



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 33039 B1** (51) Cl. internationale : **C02F 5/00; C02F 5/14; C02F 9/00; C02F 103/10; C02F 103/16; C02F 103/22**
- (43) Date de publication : **01.02.2012**

- 
- (21) N° Dépôt : **34082**
- (22) Date de Dépôt : **11.08.2011**
- (30) Données de Priorité : **16.02.2009 US 12/371,674**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/US2010/024214 15.02.2010**
- (71) Demandeur(s) : **NALCO COMPANY, 1601 W. Diehl Road Naperville Illinois 60563-1198 (US)**
- (72) Inventeur(s) : **GILL, Jasbir, S. ; HAY, Daniel, N., T.**
- (74) Mandataire : **SABA & CO**

- 
- (54) Titre : **INHIBITION DE DEPOTS SOLIDES FORMES PAR L'EAU DANS DES CONDITIONS ACIDES**
- (57) Abrégé : L'invention vise à inhiber la formation de dépôts solides dans une suspension ou une solution acides. L'invention utilise un mélange synthétique aqueux comprenant un phosphate, un phosphonate, un polymère anionique ou des combinaisons de ceux-ci dans la suspension et/ou la solution afin d'inhiber la formation de dépôts solides pendant le traitement d'un minerai. La production de dépôts dans un environnement acide est un problème difficile car la solution acide neutralise la plupart des inhibiteurs connus. L'invention permet de réduire de manière importante la production de dépôts solides, ce qui permet de réduire les temps d'arrêt de systèmes nécessaires aux procédures de détartrage.

**ABREGE**

L'invention vise à inhiber la formation de dépôts solides dans une suspension ou une solution acides. L'invention utilise un mélange synthétique aqueux comprenant un phosphate, un phosphonate, un polymère anionique ou des combinaisons de ceux-ci dans la suspension et/ou la solution afin d'inhiber la formation de dépôts solides pendant le traitement d'un minerai. La production de dépôts dans un environnement acide est un problème difficile car la solution acide neutralise la plupart des inhibiteurs connus. L'invention permet de réduire de manière importante la production de dépôts solides, ce qui permet de réduire les temps d'arrêt de systèmes nécessaires aux procédures de détartrage.

(NEUF PAGES)

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

**INHIBITION DE DEPOTS SOLIDES FORMES PAR L'EAU DANS  
DES CONDITIONS ACIDES**

33039

01 FEV 2012

**RENOI A DES DEMANDES RELATIVES**

5 Cette demande est une suite partielle de la demande de brevet américain No. de série  
12/130,515, déposée le 30 mai 2008, à laquelle elle revendique la priorité de dépôt dans la présente  
et dont la divulgation est intégrée à la présente par renvoi.

**AVIS DE DROITS D'AUTEUR**

10 Une partie de la divulgation de ce document de brevet contient ou peut contenir un  
matériel protégé par les droits d'auteur. Le titulaire aux droits d'auteur n'émet nulle objection à la  
reproduction par photocopie de la part de quiconque du document de brevet ou de la divulgation de  
brevet en la forme exacte présente dans les dossiers ou les registres du bureau des brevets et des  
marques, autrement il se réserve tous les droits d'auteur quels qu'ils soient.

**DOMAINE TECHNIQUE**

15 Cette invention vise à inhiber la formation de dépôts (salissures) solides comme le sulfate  
de calcium, le sulfate de baryum, le fluorure 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 une combinaison de ceux-ci.

**ARRIERE PLAN**

20 Le traitement de divers types de minerais et d'autres matières, y compris biologiques, doit  
parfois être effectué dans un environnement acide pour produire le produit final. Dans la production  
d'acide phosphorique par voie humide, un minerai brut qui a été amélioré ou enrichi par lavage,  
déschlammage, flottation, ensuite par broyage est digéré dans une solution acide. Quand la  
digestion est finie, la bouillie résultante est soumise à une étape de filtration suivie d'une  
25 évaporation du courant acide, puis à des étapes ultérieures de clarification pour produire un  
produit fini qui est alors ajouté à d'autres produits. Dans une autre application, le courant de  
traitement en provenance d'un abattoir est broyé et digéré avec une solution acide pour produire des  
graisses et des protéines destinées à la nourriture d'animaux et d'autres applications. Dans un autre  
procédé, la capture du dioxyde de soufre des fonderies de métaux de base produit du sulfate de  
30 calcium à titre de sous-produit dans un environnement acide en raison de la production d'acide  
sulfurique.

Un des problèmes les plus ennuyeux associés au traitement acide de minerais et d'autres  
matières est la formation de dépôts solides. La formation de dépôts solides a lieu essentiellement

dans les digesteurs, les évaporateurs et les équipements associés. Une certaine quantité se forme aussi sur d'autres surfaces du procédé y compris les systèmes de filtration. Un problème particulier est la formation de dépôts solides sur les surfaces des échangeurs thermiques. La plupart des tentatives d'y remédier se sont concentrées sur la conception des équipements, mais même les  
5 équipements les mieux conçus sont incapables de prévenir la formation de dépôts solides, notamment en présence de conditions acides. L'environnement acide rend habituellement la plupart des inhibiteurs connus de formation de dépôts solides inefficaces.

Vu les concentrations élevées en sulfate de calcium produit par le traitement du minerai de phosphate, le traitement des déchets animaux y compris les os, ou dans les fonderies de métaux  
10 de base, nous présentons des procédés qui peuvent être idéalement utilisés dans l'invention revendiquée. Le sulfate de calcium est l'ingrédient primaire des dépôts solides résultant de la digestion du minerai de phosphate, du traitement de carcasses d'animaux ou dans les fonderies de métaux de base. Il existe différentes formes cristallographiques de sulfate de calcium, qui sont responsables de la formation de dépôts solides. Ces formes, le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le sulfate de calcium  
15 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 le procédé. Cette transformation de phase rend leur inhibition plus complexe. Des ingrédients importants additionnels de ces dépôts solides sont les sels de fluosilicate, le sulfate de baryum, le fluorure de calcium et/ou d'autres  
20 matières en fonction de la composition du courant du procédé et des conditions spécifiques du traitement. La prévention de ces dépôts solides mixtes permet d'inhiber et de prévenir sensiblement la formation de dépôts solides au cours de la production de l'acide phosphorique ou d'autres procédés.

La présente invention se fonde sur la constatation que certains phosphates, phosphonates, polycarboxylates organiques et inorganiques solubles dans l'eau, ainsi que leurs  
25 homopolymères ou copolymères, et leurs mélanges sont capables d'inhiber à la fois la formation et l'adhérence de minerais causant des dépôts à partir des solutions acides.

La présente invention concerne un procédé qui consiste à prévenir la formation et l'adhérence de dépôts solides/minerais causant des dépôts sur les surfaces en contact avec les solutions acides au moyen d'un composé inhibiteur des dépôts solides ou de leurs formulations  
30 aux quantités sub-stœchiométriques. Le point d'application préféré est dans le courant acide directement avant son entrée dans l'évaporateur ou les évaporateurs et quand à l'intérieur de l'évaporateur ou des évaporateurs ou de toute autre unité fonctionnelle où la précipitation et la formation de dépôts solides ont habituellement lieu. 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.

A titre d'exemple, le procédé de production par voie humide de l'acide phosphorique implique généralement 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

5 concentrée par évaporation et clarifiée pour donner l'acide phosphorique fini (~ 50-70 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Bien que la plupart du sulfate de calcium et d'autres impuretés soient éliminés durant l'étape de filtration, une quantité significative demeure dissoute dans le courant acide après la filtration. A mesure que 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 formation de

10 dépôts solides sur les surfaces à température élevée en raison du rapport inverse entre la solubilité du sulfate de calcium et la température. Ces dépôts ainsi que d'autres laissent un impact négatif sur le transfert de chaleur au courant du traitement et entravent l'écoulement de la liqueur. Par conséquent, les dépôts doivent être éliminés dans des opérations périodiques de nettoyage. D'où le phénomène de formation de dépôts solides induit une perte significative

15 d'efficacité du processus et élève les frais.

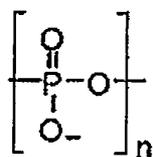
La fabrication de phosphates et d'acide phosphorique est décrite en détail dans le document de Becker, "Phosphates and Phosphoric Acid", droits d'auteur 1989 de Marcel Dekker, Inc. and Slack, "Phosphoric Acid, Part I and Part II", droits d'auteur 1968 de Marcel Dekker, Inc.

20 L'ajout d'inhibiteurs de dépôts solides aux solutions aqueuses acides simulées du processus réalise une réduction des dépôts solides jusqu'à 95-97 % par comparaison à une solution équivalente non traitée.

Phosphate inorganique :

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

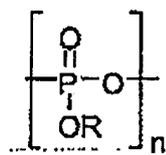
25



où  $n \geq 1$

Phosphate organique :

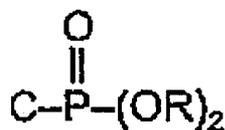
Il est constitué d'un ester de phosphate inorganique.



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

Phosphonate :

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



où R est H, alkyle ou aryle

5 Polycarboxylate :

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.

Homopolymère :

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

Copolymère :

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

20 RESUME

La présente invention décrit les aspects principaux suivants :

1. il est avantageux que l'invention réalise une réduction de l'accumulation de dépôts solides dans des conditions acides.
2. il est avantageux que l'invention inhibe la formation de dépôts solides dans diverses sections du processus où elle est appliquée, permettant ainsi une flexibilité d'emploi.
3. il est avantageux que l'invention réalise un temps de fonctionnement

prolongé entre les opérations de nettoyage requises.

4. il est avantageux que l'invention fournisse un procédé de production non interrompue.

5. il est avantageux que l'invention augmente le rendement.

5

### DESCRIPTION DETAILLEE

L'invention revendiquée concerne un procédé qui consiste à inhiber la formation et l'adhérence de dépôts solides/minerais causant des dépôts dans des conditions acides où un minerai ou un autre matériau est combiné avec une solution dans un procédé de digestion pour y réagir formant une bouillie qui est passée dans un procédé de purification pour former un courant auquel une composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée à tout moment à partir de la digestion et au-delà du processus de production. Le procédé est flexible du fait que la composition d'inhibition des dépôts solides peut aussi être ajoutée avant ou durant la digestion et/ou à la bouillie et/ou avant le traitement de la bouillie acide ; la composition étant ajoutée en quantités sub-stœchiométriques. Les autres matières incluent le courant de traitement en provenance d'un abattoir, le sous-produit d'une fonderie de métaux de base ou les lessivages d'acides industriels. L'invention revendiquée s'applique aux processus où des dépôts minéraux se forment dans un environnement acide et doivent être inhibés.

L'invention revendiquée permet la digestion dans des digesteurs ou des échangeurs thermiques et le procédé de purification est un processus de filtration ou de décantation des solides ou les deux. La présente invention est utile dans tout procédé dont l'environnement est acide et peut inhiber la formation de dépôts ou éliminer l'adhérence de dépôts minéraux sur une autre surface.

La composition préférée d'inhibition des dépôts solides contient un composant phosphoreux et est ajoutée à la bouillie en une quantité de 0.1 à 5000 ppm et préférablement de 0.1 à 100 ppm et le mieux de 0.1 à 50 ppm. La composition d'inhibition des dépôts solides peut être l'un parmi un phosphate organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou un copolymère polycarboxylate ou une combinaison de ceux-ci.

La présente invention concerne aussi un procédé qui consiste à inhiber la formation et l'adhérence de dépôts solides/minerais causant des dépôts dans la production d'acide où un minerai est combiné avec une solution pour la digestion et forme une bouillie à laquelle une composition d'inhibition des dépôts solides peut être ajoutée avant le procédé de séparation solide/liquide. La composition d'inhibition des dépôts solides peut aussi être ajoutée avant ou durant la digestion, ou à tout moment à partir de la digestion et au-delà du procédé de production. Le minerai peut être enrichi avant d'être combiné avec la solution. La solution peut être acide

comme l'acide sulfurique. La composition d'inhibition des dépôts solides peut être l'un parmi un phosphate organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou copolymère polycarboxylate ou une combinaison de ceux-ci.

5 Il faudrait savoir que divers changements et modifications introduits aux modes de réalisation préférés décrits de la présente seront apparents aux personnes compétentes du métier. De tels changements et modifications peuvent être faits sans se départir de l'esprit et de la portée de l'invention et sans porter atteinte à ses avantages visés. Par conséquent, ces changements et modifications sont couverts par les revendications annexées.

10

15

20

25

30

35

## REVENDICATIONS

Nous revendiquons :

1. Un procédé qui consiste à inhiber à la fois la formation et l'adhérence de dépôts solides/minerais causant des dépôts dans des conditions acides où un minerai ou un autre matériau est combiné avec une solution dans un procédé de digestion pour y réagir formant une bouillie qui est passée dans un procédé de purification pour former un courant auquel une composition d'inhibition de dépôts solides est ajoutée à tout moment à partir de la digestion et au-delà des procédés de production.
2. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée aussi avant ou durant la digestion.
3. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée aussi à la bouillie.
4. Le procédé de la revendication 1 où le procédé de production comprend un processus d'évaporation où la composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée au courant avant et/ou durant ledit processus d'évaporation.
5. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée avant ou durant toute étape du procédé dans lequel des minerais causant des dépôts solides se forment à partir de solutions acides.
6. Le procédé de la revendication 1 où la solution est un acide.
7. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition des dépôts solides est l'un parmi un phosphate organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou copolymère polycarboxylate ou une combinaison de ceux-ci.
8. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée en une quantité de 0.1 à 5000 ppm.
9. Le procédé de la revendication 1 où la composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée en une quantité de 0.1 à 100 ppm.
10. Le procédé de la revendication 1 où l'autre matière est un courant de traitement en provenance d'un abattoir, le sous-produit d'une fonderie de métaux de base ou des lavages d'acides industriels.
11. Un procédé qui consiste à inhiber à la fois la formation et l'adhérence de dépôts solides/minerais causant des dépôts dans des conditions acides où un minerai est combiné avec une solution dans un procédé de digestion pour y réagir formant une bouillie qui est passée dans un procédé de séparation solide/liquide pour former un courant auquel une composition d'inhibition

des dépôts solides est ajoutée à tout moment à partir de la digestion et au-delà des procédés de production.

12. Le procédé de la revendication 11 où le minéral est enrichi avant d'être combiné avec la solution.

5 13. Le procédé de la revendication 11 où la solution est acide.

14. Le procédé de la revendication 11 où la composition d'inhibition des dépôts solides est l'un parmi un phosphate organique, un phosphonate, un phosphate inorganique, un homopolymère ou copolymère polycarboxylate ou une combinaison de ceux-ci.

10 15. Le procédé de la revendication 11 où la composition d'inhibition des dépôts solides est ajoutée avant ou durant toute étape du procédé dans lequel des minerais causant des dépôts solides se forment à partir des solutions acides.

**Nombre de lignes : 230**