide sulfurique (AS).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les étapes de décadmiation (3) et de désulfatation (4) sont mises en œuvre simultanément.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les étapes de décadmiation (3) et de désulfatation (4) sont mises en œuvre successivement.
- 5 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la décadmiation de l'acide phosphorique est réalisée à une température comprise entre 50 et 120°C, de préférence supérieure à 70°.
- 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la décadmiation de l'acide phosphorique et la désulfatation de l'acide phosphorique décadmié sont réalisées dans un seul réacteur.
- 15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la décadmiation de l'acide phosphorique est réalisée à une pression comprise entre 10^4 et 10^5 Pa.
- 20 7. Procédé selon l'une des quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de conditionnement des boues (P_{S1}) d'anhydrite riches en cadmium comprend un ajustement de la teneur en cadmium, de la teneur en P_2O_5 , du taux de solide, de la température et/ou de la viscosité desdites boues.
- 25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape de conditionnement, les boues d'anhydrite riches en cadmium (P_{S1}) ont une température comprise entre 40 et 60°C, de préférence égale à 50°C, et un taux de solide compris entre 5 et 25%, de préférence égal à 10%.
- 30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape de conditionnement, la solution d'acide phosphorique (AP_d) présente un titre massique inférieur à 30% en P_2O_5 , de préférence inférieur à 20% en P_2O_5 , et de manière davantage préférée inférieur à 10% en P_2O_5 ,
- 35 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, pour réaliser le mélange des boues d'anhydrite riches en cadmium (P_{S1}) avec la solution d'acide phosphorique (AP_d), ladite solution d'acide phosphorique (AP_d) est à une température supérieure ou égale à 40°C, de

préférence supérieure à 50°C, et de manière davantage préférée supérieure à 60°C.

- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les boues conditionnées (P_{s2}) ont une température comprise entre 40 et 80°C, de préférence égale à 47°C, et un taux de solide compris entre 5 et 20% en poids, de préférence égal à 10%.
- 10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, lors de l'étape de recyclage, les boues conditionnées (P_{s2}) sont introduites dans le réacteur d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique.
- 15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, lors de l'étape de recyclage, les boues conditionnées (P_{s2}) sont filtrées avec le sulfate de calcium dihydrate ou hémihydrate obtenu par la réaction d'attaque du phosphate par l'acide phosphorique.
- 20