



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 32320 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/222; C01B 25/235**

(43) Date de publication :  
**02.05.2011**

---

(21) N° Dépôt :  
**33373**

(22) Date de Dépôt :  
**25.11.2010**

(30) Données de Priorité :  
**30.05.2008 US 12/130,515**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/US2009/045105 26.05.2009**

(71) Demandeur(s) :  
**NALCO COMPANY, 1601 W. DIEHL ROAD, NAPERVILLE ILLINOIS 60563-1198 (US)**

(72) Inventeur(s) :  
**HAY, Daniel N.T ; GILL, Jasbir S**

(74) Mandataire :  
**SABA & CO**

---

(54) Titre : **INHIBITION DU TARTRE FORME PAR L'EAU DANS DES CONDITIONS ACIDES**

(57) Abrégé : La présente invention porte sur l'inhibition de dépôts de tartre dans une bouillie ou solution acide. La présente invention utilise un mélange synthétique aqueux comprenant un phosphate, un phosphonate, un polymère anionique ou des combinaisons de ceux-ci dans la bouillie et/ou solution pour inhiber le tartre pendant le traitement d'un minerai. La production de tartre dans un environnement acide est difficile, car la solution acide neutralise la plupart des inhibiteurs connus. L'invention telle que revendiquée assure une diminution significative de la production de tartre, ce qui permet de réduire les temps d'arrêt des systèmes pour les opérations de détartrage.

**ABREGE**

La présente invention porte sur l'inhibition de dépôts de tartre dans une bouillie ou solution acide. La présente invention utilise un mélange synthétique aqueux comprenant un phosphate, un phosphonate, un polymère anionique ou des combinaisons de ceux-ci dans la bouillie et/ou solution pour inhiber le tartre pendant le traitement d'un minéral. La production de tartre dans un environnement acide est difficile, car la solution acide neutralise la plupart des inhibiteurs connus. L'invention telle que revendiquée assure une diminution significative de la production de tartre, ce qui permet de réduire les temps d'arrêt des systèmes pour les opérations de détartrage.

**(NEUF PAGES)**

**NALCO COMPANY.  
P.P. SABA & CO., Casablanca**

**INHIBITION DU TARTRE FORME PAR L'EAU DANS DES CONDITIONS ACIDES**

**AVIS DE DROITS D'AUTEUR**

5 Une partie de la description de ce document de brevet contient ou peut contenir une matière protégée par des droits d'auteur. Le titulaire du droit d'auteur n'a pas d'objection à la reproduction par photocopie de la part de quiconque du document de brevet ou de la description du brevet exactement dans la forme selon laquelle il apparaît dans le brevet ainsi que dans les registres et dossiers du bureau des marques de commerce, autrement il se réserve tous les droits d'auteur quelle qu'elles soient.

10 **DOMAINE TECHNIQUE**

15 Cette invention porte sur l'inhibition de dépôts (salissures) contenant du tartre comme le sulfate de calcium, le fluosilicate de calcium, etc. dans des solutions aqueuses acides par l'ajout de mélanges aqueux synthétiques contenant des phosphonates organiques, des dérivés de phosphate organique, des phosphates inorganiques, des polymères et des copolymères anioniques, ou d'une combinaison de ces derniers.

**CONTEXTE**

20 L'acide phosphorique est généralement produit d'un minerai brut contenant du phosphate qui a été amélioré ou concentré par lavage, déschlammage et flottation. Le matériau concentré est ensuite broyé avant la digestion en acide sulfurique. Habituellement, à une bouillie de roche concentrée et d'acide recyclé résultant du processus, l'acide sulfurique concentré est ajouté à une vitesse qui contrôle l'exotherme en une quantité allant de 100 à 105% de la quantité stœchiométrique basée sur un calcul de l'oxyde de calcium. Quand la digestion est finie, la roche phosphatée digérée est ensuite soumise à une étape de filtration et d'évaporation et à des étapes ultérieures de clarification pour produire un acide phosphorique fini qui est alors converti en divers produits, variant des engrais aux additifs détergents, aliments pour animaux, produits contenant du phosphore utilisés dans la phosphatation de l'acier, ou tout autre produit en acide phosphorique purifié.

30 L'un des problèmes les plus ennuyeux de la digestion des roches phosphatées et de l'évaporation de l'acide phosphorique réside dans la précipitation de solides. La précipitation survient principalement dans les évaporateurs et les équipements associés. Une certaine quantité a lieu aussi sur d'autres surfaces du processus, y compris les autoclaves et les systèmes de filtration. La formation du tartre est très gênante lorsqu'un acide très concentré est produit. Les dépôts de tartre sur les surfaces de l'échangeur thermique sont particulièrement ennuyants. La plupart des tentatives de remédier à ce problème se sont concentrées sur la conception des équipements mais même les équipements les mieux conçus sont incapables de prévenir la formation de tartre.

40 Vu les concentrations élevées en sulfate de calcium produit dans le processus, le sulfate de calcium semble être l'ingrédient primaire du tartre résultant de la



digestion de la roche phosphatée. On pense aussi qu'il existe différentes formes de sulfate de calcium responsable des dépôts de tartre. Ces formes, le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le sulfate de calcium hémihydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) et le sulfate de calcium anhydre (Anhydrite) ( $\text{CaSO}_4$ ) dépendent de la température et du temps de séjour dans les évaporateurs. Cette transformation de phase renforce la complexité de leur inhibition. Des ingrédients importants additionnels du tartre sont les sels de fluosilicate, et/ou d'autres matières en fonction de la composition du minerai et des conditions spécifiques du traitement. C'est la prévention de ce tartre mixte qui permet d'inhiber et de prévenir sensiblement la formation de tartre ayant lieu au cours de la production de l'acide phosphorique.

La fabrication de phosphates et d'acide phosphorique est expliquée en détail dans le document de Becker, "Phosphates and Phosphoric Acid," droit d'auteur 1989 par Marcel Dekker, Inc. et de Slack, "Phosphoric Acid, Part I and Part II," droit d'auteur 1968 par Marcel Dekker, Inc.

Il n'y a pas d'indication dans la documentation qui propose une solution satisfaisante relative à l'inhibition de la précipitation et à la prévention de la déposition sur les surfaces associées aux évaporateurs, y compris les échangeurs thermiques. La solution serait d'arrêter l'opération et de nettoyer les dépôts soit mécaniquement ou chimiquement.

La présente invention se fonde sur la constatation que certains phosphates, phosphonates et polycarboxylates organiques et inorganiques solubles dans l'eau, ainsi que leurs homopolymères ou copolymères, et leurs mélanges sont capables d'inhiber à la fois la formation et l'adhérence des dépôts dus aux minéraux.

La présente invention concerne un procédé de prévention de la formation de tartre/dépôts sur les surfaces en contact avec la roche phosphatée digérée et/ou l'acide phosphorique produit par la digestion, qui consiste à traiter la roche phosphatée digérée, la bouillie acide et/ou le courant acide produit par la digestion de la roche phosphatée au cours du processus de production de l'acide avec un composé inhibiteur du tartre ou ses formulations aux quantités sub-stœchiométriques. Le point d'application préféré est dans le courant acide directement avant l'entrée dans l'évaporateur ou les évaporateurs et quand à l'intérieur de l'évaporateur ou des évaporateurs. Les inhibiteurs sont typiquement ajoutés aux doses de 0.1-5000 ppm, préférablement de 0.1-100 ppm et le mieux de 0.1-50 ppm.

En général, le processus de production par voie humide de l'acide phosphorique implique la digestion d'une bouillie de minerai contenant un phosphate avec l'acide sulfurique. L'acide phosphorique résultant est séparé du sulfate de calcium précipité et d'autres impuretés solides par filtration. La solution d'acide phosphorique est ensuite concentrée par évaporation et clarifiée pour donner l'acide phosphorique fini (~ 50-70 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Bien que la plupart du sulfate de calcium et d'autres impuretés soient éliminées durant l'étape de filtration, une quantité significative demeure dissoute dans le courant du processus après la filtration. Puisque l'acide phosphorique est concentré à travers le circuit de l'évaporateur, le sulfate de calcium en diverses formes continue à se précipiter de la solution occasionnant la déposition du tartre sur les surfaces ayant une température élevée en raison du rapport

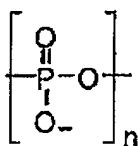
inverse entre la solubilité du sulfate de calcium et la température. Ces dépôts ainsi que d'autres ont un impact négatif sur le transfert de chaleur au courant du processus et entravent l'écoulement de la liqueur. Par conséquent, le tartre doit être éliminé dans des opérations de nettoyage périodique. D'où le phénomène de déposition du tartre induit une perte significative d'efficacité du processus et élève les frais.

5

L'ajout d'inhibiteurs de tartre aux solutions acides aqueuses simulées du processus produit une réduction du tartre déposé jusqu'à 95-97 % par comparaison à une solution équivalente non traitée.

Phosphate inorganique :

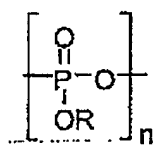
- 10 Il est constitué d'un composé contenant la fraction phosphate ou des unités phosphates liées par des liaisons phosphoanhydrides.



où  $n \geq 1$

Phosphate organique :

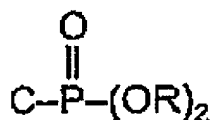
- 15 Il est constitué d'un ester de phosphate inorganique.



où R est alkyle ou aryle et  $n \geq 1$

Phosphonate :

- 20 Il est constitué d'un composé contenant la fraction structurale.



où R est H, alkyle ou aryle

Polycarboxylate :

- 25 Il est constitué d'un polymère dérivé de monomères contenant le groupe fonctionnel acide carboxylique ou des sels de celui-ci sélectionnés, par exemple, du groupe comprenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide  $\alpha$ -haloacrylique, l'acide ou l'anhydride maléique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide fumarique et le  $\beta$ -carboxyéthylacrylate. Les copolymères de type polycarboxylate peuvent également renfermer, outre les monomères contenant carboxy, des monomères contenant le groupe acide sulfonique ou ses sels sélectionnés, par exemple, du groupe comprenant l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropylsulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropylsulfonique, l'acide vinylsulfonique, le sulfoalkylacrylate, le méthacrylate de sulfoalkyle, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallsulfonique et l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxypropylsulfonique.
- 30

Homopolymère :

Il est constitué d'un polymère dérivé d'une seule espèce monomère uniquement.

Copolymère :

- 5 Il est constitué d'un polymère dérivé de deux espèces monomères ou plus (hétéropolymère).

RESUME

La présente invention décrit les aspects principaux suivants :

- 10 1. il est avantageux que l'invention réalise une réduction de l'accumulation de tartre dans des conditions acides.  
2. il est avantageux que l'invention inhibe la formation de tartre dans diverses sections du processus où elle s'applique, permettant ainsi une flexibilité d'emploi.  
15 3. il est avantageux que l'invention réalise un temps de fonctionnement prolongé entre les opérations de nettoyage périodique.  
4. il est avantageux que l'invention fournisse un procédé de production non interrompue.

DESCRIPTION DETAILLEE

20 L'invention revendiquée concerne un procédé d'inhibition de la formation de tartre dans une production d'un acide où un minerai est combiné avec une solution acide dans un processus de digestion pour former une bouillie acide qui est passée dans un processus de filtration pour former un courant acide, où une composition d'inhibition du tartre est ajoutée au courant acide à tout moment de la production de l'acide. Le procédé dispose d'une flexibilité du fait que la composition d'inhibition du tartre peut être ajoutée aussi durant la digestion et/ou à la bouillie acide et/ou avant le traitement de la bouillie acide ; la composition étant ajoutée en quantités sub-stœchiométriques. Le minerai préféré à employer dans le procédé est un minerai contenant du phosphate.

30 La composition préférée d'inhibition du tartre contient un composant phosphoreux et est ajoutée à la bouillie acide de 0.1 à 5000 ppm, préférablement de 0.1 à 100 ppm et le mieux de 0.1 à 50 ppm. La composition d'inhibition du tartre peut comprendre l'un parmi un phosphate organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou copolymère de type polycarboxylate, ou un mélange de ces derniers.

35 La présente invention concerne aussi un procédé d'inhibition de la formation du tartre dans une production d'un acide, où un minerai contenant du phosphate est combiné avec une solution acide pour la digestion et forme une bouillie acide à laquelle une composition d'inhibition du tartre peut être ajoutée avant la filtration de la bouillie. La composition d'inhibition du tartre peut également être ajoutée durant la digestion. Le minerai contenant du phosphate peut être concentré avant d'être combiné avec la solution acide. La solution acide peut être un acide sulfurique. La composition d'inhibition du tartre peut comprendre l'un parmi un phosphate

organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou copolymère de type polycarboxylate, ou un mélange de ces derniers.

Il faudrait savoir que divers changements et modifications des modes de réalisation préférés décrits dans la présente seront apparents aux personnes du métier.  
 5 De tels changements et modifications peuvent être portés sans se départir de l'esprit et de la portée de l'invention et sans atténuer ses avantages ciblés. Par conséquent, de tels changements et modifications sont couverts par les revendications annexées.

EXEMPLES

10 On pourrait mieux comprendre ce qui précède en se référant aux exemples suivants, qui visent à illustrer les procédés de réalisation de l'invention sans limiter sa portée.

Une solution aqueuse synthétique est préparée en dissolvant une quantité appropriée de chlorure de calcium et de sulfate de sodium dans de l'eau désionisée. Le  
 15 pH de la solution est ajusté à 2 au moyen d'un réactif de grade acide phosphorique et maintenu pendant que l'eau désionisée est ajoutée pour produire le volume final souhaité de 500 mL. Lorsqu'un inhibiteur est utilisé, il est ajouté à cette solution synthétique avant la dilution au volume final. La solution d'essai résultante est transférée dans un récipient compartimenté puis chauffée en agitant à 85°C pendant  
 20 1.5 ou 2 heures afin de favoriser la formation d'un sulfate de calcium solide.

Le poids du tartre déposé sur un coupon d'essai en acier inoxydable chauffé, indépendamment submergé, est enregistré. La surface du coupon en acier inoxydable est équivalente dans chaque ensemble d'essai. L'inhibition en pourcentage est déterminée en comparant le poids du tartre déposé à partir d'une solution traitée avec  
 25 un inhibiteur au poids d'une solution équivalente non traitée, où les essais sont tous les deux effectués dans les mêmes conditions expérimentales.

TABLEAU 1

	Inhibiteur A				
	0 ppm	15 ppm	20 ppm	30 ppm	60 ppm
Masse de tartre (mg)	81.0	18.2	12.1	11.1	4.5
% inhibition		77.5	85.1	86.2	94.4

Tableau 1 : masse de tartre (mg) observée pour une plage de doses d'inhibiteur A de tartre (actives, ppm) en utilisant une solution aqueuse synthétique. Conditions de  
 30 la solution : Ca<sup>2+</sup> : 1000 ppm, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 8000 ppm, pH : 2 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

35

TABLEAU 2

		Inhibiteur A	Inhibiteur B
	0 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm
Masse de tartre (mg)	104.9	33.9	29.4
% inhibition		67.7	72.0

- 5 Tableau 2 : masse de tartre (mg) observée pour des doses équivalentes d'inhibiteur de tartre (actives, ppm) en utilisant une solution aqueuse synthétique. Conditions de la solution :  $Ca^{2+}$  : 1400 ppm,  $SO_4^{2-}$  : 3360 ppm, pH : 2 ( $H_3PO_4$ )

TABLEAU 3

		Inhibiteur A			Inhibiteur B		
	0 ppm	1.2 ppm	2.7 ppm	5.8 ppm	0.75 ppm	1.7 ppm	3.7 ppm
Masse de tartre (mg)	89.2	11.2	2.9	2.7	23.1	5.0	4.6
% inhibition		87.4	96.8	97.0	74.1	94.4	94.8

- 10 Tableau 3 : masse de tartre (mg) observée pour une plage de doses d'inhibiteur de tartre (actives, ppm) en utilisant une solution aqueuse synthétique. Conditions de la solution :  $Ca^{2+}$  : 1400 ppm,  $SO_4^{2-}$  : 3360 ppm, pH : 2 ( $H_3PO_4$ )

Inhibiteur A : mélange de phosphates organiques

Inhibiteur B : mélange de phosphonate et de copolymère de type polycarboxylate

15

20

25

30



**REVENDICATIONS**

On revendique :

- 5 1. Un procédé d'inhibition de la formation de tartre dans la production d'un acide où un minerai est combiné avec une solution acide dans un procédé de digestion pour réagir avec elle, formant une bouillie acide qui est passée dans un processus de filtration pour former un courant acide où une composition d'inhibition du tartre est ajoutée au courant acide à tout moment à partir de la filtration dans les processus de production et d'évaporation de l'acide.
- 10 2. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée aussi lors de la digestion.
3. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée aussi à la bouillie acide.
4. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée au courant acide durant l'évaporation.
- 15 5. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est en plus ajoutée au courant acide avant son entrée dans le processus d'évaporation.
6. Le procédé de la revendication 1 où le minerai est un minerai contenant un phosphate.
7. Le procédé de la revendication 6 où la solution acide est l'acide sulfurique.
- 20 8. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est l'un parmi un phosphate organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou copolymère de type polycarboxylate, ou une combinaison de ces derniers.
- 25 9. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée en quantités sub-stœchiométriques.
10. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée de 0.1 à 5000 ppm.
11. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée de 0.1 à 100 ppm.
- 30 12. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée de 0.1 à 50 ppm.
13. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée avant la production de la bouillie acide.
- 35 14. Un procédé d'inhibition de la formation de tartre dans une production d'un acide où un minerai contenant un phosphate est combiné avec une solution acide pour la digestion et forme une bouillie acide, où une composition d'inhibition du tartre est ajoutée à la bouillie acide à un certain moment durant le processus de filtration.
15. Le procédé de la revendication 14 où la composition d'inhibition du tartre est ajoutée avant la digestion.

16. Le procédé de la revendication 14 où le minerai contenant un phosphate est concentré avant d'être combiné avec la solution acide.
17. Le procédé de la revendication 14 où la solution acide est l'acide sulfurique.
18. Le procédé de la revendication 14 où la composition d'inhibition du tartre est l'un  
5 parmi un phosphate organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou copolymère de type polycarboxylate, ou une combinaison de ces derniers.

**Nombre de lignes : 330**