

ROYAUME DU MAROC

-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي  
للملكية الصناعية و التجارية

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 56602 A1**

(51) Cl. internationale :  
**C01B 25/00; C01B 25/322;  
C01B 25/32; C01B 25/26**

(43) Date de publication :  
**31.10.2023**

---

(21) N° Dépôt :  
**56602**

(22) Date de Dépôt :  
**27.04.2022**

(30) Données de Priorité :  
**25.03.2022 CA 3,153,419**

(71) Demandeur(s) :  
**Saudi Arabian Mining Company (Ma'aden), PO Box 68861 Riyadh 11537 (SA)**

(72) Inventeur(s) :  
**Malik Mohammad Odeh Aqel**

(74) Mandataire :  
**H&H IP LAW**

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ INTÉGRÉ POUR AMÉLIORER LE MINERAIS DE PHOSPHATE CALCAIRE À FAIBLE TENEUR AVEC DE FAIBLES ÉMISSIONS DE CO2 ET DE FAIBLES DÉCHETS DE PHOSPHOGYPSE.**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un nouveau procédé intégré basé sur l'amélioration de la qualité d'un minerais de phosphate de chaux de faible qualité avec de faibles émissions de CO2 et une faible production de phosphogypse. L'invention concerne un procédé intégré alternatif qui augmente la récupération de P2O5, réduit les coûts, réduit l'impact environnemental. L'impact du phosphogypse et du CO2 résultants est réduit au minimum et surmonte les limitations résultant de diverses impuretés qui ont affecté négativement le rendement de production des processus traditionnels pour une large gamme de sources de phosphate naturel.

CA3,153,419

15

عملية متكاملة لتحسين نوعية خام الفوسفات الجيري منخفض الجودة بانبعاثات منخفضة من  $\text{CO}_2$

ونفايات منخفضة من الجبس الفوسفوري

### الملخص

- يتعلق الاختراع الحالي بطريقة متكاملة جديدة تعتمد على تحسين نوعية خام الفوسفات الجيري منخفض الجودة بانبعاثات منخفضة من  $\text{CO}_2$  وإنتاج نفايات منخفضة من الجبس الفوسفوري. 16  
ويفور الاختراع طريقة متكاملة بديلة تزيد من استعادة  $\text{P}_2\text{O}_5$  وتقلل من التكاليف وتقلل من التأثير البيئي للجبس الفوسفوري الناتج و  $\text{CO}_2$  للحد الأدنى وتغلب على القيود الناجمة عن الشوائب المختلفة التي أثرت سلباً على حاصل إنتاج العمليات التقليدية لمجموعة واسعة من مصادر الفوسفات الطبيعية. 17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29

CA3,153,419

عملية متكاملة لتحسين نوعية خام الفوسفات الجيري منخفض الجودة بانبعاثات منخفضة من

$\text{CO}_2$  ونفايات منخفضة من الجبس الفوسفوري

### الوصف الكامل

1 مجال الاختراع

2 يتعلّق الاختراع الحالي بعملية متكاملة جديدة لتحسين نوعية خام الفوسفات الجيري منخفض

3 الجودة بانبعاثات منخفضة من  $\text{CO}_2$  ونفايات منخفضة من الجبس الفوسفوري.

4 خلفية الاختراع

5 تتضمّن الطرق التقليدية لتحسين نوعية خامات الفوسفات الجيري منخفضة الجودة عدداً من

6 الاستراتيجيات، تشمل الرفض في المنجم وتجنب المعالجة، واستخدامها للتطبيق المباشر بسبب

7 تفاعليتها العالية، وتطبيق الإثراء بكفاءة منخفضة مع نسبة رفض عالية، والتوجه لتطوير عملية

8 صغيرة النطاق ذات منتجات قيمة عالية الجودة.

9 وعادة تشمل التقنيات التقليدية الرئيسية للتعامل مع خام الفوسفات الجيري منخفض الجودة،

10 كما هو موضح في براءة الاختراع الأمريكية رقم 8425872، وبراءة الاختراع الأوروبية رقم

11 2186774، وبراءة الاختراع الإسبانية رقم 2809737، وبراءة الاختراع البرازيلية رقم

12 112020002477 على: هضم حمضي كيميائي لخام التغذية من الفوسفات منخفض الجودة في

13 ظروف مخففة لإنتاج منتجات عالية القيمة مثل الفوسفات الخاص بالأعلاف الحيوانية (فوسفات

14 ثانئي الكالسيوم) وحمض فوسفوريك من النوعية التقنية (TGPA). وعلى الرغم من إمكانية تحقيق

CA3,153,419

استعادة عالية لخماسي أكسيد الفوسفور ( $P_2O_5$ )، فإن هذه التقنيات لها نطاق محدود من التطبيق 15 حيث يتم تقييدها بسبب المقادير المفرطة من حمض الهضم، ومقادير الجير أو الحجر الجيري (LS) 16 المفرطة المطلوبة لمعادلة محلول الهضم المخفف. وتشمل طريقة تقليدية أخرى المعالجة الحرارية 17 لخام الفوسفات الجيري منخفض الجودة لإنتاج بخار الفوسفور أو  $P_2O_5$  الأصفر (الذي يوجد عادةً 18 على شكل الجزيء الثنائي  $P_4O_{10}$  في الطور الغازي)، والذي يتم تحويله بدوره إلى TGPA. وتعتبر 19 طريقة المعالجة الحرارية هذه معروفة في التقنية، مع بعض التطورات الجديدة مثل "عملية هارد 20 المحسنة" من قبل JDC التي أظهرت نتائج واعدة، كما هو مبين في براءة الاختراع الأمريكية رقم 21 7378070. وتعتبر هذه التقنيات كثيفة الاستخدام للطاقة وتطلب مواد مضافة إضافية مثل فحم 22 الكوك البترولي أو خام الحديد، جنباً إلى جنب مع سعة محدودة للوحدة. وثمة طريقة تقليدية أخرى 23 تعتمد على تكليس خام الفوسفات الجيري منخفض الجودة بالاقتران مع إخماد الجير الجاف أو 24 الرطب. وتمت ممارسة هذه العملية على مر التاريخ، وعلى الرغم من كونها قابلة للتطوير، إلا أنها 25 تتميز بنسبة استعادة منخفضة وإنخفاض كبير في تفاعلية المادة المركزية، الأمر الذي يتطلب أحجام 26 تفاعل عالية في مصانع إنتاج حمض الفوسفوريك (PAP)، وبالتالي تقليل قدرة PAP بأكثر من 27 50%. ويمكن أن يؤدي التحسين في استخدامات تشغيل الوحدة، مثل أجهزة التكليس الومضي، إلى 28 تحسين جزء التفاعلية، ولكن لا يزال هناك انخفاض في استعادة  $P_2O_5$ . وتم الكشف عن عملية تعويم 29 محسنة لخام الفوسفات الجيري منخفض الجودة في براءة الاختراع الكندية رقم A 110394239 30 وبراءة الاختراع الأمريكية رقم 4425229. وقد أثرت المحدودية في فصل واستعادة  $P_2O_5$  تأثيراً سلبياً 31 على الكفاءة في التطبيقات الصناعية الفعلية ولم تكن العملية قادرة على الوصول إلى تراكيز 32

CA3,153,419

الفوسفات التجارية المطلوبة بتكليف منخفضة. كما أنها تعتمد على الكواشف التي يصعب شراؤها 33  
في موقع التعدين البعيدة. بالإضافة إلى ذلك، تم إظهار هضم الفوسفات بحمض النتريك (NA) 34  
وترسيب PG بإضافة حمض الكبريتيك (SA)، وإنتاج فوسفات ثانوي الكلسيوم ومعالجة خامات 35  
الفوسفات عالية نسبة الـ MgO في عملية إنتاج النتروفوسفات بوضوح في التقنية السابقة وأثبتت 36  
صناعياً، على النحو المبين في براءة الاختراع الأمريكية رقم 4073635 وبراءة الاختراع الإسبانية 37  
رقم 2207565 وبراءة الاختراع الكندية رقم 102126738 وبراءة الاختراع الأمريكية رقم 38  
4323386؛ 39  
وتعتبر التقنيات الرئيسية التقليدية المتعلقة بتكليس الجبس الفوسفورى (PG) وتشكيل LS، 40  
والتي تشمل تكليس الجبس الفوسفورى للحصول على أكسيد الكلسيوم (CaO) وثاني أكسيد الكبريت 41  
[SO<sub>2</sub>) راسخة تماماً [1، 42  
بالإضافة إلى ذلك، تم الكشف عن النقطة CO<sub>2</sub> باستخدام CaO في غازات المداخن لإنتاج 43  
الحجر الجيري المنتج بشكل ثانوى في براءة الاختراع الكندية رقم 2773080. 44  
وتعتبر مواد التغذية النموذجية للخامات منخفضة الجودة من حيث محتوى P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> وتحتوي 45  
على شوائب كبيرة غير مرغوبة من الدولوميت و LS. وعادةً ما يتم تحسين نوعية هذه الخامات 46  
للحصول على صخر فوسفات مركز (CPR) أعلى جودة عن طريق تطبيق عمليات إثراء فيزيائية، 47  
والذي يتم هضمها لاحقاً باستخدام مقدار كبير من حمض الكبريتيك لإنتاج حمض الفوسфорيك 48  
(PA). وتعمل هذه الأنظمة بنسبة استعادة كلية تقل عن 65%. ويرجع معدل الاستعادة المنخفض 49  
هذا إلى عدد من الفوائد في مراحل مختلفة في العملية، حيث يتم فقد P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> على شكل: (1) مواد 50

CA3,153,419

- 51 مرفوضة من الفوسفات منخفض الجودة، (2) أثناء الإثراء و (3) أثناء إنتاج PA مع فقد  $P_2O_5$  في  
الجبس الفوسفوري، الذي يتم إنتاجه بكميات كبيرة.
- 52 أيضاً، لا يزال CPR يحتوي على مخلفات عالية من الدولوميت والحجر الجيري، مع ما  
يصاحب ذلك من تأثيرات مقيدة في تحديد كل من التكلفة والسعنة، والتي تؤثر على كل من إثراء  
الخام وعلى عمليات PAP. وعادة ما تظهر هذه التأثيرات السلبية على شكل: (1) ارتفاع استهلاك  
الكواشف وانخفاض نسبة الاستعادة في الإثراء؛ (2) تكلفة إضافية لا يمكن استردادها بسبب زيادة  
استهلاك حمض الكبريتิก في PAP (من 3.4-3.8 طن من حمض الكبريتيك لكل طن من  $P_2O_5$ )؛  
(3) زيادة مدى إنتاج الجبس الفوسفوري (من 6-8طنان من الجبس الفوسفوري لكل طن من  
الهضم في الحمض).
- 53 54 55 56 57 58 59 60
- 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60
- 61 62 63 64 65 66
- 61 62 63 64 65 66
- 67 68
- 67 68

الكشف عن الاختراع	69
-------------------	----

- يوفّر الاختراع الحالي طريقة متكاملة بديلة تزيد من استعادة  $P_2O_5$  وتقلل من التكاليف وتقلل  
70 التأثير البيئي للجبس الفوسفوري الناتج و  $CO_2$  وتغلب على القيود الناجمة عن الشوائب المختلفة  
71 التي أثرت سلباً على قابلية تطبيق العمليات التقليدية على عدد من مصادر الفوسفات الطبيعية. وفي  
72 جوانب معينة، يقترح الاختراع وفقاً للكشف الحالي استبدال الإثراء الفيزيائي بعملية كيميائية متكاملة  
73 بديلة يقدر أن تزيد موارد  $P_2O_5$  التي يمكن الوصول إليها بنسبة 200-400٪.  
74
- وفي أحد الجوانب، يوجه الاختراع إلى عملية متكاملة جديدة لتحسين نوعية خام الفوسفات  
75 الجيري منخفض الجودة مع توليد انبعاثات منخفضة من  $CO_2$  ونفايات جبس فوسفوري منخفضة  
76 أثناء العملية.  
77
- ووفقاً لذلك، في تجسيدات معينة، تم الكشف هنا عن طريقة تتضمن هضم خام الفوسفات  
78 الجيري منخفض الجودة باستخدام حمض مناسب مثل حمض الكبريتิก (SA) وحمض النتريك  
79 أو حمض الهيدروكلوريك (HCl) ومخاليط من SA مع إما NA أو HCl في ظروف مخففة  
80 لفصل شوائب مثل: (1) الكالسيوم على شكل كبريتات كالسيوم، نترات كالسيوم أو كلوريد كالسيوم،  
81 (2) مغنيسيوم/ألومنيوم/حديد على شكل مركبات فوسفات الهيدروكسيد (3) مركبات فلوريد على شكل  
82 فلوريد كالسيوم. والظروف المخففة معروفة جيداً وموصوفة في براءات الاختراع الأمريكية رقم  
83 112020002477 والأوروبية رقم 2186774 والإسبانية رقم 2809737 والبرازيلية رقم 8425872  
84 والأمريكية رقم 4073635 والإسبانية رقم 2207565 والكندية رقم 102126738 والأمريكية رقم  
85

CA3,153,419

- 4323386 86  
ويلى ذلك ترسيب وعزل  $P_2O_5$  على شكل فوسفات ثانئي الكالسيوم (DCP) من صنف  
السماد عن طريق الترسيب. 87
- وفي تجسيدات معينة، تشتمل العملية المتكاملة على تكليس الجبس الفوسفورى لإنتاج الجير 88  
(CaO) وثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ). ويتم استخدام تكليس الجبس الفوسفورى لإنتاج SA. وتنطلب 89  
الاستعادة الدورانية للكبريت/حمض الكبريتิก من الجبس الفوسفورى، الذى ينتج أثناء إنتاج DCP، 90  
عادةً أدنى مقدار تعويضي من الكبريت فى المدى من 10-30%. 91
- وفي تجسيدات معينة، تشتمل الطريقة المتكاملة على التقاط  $CO_2$  من الوقود و LS المهمضوم 92  
في الخام، لتحقيق محايدة انبعاثات  $CO_2$  والحصول على حجر جيري نقى جوهرياً، مع استعادة 93  
الحرارة بشكل كبير من تفاعل  $CO_2$  والجير (CaO) الناتج من خطوة التكليس، وبالتالي تحقيق 94  
عمليات مستدامة. ويتم استخدام إعادة تدوير CaO و/أو الحجر الجيري لإنتاج DCP ولفصل 95  
الشوائب أثناء مراحل التعادل المختلفة لمحلول الهضم الحمضى المخفف. وتسمح هذه الخطوة 96  
بالاستغناء عن المصادر الخارجية والتغلب على مشكلات التفاعالية الحرجة. 97
- وفي تجسيدات معينة، تقوم الطريقة المتكاملة بإعادة توليد حمض الكبريتيك وتجنب تراكم 98  
نفايات الجبس الفسفوري أثناء معالجة الفوسفات لإنتاج DCP من صنف السماد. 99
- وفي تجسيدات معينة، تحول الطريقة المتكاملة الفوسفات منخفض الجودة (LGP) إلى 100  
فوسفات عالي الجودة (HGP) يمكن استخدامه لإنتاج حمض الفوسفوريك في مصانع PAPs التقليدية 101  
مع استهلاك أقل بـ 60 إلى 75% من حمض الكبريتيك وبحوالى 200 إلى 300% من القدرة الاسمية 102  
المتحققة باستخدام تيارات التغذية المركزة من مركبات الفوسفات التقليدية. 103

CA3,153,419

وفي تجسيدات معينة، تسمح الطريقة المتكاملة باستعادة مركبات الفوسفات منخفضة الجودة 104

بشكل فعال من حيث التكلفة مع استعادة  $P_2O_5$  بمقدار في المدى من 80-90٪ مقارنة بعمليات 105

الإثراء ومعالجة الفوسفات التقليدية. 106

وفي تجسيدات معينة، توفر العملية المتكاملة العديد من احتياطيات الفوسفات منخفضة 107

الجودة التي تم رفضها حتى الآن بسبب انخفاض محتوى  $P_2O_5$  أو المحتويات العالية من الشوائب 108

مثل السليكا والحجر الجيري والدولوميت والصلصال. 109

وفي تجسيدات معينة، تستخدم الطريقة المتكاملة الكالسيوم في خام الفوسفات لالتقاط  $CO_2$  110

وتشبيته على شكل حجر جيري بشكل دائم. 111

#### وصف مختصر للرسومات 112

يمكن فهم الاختراع بشكل أفضل بالرجوع إلى الشكل والوصف التاليين. 113

الشكل 1 : يوضح رسم تخطيطي للمراحل : مفهوم متكامل لمعالجة LGP لإنتاج HGP 114

بنسبة أعلى من 45٪ تقريباً من  $P_2O_5$ ، وإعادة تدوير PG/SA مع التقاط 115

. $CO_2$  116

#### الوصف التفصيلي 117

يصف الاختراع الحالي طريقة متكاملة جديدة تستخدم تقنيات عملية مثبتة لالمعالجة الكيميائية 118

لخام الفوسفات الجيري منخفض الجودة أو نفايات الفوسفات من عملية الإثراء الحالية. 119

CA3,153,419

- وفي بعض التجسيمات، يصف الاختراع الحالي طريقة متكاملة لإنتاج فوسفات عالي الجودة 120
- (HGP) بمقدار من  $P_2O_5$  أعلى من 42%. وما لم يذكر خلاف ذلك، يتم تزويد النسب المئوية 121
- للمكونات كنسبة مئوية بالوزن (% بالوزن). ويمكن فهم الطريقة بشكل أفضل بالرجوع إلى الشكل 1. 122
- وفي تجسيد معين للاختراع الحالي، يتم الكشف عن طريقة، بالرجوع إلى الشكل 1، حيث 123
- يمكن خلط مصادر الفوسفات منخفضة الجودة (LGPn...، LGP2، LGP1)، وسحقها وطحنها 124
- وتكييفها في الإطار A. 125
- وفي تجسيمات أخرى، يتم هضم خام الفوسفات الجيري منخفض الجودة جزئياً كجزء من 126
- خطوات المعالجة في الإطار B بمحلول حمضي، يشتمل على حمض الكبريتิก و حمض التترريك أو 127
- حمض الهيدروكلوريك، أو مخالط من SA مع إما NA أو HCl، حيث يكون تركيز  $P_2O_5$  في 128
- المحلول في المدى من 2-10% بالوزن، للحصول على محلول يشتمل على فوسفات أحادي 129
- الكالسيوم على شكل أيونات  $Ca^{2+}$  و  $H_2PO_4^{-1}$ . وقد يكون أيون الفوسفات في محلول على شكل 130
- أحماض وأملاح، على سبيل المثال  $H_3PO_4$  و  $H_2PO_4^-$ . 131
- وفي تجسيد مفضل، يكون تركيز  $P_2O_5$  في محلول حوالي 6% بالوزن. 132
- وفي تجسيمات أخرى، يتم ترسيب الشوائب التي تشتمل على سليكا، مركبات فلوريد، 133
- مغنيسيوم، ألومنيوم، حديد، فلزات ثقيلة، ومقدار فائض من الكالسيوم جزئياً وفصلها في خطوات 134
- الإطار B. 135

CA3,153,419

وفي تجسيد مفضل، يتم ترسيب فوسفات ثنائي الكالسيوم من محليل فوسفات أحادي 136

الكالسيوم المخففة عن طريق إضافة عامل معالجة بمادة قلوية يشتمل على  $\text{Ca}^{2+}$  عند درجة حرارة 137

أعلى من  $80^{\circ}\text{C}$  تقريراً للحصول على أشكال لا مائية من فوسفات ثنائي الكالسيوم: 138

ويمكن توضيح هذا التفاعل على النحو التالي: 139



وفي تجسيدات أخرى، يتم تشكيل فوسفات ثنائي الكالسيوم لا مائي عن طريق الترسيب من 141

محلول فوسفات أحادي الكالسيوم المخفف عند درجة حرارة في المدى من  $80-100^{\circ}\text{C}$  تقريراً. 142

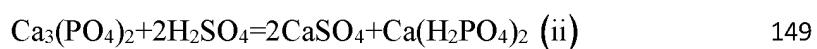
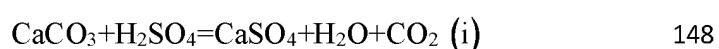
وفي تجسيد مفضل، يتم ترسيب فوسفات ثنائي الكالسيوم من محليل فوسفات أحادي 143

الكالسيوم المخففة عن طريق إضافة عامل معالجة بمادة قلوية يتم اختياره من المجموعة التي تتكون 144

من  $\text{CaO}$  و  $\text{CaCO}_3$ ، على سبيل المثال من مصدر يشتمل على الجير أو الحجر الجيري. 145

وفي تجسيدات أخرى، يتم إنتاج الجبس الفوسفورى الناتج بشكل ثانوى من التفاعلات 146

الموصوفة في الإطار B: 147



CA3,153,419

- وفي تجسيدات أخرى، تكون نفايات الجبس الفوسفوري من  $\text{CaSO}_4$  بشكل رئيسي مع شوائب أخرى مثل؛ السليكا،  $(\text{Al},\text{Fe})_2(\text{HPO}_4)_3$ ،  $\text{CaHPO}_4$ ،  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ،  $\text{CaF}_2$ . وينتج من  $\text{CaSO}_4$  التفاعلات الموصوفة في الإطار B. 150  
151  
152
- وفي تجسيدات مفضلة، يتم ترسيب الجبس الفوسفوري الناتج بشكل ثانوي من التفاعلات الموصوفة في الإطار C: 153  
154
- $$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl} \quad (\text{iii}) \quad 155$$
- $$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HNO}_3 \quad (\text{iv}) \quad 156$$
- وفي تجسيدات أخرى، تكون نفايات الجبس الفوسفوري من  $\text{CaSO}_4$  بشكل رئيسي، والذي يتم إنتاجه عن طريق التفاعلين (iii) و (iv) في الإطار C. 157  
158
- وفي تجسيدات مفضلة، يتم إعادة تدوير الأحماض المخففة المختارة من المجموعة التي تتكون من  $\text{HNO}_3$  أو  $\text{HCl}$ ، من التفاعلات التي تحدث في الإطار C، بعد التفاعل مع حمض الكبريتيك والفصل من  $\text{CaSO}_4$ ، كما هو موصوف في التفاعلين التاليين (iii) و (iv): 159  
160  
161
- $$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl} \quad (\text{iii}) \quad 162$$
- $$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HNO}_3 \quad (\text{iv}) \quad 163$$
- وفي تجسيد مفضل آخر، يتم استخدام  $\text{HCl}$  أو  $\text{HNO}_3$  المعاد تدويره من الإطار C في الإطار B. 164  
165

CA3,153,419

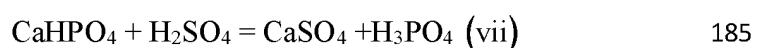
- وفي تجسيدات أخرى، يتم تكليس الجبس الفسفوري ( $\text{CaSO}_4$ ) الذي تم فصله وغسله 166  
 ومعادلته من التفاعلات التي تشتمل على (A)  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  167  
 $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$  (C) ،  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  168  
 $\text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (E) ،  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HNO}_3$  (D) 169  
 من الأطر B، C و H في الإطار E عند درجة حرارة تتراوح من 1000-1700 °م لإنتاج CaO و 170  
 و  $\text{CO}_2$  و  $\text{SO}_2$  وفقاً للتفاعل (v): 171
- $$4\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{Heat} = 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$$
- (v) 172
 وفي تجسيدات مفضلة، يتم تكليس الجبس الفسفوري (
- $\text{CaSO}_4$
- ) الذي يتم فصله وغسله 173
- 
- ومعادلته من التفاعلات (A) إلى (E) من الأطر B، C و H في الإطار E عند درجة حرارة تتراوح 174
- 
- من 1200-1500 °م. 175
 وفي تجسيدات معينة، يتم استعادة حمض الكبريتيك في مصنع إنتاج حمض الكبريتيك القائم 176
- 
- على غاز
- $\text{SO}_2$
- (الإطار F) عن طريق دمج عملية تكليس الجبس الفوسفوري (
- $\text{CaSO}_4$
- ) التي تحدث 177
- 
- في الإطار E كما هو موصوف في التفاعل (vi): 178
- $$4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{SO}_4$$
- (vi) 179
 وفي تجسيدات مفضلة أخرى، يتم استخدام حمض الكبريتيك المستعاد في مصنع إنتاج 180
- 
- حمض الكبريتيك القائم على غاز
- $\text{SO}_2$
- (الإطار F) في الأطر B، C و H. 181

CA3,153,419

وفي تجسيدات مفضلة، يتم غسل HGP أو DCP الناتج في الإطار D وتجفيفهما ثم 182

استخدامهما لإنتاج حمض الفوسфорيك من الصنف التجاري في الإطار H كما هو موصوف في 183

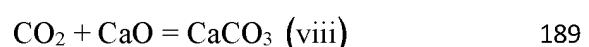
: التفاعل (vii) 184



وفي تجسيدات مفضلة، يتم معايرة  $\text{CO}_2$  الملقط الذي يتم إنتاجه في الإطارات B و F مع 186

المنتج في الإطار E. لإنتاج  $\text{CaCO}_3$  (الحجر الجيري) في مفاعل ذي طبقة مائعة في الإطار 187

G، كما هو موصوف في التفاعل (viii)؟ 188



وفي تجسيدات أخرى، تصف الطريقة المتكاملة للاخراج الحالي هضم خام الفوسفات الجيري 190

منخفض الجودة باستخدام حمض مناسب مثل؛ حمض الكبريتيك، حمض النتريك أو حمض 191

الهيروكلوريك في ظروف مخففة لفصل الشوائب التي تشتمل على: (1) الكالسيوم على شكل 192

كبريتات كالسيوم، نترات كالسيوم أو كلوريد كالسيوم، (2) مغنيسيوم/ألومنيوم/حديد على شكل 193

مركبات فوسفات الهيدروكسيد (3) مركبات فلوريد على شكل فلوريد كالسيوم. ويتم بعد ذلك عزل 194

$\text{P}_2\text{O}_5$  عن طريق الترسيب على شكل فوسفات ثانوي الكالسيوم (DCP) من صنف السماد. 195

وفي تجسيد آخر، تصف الطريقة المتكاملة للاخراج الحالي التكامل الجديد الذي يستهدف 196

إنتاج فوسفات ثانوي الكالسيوم (DCP) من صنف السماد بتركيز للفوسفات ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) أعلى من 42٪، 197

CA3,153,419

- بدءاً من خام منخفض الجودة أو نفايات الإثراء التي تحتوي على  $P_2O_5$  بنسبة منخفضة تصل إلى 198 .٪ 10 199
- وفي تجسيد آخر، تصف الطريقة المتكاملة للاختراع الحالي تكليس الجبس الفوسفوري لإنتاج 200
- الجير (CaO) وثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ )، والذي سيتم استخدامه لاحقاً لإنتاج حمض الكبريتيك. 201
- وستتطلب عملية الاستعادة الدورانية للكبريت/حمض الكبريتيك من الجبس الفوسفوري المنتج أثناء 202
- إنتاج DCP أدنى مقدار تعويضي من الكبريت في المدى من 10-30٪. 203
- وفي تجسيد آخر، تصف الطريقة المتكاملة وفقاً للاختراع الحالي التقاط  $CO_2$  من الوقود 204
- والحجر الجيري المهضوم في الخام، لتحقيق محابدة انبعاثات  $CO_2$  والحصول على حجر جيري نقى 205
- نسبةً مع استعادة كبيرة للحرارة من تفاعل  $CO_2$  والجير (CaO) الناتج من خطوة التكليس، مما يؤدي 206
- إلى عمليات مستدامة. 207
- وفي تجسيد آخر، توجه الطريقة المتكاملة للاختراع الحالي إلى إعادة تدوير CaO وأو 208
- الحجر الجيري، اللذين سيعاد استخدامهما أيضاً لإنتاج DCP وفصل الشوائب أثناء مراحل التعادل 209
- المختلفة لمحلول الهضم الحمضي المخفف. وسيوفر هذا استخدام مصادر خارجية في العملية 210
- ويتعغلب على مشكلات التفاعالية الحرجة التي تواجهها الطرق والتطبيقات التقليدية. 211
- وفي تجسيدات أخرى، تتجنب الطريقة المتكاملة الجديدة للاختراع الحالي قيود المواد الخام 212
- المتعددة وتتوفر مزايا من حيث التكلفة تشمل: (أ) استخدام الكالسيوم في خام الفوسفات لالتقاط  $CO_2$  213
- وتبثبيته في الحجر الجيري بشكل دائم؛ (ب) إعادة توليد حمض الكبريتيك وتجنب تراكم نفايات 214

CA3,153,419

- الجبس الفسفوري أثناء معالجة الفوسفات لإنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم (DCP) من صنف السماد؛ 215
- (ج) تحويل المواد منخفضة الجودة إلى مواد عالية الجودة يمكن استخدامها لإنتاج حمض 216
- الفوسفوريك في المصانع التقليدية مع استهلاك حمض الكبريتิก بمقدار أقل من 60–75٪، وبمقدار 217
- 200–300٪ من القدرة الاسمية لمصانع إنتاج حمض الفوسفوريك مقارنة بتبارات التغذية المركزة من 218
- مركبات الفوسفات التقليدية؛ (د) السماح باستعادة مركبات الفوسفات منخفضة الجودة بشكل 219
- اقتصادي مع استعادة  $P_2O_5$  بمقدار في المدى من 80 إلى 90٪ مقارنة بعمليات الإثراء ومعالجة 220
- الفوسفات التقليدية الحالية؛ و (ه) إتاحتها لمعالجة واستعادة  $P_2O_5$  من العديد من احتياطيات 221
- الفوسفات منخفضة الجودة التي تم رفضها بسبب انخفاض محتوى  $P_2O_5$  أو محتوى الشوائب المرتفع 222
- الذي يشتمل على السليكا والحجر الجيري والدولوميت والصلصال. 223
- المواد والطرق** 224
- في تجسيد تمثيلي، تستهدف الطريقة المتكاملة بالرجوع إلى الشكل 1 إنتاج فوسفات عالي 225
- الجودة (HGP) أو فوسفات ثنائي الكالسيوم (DCP) من صنف السماد بتركيز فوسفات ( $P_2O_5$ ) أعلى 226
- من 45٪ بالوزن، بدءاً من خام منخفض الجودة أو نفايات إثراء، تم تحديدها كمصادر فوسفات 227
- منخفضة الجودة (LGPn....، LGP2، LGP1) تحتوي على  $P_2O_5$  بنسبة منخفضة تصل إلى 10٪ 228
- وعادة تكون في صورة خليط من LGPs بمقدار يتراوح من 6–26٪ بالوزن. 229
- ويمكن تمثيل تركيب خامات الفوسفات بشكل عام على النحو التالي: 230
- $n[Ca_3(PO_4)_2]$ ,  $0.5n[CaF_2]$ ,  $m[CaCO_3]$ ,  $x[MgCO_3, Mg_2(PO_4)_3]$ ,  $y[(Al,Fe)PO_4]$ . 231
- $z[SiO_2]$  232
- حيث: 233

CA3,153,419

- يُشار إلى  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  بفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) المرتبط في الفوسفات الرسوبي مع  $\text{CaF}_2$ ، ولكن بدلاً من ذلك، يمكن أن يحل  $\text{CaCO}_3$  محل  $\text{CaF}_2$  في الصيغة. ويمكن أن تكون قيمة "n" مساوية 10 لتوضيح الشوائب في LGP كما هو موصوف بشكل إضافي أدناه؛
- $\text{CaCO}_3$  هو الحجر الجيري المرتبط بخام الفوسفات أو جزء من المادة المحيطة فوق أو أسفل طبقة خام الفوسفات. وكلما ارتفعت قيمة "m" كلما انخفضت جودة خام الفوسفات، وتعتبر قيمة "m" التي تزيد عن 30 عبارة عن LGP؛
- وعادة ما يرتبط  $\text{MgCO}_3$  بـ  $\text{CaCO}_3$  على شكل دولوميت ويمكن أن يكون جزءاً من المادة المحيطة فوق أو أسفل طبقة خام الفوسفات. وكلما ارتفعت قيمة "x"، زاد التلوث بـ Mg وانخفضت جودة خام الفوسفات، وتعتبر قيمة "x" التي تزيد عن 2.0 عبارة عن LGP؛
- ويرتبط  $(\text{Al},\text{Fe})\text{PO}_4$  عادة بخام الفوسفات، ولكن يمكن إيجاد Al و Fe في طبقات صلصال مختلطة مع أو محيطة بطبقات خام الفوسفات. وكلما ارتفعت قيمة "y" كلما انخفضت جودة خام الفوسفات، وتعتبر قيمة "y" التي تزيد عن 4.0 عبارة عن LGP؛
- ويكون  $\text{SiO}_2$  عادة على شكل كوارتز أو رمل ويمكن أن يكون مختلط مع أو محيط بخام الفوسفات. وكلما ارتفعت قيمة "z" كلما انخفضت جودة خام الفوسفات، وتعتبر قيمة "z" التي تزيد عن 15 عبارة عن LGP.
- وفي الإطار B، يتم هضم LGP جزئياً باستخدام حمض، يشتمل على حمض الكبريتيك وحمض النتريك أو حمض الهيدروكلوريك في ظروف مخففة، حيث يتراوح تركيز  $\text{P}_2\text{O}_5$  من 2-10% في محلول، ويفضل أن يبلغ 6%.

CA3,153,419

- وتعتبر التقنيات (براءات الاختراع؛ 1، 2، 3، 4، 5، 11 و 12) راسخة جيداً في هذا المجال حيث تنتج فوسفات أحادي الكالسيوم (MCP) في صورة قابلة للذوبان وتسمح بإذابة الشوائب المألفة مثل؛ فلوريدات، مغنيسيوم، ألومنيوم وحديد ومقدار فائض من الكالسيوم. ويتم أولاً فصل الشوائب غير القابلة للذوبان مثل؛  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{CaF}_2$  و  $\text{CaSO}_4$  بعد الهضم.
- وللتوضيح تفاعلات الهضم لإنتاج MCP قابل للذوبان ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ )، اعتقاداً على الحمض المستخدم، تكون التفاعلات على النحو التالي:
- $$2n\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = n\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2n\text{CaSO}_4 \quad (\text{ix}) \quad 258$$
- $$4n\text{HNO}_3 + n\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = n\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2n\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \quad (\text{x}) \quad 259$$
- $$4n\text{HCl} + n\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = n\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2n\text{CaCl}_2 \quad (\text{xi}) \quad 260$$
- ومع ذلك، فإن الاستخدام المفرط للحمض يرتبط بشكل رئيسي بـ  $\text{CaCO}_3$ ، والكاتيونات الأخرى مثل  $\text{Mg}$  و  $\text{Fe}$ .
- ويمكن توضيح هذه التفاعلات على النحو التالي:
- $$m\text{H}_2\text{SO}_4 + m\text{CaCO}_3 = m\text{CaSO}_4 \quad (\text{xii}) \quad 264$$
- $$2m\text{HNO}_3 + m\text{CaCO}_3 = 2m\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \quad (\text{xiii}) \quad 265$$
- $$2m\text{HCl} + m\text{CaCO}_3 = 2m\text{CaCl}_2 \quad (\text{xiv}) \quad 266$$
- وبالنسبة لـ LGP، سوف تتطلب نسبة "m/n" التي تبلغ 3 أو 4، مقدار فائض من الحمض يزيد عن 150% أو 200% على التوالي.

CA3,153,419

ويحد الاستخدام المغ福特 للحمض من تطبيق هذه التقنية على LGP الذي يتغلب عليه الاختراع الحالي. ويعتمد اختيار الحمض الذي سيتم استخدامه على الشوائب الرئيسية الموجودة في LGP كما هو مبين في براءة الاختراع الأمريكية رقم 8425872 والأوروبية رقم 2186774 والإسبانية رقم 2809737 والبرازيلية رقم 112020002477 والكندية رقم 102126738 والأمريكية رقم 4323386.

وفي الإطار D، يتم ترسيب فوسفات ثنائي الكالسيوم (DCP) من محلول MCP المخفف عن طريق المعادلة باستخدام مصدر CaO مثل الجير أو الحجر الجيري. والطريقة معروفة جيداً في الصناعة. ويتم إنتاج DCP شائي الهيدرات ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) بشكل تقليدي عند درجات حرارة منخفضة، أقل من 70°C، مع محتوى  $\text{P}_2\text{O}_5$  أقل من 42%. ويستخدم الاختراع الحالي درجات حرارة أعلى من 80°C لضمان إنتاج DCP لامائي ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$ ) لتحقيق مستويات من  $\text{P}_2\text{O}_5$  أعلى من 42%， والذي يشار إليه بالفوسفات عالي الجودة (HGP).

ويمكن إعادة تدوير SA مباشرة في الإطار B أو بشكل غير مباشر لإعادة توليد أحماض أخرى مثل NA أو HC1 في الإطار C، مع ترسيب وفصل الجبس الفوسفوري.

وتُوصف هنا تفاعلات إعادة التوليد التي تحدث في الإطار C:

$$\text{CaC}_{12} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl} \quad (\text{iii})$$

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HNO}_3 \quad (\text{iv})$$

CA3,153,419

- وفي الاختراع الحالى، يتم إنتاج الجبس الفوسفورى فى الإطار B أو C و H، وفصله،  
وغسله ومعادلته بالجير. ويتم تكليس الجبس الفوسفورى المغسول ويُتوقع الحد الأدنى من مادة  
نفايات الجبس الفوسفورى من نظام العملية المتكاملة هذا.  
ويتم إعادة تدوير الجير أو الحجر الجيري فى الإطارات B و D لتنفيذ معادلة محلول الهضم  
الحمضي لفصل DCP في صورة HGP.  
ويتم مفاغلة  $\text{CO}_2$  المنطلق من هضم LGP فى الإطار B، و  $\text{CO}_2$  الناتج من احتراق الوقود  
فى الإطار E مع CaO، مع الجير المنتج ثانوياً لالتقاط  $\text{CO}_2$  على شكل حجر جيري، كما هو  
موضح في الإطار G. ويسمح ذلك باستعادة الحرارة والتشغيل المستدام بيئياً، مع الأخذ في الاعتبار  
المستوى المرتفع لابتعاثات  $\text{CO}_2$  في الإطارات B و E.  
ويوصى هنا التفاعل التالي:  

$$\text{حرارة} + \text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \quad (\text{مدى درجة الحرارة: } 400-600^\circ\text{M}) \quad (\text{xv})$$
  
ويعد استخدام الجير أو LS مشكلة إضافية في التقنية السابقة نظراً للجودة الصارمة  
المطلوبة لضمان تفاعلية مناسبة، مما يقلل من الجاذبية الاقتصادية. ويحل الاختراع الحالى هذه  
المشكلة عن طريق إعادة تدوير O، الذي يأتي في الأصل من LPG نفسه.  
وكما هو موصوف أعلاه، يأتي العقد على العملية التقليدية من توافر الحمض وتوفّر الجير  
أو LS، والذي يتغلب عليه هذا الاختراع بتضمين SA المعاد تدويره والجير من الجبس الفوسفورى.  
ويدمج الاختراع الحالى عملية تكليس الجبس الفوسفورى في الإطار E لاستعادة SA في مصنع  
استعادة حمض الكبريتิก القائم على غاز  $\text{SO}_2$  (الإطار F)، مع المنتج الثانوى L ( $\text{CaO}$ ).  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302

CA3,153,419

ويوصف هنا تفاعل التكاليس:	303
$4\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{Heat} = 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ (xvi)	304
الحرارة: 1200-1500 °م	305
ولـ HGP قيم "m" و "z" أقل من 1.0 و قيم "x" و "y" أقل من 0.5، مقارنة بالقيم الأولية العالية	306
ـ لـ LGP. ويكون HGP أيضاً بشكل أساسى من DCP الذى له نسبة مولية من $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ تبلغ 1.0	307
ـ مقارنة بـ CPR (الى له نسبة مولية من $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ أكبر من 4.0).	308
ـ ويمكن تصدير HGP كمنتج نهائى والذى يكون أكثر قدرة على المنافسة بالمقارنة مع CPR	309
ـ ذى الصنف التصديرى التقليدى بتراكيز لـ $\text{P}_2\text{O}_5$ تتراوح من 26-34%. ويمكن استخدام HGP، كما	310
ـ هو موضع في الإطار H، بشكل مباشر لإنتاج حمض الفوسفوريك من الصنف التجارى (MGA)	311
ـ مع 20-30 % فقط من كمية الجبس الفوسفورى وأقل من 30 % من استهلاك SA لكل طن من	312
ـ $\text{P}_2\text{O}_5$ مقارنةً بمصنع إنتاج حمض الفوسفوريك (PAP) التقليدى الذى يستخدم CPR.	313
ـ وكما هو مستخدم هنا، يتعلق المصطلح "شوائب" بمادة غير مرغوبة أو معدن غير مرغوب	314
ـ كمكون في خام الفوسفات. وتسمى المادة غير المرغوبة أيضاً بالـ "بالنفايات". وقد تشتمل الشوائب على	315
ـ سبيل المثال على مركبات كربونات (مثل كالسيت، دولوميت)، مركبات سليكات و/أو مركبات	316
ـ صلصال. ويمكن أن تشتمل الشوائب أيضاً على معادن السليكات مثل معادن الكوارتز أو الفلسبار	317
ـ أو السيلانيت أو السليكات الطبقية (الميكا، والصلصال) أو المواد العضوية. ويشتمل التركيب	318
ـ النموذجي لمركبات الفوسفات بشكل مفضل على أنواع فرعية مختلفة من بنية أباتيت، مثل على	319

CA3,153,419

- 320 سبيل المثال فلورأباتيت، هيدروكسي أباتيت، كربوناتو أباتيت، كلورأباتيت أو توليفاتها، وتُعرف
- 321 أيضاً باسم فرانكوليت.
- 322 وكما هو مستخدم هنا، يتم تعريف مصطلح "الجبس الفوسفورى" ليعنى منتج ثانوى من إنتاج
- 323 حمض الفوسفوريك عن طريق معالجة خام الفوسفات باستخدام حمض الكبريتيك وإنتاج الجبس
- 324  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2[\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}]_{(s)} + 5\text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4\text{(aq)} + 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} + [\text{HF}, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{Br}]_{(aq)}$
- 325
- 326 وكما هو مستخدم هنا، يتم تعريف مصطلح "الفوسفات منخفض الجودة" ليعنى صخر
- 327 فوسفات يحتوى على أقل من 20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  ويعنى مصطلح "الفوسفات عالي الجودة" صخر فوسفات
- 328 يحتوى على مقدار كلى من  $\text{P}_2\text{O}_5$  لا يقل عن 45 %.
- 329 وكما هو مستخدم هنا، يتم تعريف المصطلح "حمض من الصنف التجارى" على أنه يعني
- 330 حمض فوسфорيك يحتوى عادةً على  $\text{P}_2\text{O}_5$  بمقدار يتراوح من 52 إلى 54 % بالوزن، ويحتوى على
- 331 أقل من 1 % من المواد الصلبة.
- 332 وكما هو مستخدم هنا، يشير المصطلح "استعادة" إلى النسبة المئوية للمواد القيمة المستعادة
- 333 بعد الإغذاء عن طريق الإثراء وعبر المعالجة في مصنع إنتاج حمض الفوسفوريك لاستعادة  $\text{P}_2\text{O}_5$
- 334 القيم إلى صورة MGA. وتكون العلاقة بين الجودة (التركيز) مقابل الاستعادة (المقدار) مقاييساً
- 335 لإجمالي الإثراء ومعالجة الفوسفات من ROM إلى MGA.

CA3,153,419

						الأمثلة التبؤية	336
						تم إثبات معظم التقنيات المحددة والمستخدمة بواسطة العملية المتكاملة الجديدة في هذا الاختراع جيداً وبيّنت جدواها التجارية. وبهذا الاختراع، يسمح الدمج بتوسيع كبير بنسبة تزيد عن 500٪، من خلال التغلب على القيود العملية لكل من هذه التقنيات على حدة.	337
						وتم تقديم الحالة المرجعية التالية لتوضيح معالجة احتياطيات الفوسفات الحالية في الطريقة التقليدية ومقارنة ذلك مع القيمة المقترنة للاختراع الحالي؛	338
						وبعداً من فقدان $P_2O_5$ في التعدين لتجنب الشوائب العالية مثل $MgO$ في هذه الحالة؛	339
						مقطوع مناطق الفوسفات	340
	الاحتياطي (مليون طن)	% MgO	% CaO	% $P_2O_5$	استعادة % $P_2O_5$	إجمالي منطقة الفوسفات (TPZ) منطقة الفوسفات المركز (CPZ)	341
619	%6.51	%50.23	% 17.71	%100			342
256	%3.2	%48.59	%20.1	%46.9			343
						ويتضح أنه تم فقد 53.1٪ من $P_2O_5$ بسبب تعدين CPZ فقط، حيث أن عملية الإثراء لا يمكن أن تتحقق جودة CPR المنشودة والتي تبلغ 30٪ من $P_2O_5$ و <1.0٪ من $MgO$ مع مقطوع أقل جودة مثل تلك في TPZ.	344
							345
						وتسمح العملية المتكاملة بمعالجة TPZ بغض النظر عن مستويات التلوث بـ $MgO$ .	346
						وتشمل عملية إثراء CPZ السحق والطحن (الإطار A)، ثم تصنيف حجم الحبيبات بواسطة الماء والتعويم، وتنتج النتائج التالية؛	347
						تيار التغذية/المنتج	348
	الإنتاج (مليون طن سنوياً)	% MgO	% CaO	% $P_2O_5$	استعادة % $P_2O_5$	منطقة الفوسفات المركزية (CPZ) صخر الفوسفات المركز (CPR)	349
13.0	%3.2	%48.59	%20.1	%46.9			350
5.6	%0.89	%48.0	%30.3	%30.5			

CA3,153,419

- ويتم تحقيق فقد نسبة إضافية تبلغ 35% من  $P_2O_5$  في منطقة CPZ في مرحلة الإثراء التقليدية، 351  
 لإنتاج CPR مع الحد الأدنى من المواصفات المطلوبة للمعالجة في PAP. وستتطلب 13.0 مليون 352  
 طن سنوياً من CPZ، حيث يتم تعريف "مليون طن سنوياً" على أنه مليون طن لكل سنة. 353  
 وبالمقارنة، فإن العملية المتكاملة وفقاً للاختراع الحالي: (1) تحتاج فقط إلى سحق وطحن 354  
 10.0 مليون طن سنوياً من TPZ (الإطار A)، مقارنة بـ 13.0 مليون طن سنوياً في عملية الإثراء 355  
 التقليدية؛ (2) يتم بعد ذلك هضم TPZ المطحون في محلول HCl مخفف في الإطار B لإنتاج 356  
 أملاح مذابة من  $CaCl_2$ ،  $Ca(H_2PO_4)_2$ ،  $MgCl_2$  وبينما يتم فصل المواد غير القابلة للذوبان مثل 357  
 $CaSO_4$  و  $CaF_2$  و  $SiO_2$  في الإطار B مع فقدان من 5-15% من  $P_2O_5$ ، وعادة 10%؛ (3) 358  
 يضاف الجير أو الحجر الجيري لترسيب وفصل 3.39 مليون طن سنوياً من DCP في الإطار D، 359  
 مما يترك  $CaCl_2$  و  $MgCl_2$  في محلول الذي يعالج بشكل إضافي في الإطار D بالجير لترسيب 360  
 وفصل  $Mg(OH)_2$  و/or  $MgPO_4$ ؛ (4) يتم معالجة محلول  $CaCl_2$  باستخدام 7.3 مليون طن سنوياً 361  
 من SA المركز من الإطار F ويتم ترسيب وفصل 12.87 مليون طن سنوياً من الجبس الفوسفورى 362  
 في الإطار C. وبعد ذلك يعاد تدوير محلول HC1 المخفف إلى الإطار B مرة أخرى. 363  
 ويتم تلخيص النتيجة النهائية لمعالجة TPZ في الجدول التالي؛ 364

تيار التغذية/المنتج	استعادة (%)	الإنتاج (مليون طن سنوياً)	% $MgO$	% $CaO$	% $P_2O_5$	% $P_2O_5$
إجمالي منطقة الفوسفات (TPZ)		10.0	6.51	50.23	17.71	100
فوسفات عالي الجودة (HGP)		3.39	0.1	48.0	45.0	90

- ويعتبر نقل 5.6 مليون طن سنوياً من CPR أكثر تكلفة مقارنة بـ 3.36 مليون طن في السنة 365  
 من HGP. ثم تتم معالجة CPR في وحدة PAP بالنتائج التالية: 366

CA3,153,419

الإنتاج (مليون طن سنويًّا)	% MgO	% CaO	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	استعادة P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	تير التغذية/المنتج
5.6	%0.89	%48.0	%30.3	%30.5	صخر الفوسفات العوكز (CPR)
5.0					حمض الكويتيك المستهلك
2.9	%1.2		%54.0	%26.2	حمض الفوسفوريك من الصنف التجاري (MGA) الناتج
9.0		%25	%2.5	%4.3	الجبس الفوسفوري (PG) الناتج

367

و مع المعالجة التقليدية، يمثل صافي إنتاج MGA 26.2% من إجمالي P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> المحتمل، في

368

المنجم (TPZ). وبالمقارنة، فإن مفهوم العملية المتكاملة للاختراع الحالي سوف يعالج HGP في

369

: الإطار H, PAP

370

371

الإنتاج (مليون طن سنويًّا)	% MgO	% CaO	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	استعادة P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	تير التغذية/المنتج
3.39	%0.89	%48.0	%45.0	%90	فوسفات عالي الجودة (HGP)
1.04					حمض الكويتيك المستهلك
2.9	%0.12		%54.0	%85.5	حمض الفوسفوريك من الصنف التجاري الناتج (MGA)
2.63		%25	%2.5	%4.3	الجبس الفوسفوري الناتج (PG)

372

و مع HGP، سيمثل صافي إنتاج MGA 85.5% من إجمالي P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> المحتمل، في المنجم

373

(TPZ). تقريباً استعادة أكبر بنسبة 60% من طريقة المعالجة التقليدية أعلاه.

374

**CA3,153,419**

ويتم تكليس كل الجبس الفوسفوري الناتج (15.5 مليون طن سنوياً) في الإطار E لإنتاج	375
الجبير و SO <sub>2</sub> , ثم يتم إنتاج SA بمقدار 7.3 مليون طن سنوياً من SO <sub>2</sub> في الإطار F، والذي يتم	376
إعادة تدويره بعد ذلك إلى الإطار C أو الإطار B والإطار H.	377
ويتم التفاظt 3.1 مليون طن سنوياً من CO <sub>2</sub> من الإطار B والإطار F مع L في الإطار G	378
لإنتاج 7.1 مليون طن سنوياً من LS نظيف، مناسب لتطبيقات متعددة.	379
<b>المراجع</b>	<b>380</b>
Decomposition of Calcium Sulfate: A Review of Literature. W.M. Swift, A.F. [1]	381
Panek, G.W. Smith, G.J. Vogel and A.A. Jonke, Chemical Engineering Division,	382
Argonne National Laboratory, Illinois, USA	383
Effect of Temperature on the Carbonation Reaction of CaO with CO <sub>2</sub> . Zhen-	384
shan Li, Fan Fang, Xiao-yu Tang, and Ning-sheng Cai, ACS publication,	385
.dx.doi.org/10.1021/ef201543n, Energy Fuels 2012, 26, 2473-2482	386
	387

### عناصر الحماية

- 1 طريقة متكاملة لتحسين نوعية مصادر الفوسفات منخفضة الجودة للحصول على فوسفات عالي الجودة، حيث تشمل الطريقة الخطوات التالية: 389
- (أ) إخضاع مادة مصدر جيري منخفض الجودة لواحدة أو أكثر من العمليات المختارة من المجموعة التي تتكون من الخلط والسحق والطحن والتكييف للحصول على خام فوسفات جيري منخفض الجودة؛ 390
- 391
- (ب) هضم خام الفوسفات الجيري منخفض الدرجة بمحلول حمضي، حيث يشتمل المحلول 392
- الحمضي على حمض يختار من المجموعة التي تتكون من حمض الكبريتิก وحمض 393
- النتريك أو حمض الهيدروكلوريك، ومخاليط منها، للحصول على محلول يشتمل على 394
- أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ ، وترسيب وفصل الشوائب، حيث تشتمل الشوائب على واحد 395
- أو أكثر من السليكا، الفلوريدات، المغنيسيوم، الألومنيوم والحديد؛ 396
- (ج) إعادة توليد أحماض يتم اختيارها من المجموعة التي تتكون من  $\text{HNO}_3$  أو  $\text{HCl}$  من 397
- التفاعلات الموصوفة في الخطوتين (ب) و (د) بعد الترسيب بحمض الكبريتيك والفصل 398
- عن  $\text{CaSO}_4$  كما هو موصوف في التفاعلين (iii) و (iv): 399
- $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$  (iii) 400
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HNO}_3$  (iv) 401
- 402
- 403

CA3,153,419

- (د) ترسيب فوسفات ثنائي الكالسيوم من محلول مخفف من فوسفات أحادي الكالسيوم عن طريق إضافة عامل معالجة بمادة قلوية يشتمل على  $\text{Ca}^{2+}$  عند درجة حرارة أعلى من  $80^{\circ}\text{C}$  تقريباً أثناء التفاعل والترسيب للحصول على شكل لامائي من فوسفات ثنائي الكالسيوم، وكذلك ترسيب وفصل الشوائب، حيث تشتمل الشوائب على واحد أو أكثر من مغنيسيوم، ألومنيوم، حديد وفلزات نقيلة مثل كاديوم، زرنيخ، رصاص، إلخ؛
- (ه) تكليس الجبس الفوسفورى الذى تم فصله وغسله ومعادلته من تفاعلات أخرى في مدى درجة حرارة يتراوح من  $1200 - 1700^{\circ}\text{C}$  باستخدام وقود هيدروكربيوني لإنتاج  $\text{CaO}$ ،  $\text{SO}_2$  و  $\text{CO}_2$  وفقاً للتفاعل (v):
- $$4\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{Heat} = 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \quad (v)$$
- (و) إعادة تدوير حمض الكبريتيك في مصنع استعادة حمض الكبريتيك القائم على غاز  $\text{SO}_2$  عن طريق دمج عملية تكليس الجبس الفوسفورى الموصوفة في الخطوة (ه) كما هو موصوف في التفاعل (vi):
- $$4\text{SO}_2 + 2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{SO}_4 \quad (vi)$$
- (ز) مفاجلة  $\text{CO}_2$  الناتج في التفاعلات الموصوفة في الخطوتين (ب) و (ه) مع  $\text{CaO}$  الناتج في التفاعل (ه) وفقاً للتفاعل التالي (vii):
- $$\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 \quad (vii)$$

CA3,153,419

- 2 - الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتراوح تركيز  $P_2O_5$  في المحلول من حوالي 2% بالوزن.
- 3 - الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 2، حيث يبلغ تركيز  $P_2O_5$  في المحلول حوالي 6% في المحلول بالوزن.
- 4 - الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يختار الفلز الثقيل من المجموعة التي تتكون من كاديوم، زرنيخ، رصاص وتوليفات منها.
- 5 - الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 4، حيث تتحقق النسبة المئوية لحاصل إنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم اللامائي مستويات من  $P_2O_5$  أعلى من 42% بالوزن تقريباً.
- 6 - الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 5، حيث تؤدي النسبة المئوية لحاصل إنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم اللامائي إلى الحصول على نفايات تحتوي على  $P_2O_5$  بنسبة أقل من المدى 20-10% تقريباً.
- 7 - الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتم استخدام  $HNO_3$  المعاد تدويره أو خليط من  $HNO_3$  و  $H_2SO_4$  في الخطوة (ب).
- 8 - الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث تشمل أيضاً الخطوة التالية:
- (ح) التقاط  $CO_2$  الناتج في الخطوتين (ب) و (ه) وتفاعل  $CO_2$  مع  $CaO$  لإنتاج  $CaCO_3$  عند درجة حرارة تتراوح من 200-600°C.

CA3,153,419

- 9- الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 8، حيث:  
 1  
 يكون تركيز  $P_2O_5$  في محلول في المدى من 2-10% بالوزن؛  
 2  
 يتم ترسيب فوسفات ثنائي الكالسيوم من فوسفات أحادي الكالسيوم المخفف عند درجة حرارة  
 3  
 أعلى من 80°C تقريباً للحصول على فوسفات ثنائي الكالسيوم اللامائي؛  
 4  
 تتحقق النسبة المئوية لحاصل إنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم اللامائي مستويات من  $P_2O_5$   
 5  
 أعلى من 42% بالوزن تقريباً؛  
 6  
 تؤدي النسبة المئوية لحاصل إنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم اللامائي إلى الحصول على  
 7  
 نفايات تحتوي على  $P_2O_5$  بنسبة أقل من 20% بالوزن تقريباً.  
 8  
 يتم اختيار عامل المعالجة بمادة قلوية المشتمل على  $Ca^{2+}$  من المجموعة المكونة من  $CaO$   
 9  
 و  $CaCO_3$  من مصدر يشتمل على جير أو حجر جيري؛ و  
 10  
 يتم تكليس الجبس الفوسفوري من التفاعلات الأخرى عند درجة حرارة تتراوح من  
 11  
 1200 - 1500°C.  
 12  
 10- الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 9، حيث يتراوح تركيز  $P_2O_5$  في محلول من 2-10%  
 1  
 بالوزن.  
 2  
 11- طريقة متكاملة للمعالجة الكيميائية لخام فوسفات جيري منخفض الجودة أو نفايات فوسفات من  
 1  
 عملية إثراء حالية، حيث تشتمل الطريقة على الخطوات التالية:  
 2  
 (ح) هضم خام الفوسفات الجيري منخفض الجودة بمحلول حمضي، حيث يشتمل محلول  
 3  
 الحمضي على حمض يختار من المجموعة التي تتكون من حمض الكبريتิก (SA)  
 4

CA3,153,419

وحمض النتريك (NA) أو حمض الهيدروكلوريك (HCl)، ومخاليط من SA مع NA أو

5

HCl في ظروف مخففة، لفصل الشوائب، حيث تشمل الشوائب على واحد أو أكثر مما

6

يليه:

7

(1) كالسيوم على شكل كبريتات كالسيوم، نترات كالسيوم أو كلوريد كالسيوم؛

8

(2) مغنيسيوم/الومنيوم/حديد على شكل مركبات فوسفات الهيدروكسيدات؛

9

(3) فلوريدات على شكل فلوريد الكالسيوم؛ و

10

(ط) عزل  $P_2O_5$  على شكل فوسفات ثنائي الكالسيوم من صنف السماد عن طريق الترسيب.

11

12- الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 11، حيث يحتوي فوسفات ثنائي الكالسيوم من صنف

1

السماد على تركيز من  $P_2O_5$  أعلى من 42% بالوزن تقريباً.

2

13- الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 12، حيث يبدأ إنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم من

1

صنف السماد من خام منخفض الجودة أو نفايات إثراء ذات تركيز من  $P_2O_5$  أقل من 10%

2

بالوزن تقريباً.

3

14- الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 11، حيث تشمل أيضاً الخطوات التالية:

1

(ي) تكليس الجبس الفوسفورى لإنتاج جير وثاني أكسيد الكبريت؛ و

2

(ك) استخدام ثانى أكسيد الكبريت الناتج في الخطوة (ي) لإنتاج حمض الكبريتيك؛ حيث،

3

CA3,153,419

- تتطلب استعادة ثاني أكسيد الكبريت وحمض الكبريتิก من الخطوتين (ي) و (ك) لإنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم، أدنى مقدار تعويضي من الكبريت في المدى من حوالي 10-30% بالوزن. 4 5 6
- 15- الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 11، حيث تشمل أيضاً الخطوات التالية: 1
- (ل) إنتاج الحجر الجيري من تفاعل  $\text{CO}_2$  والجير الناتج من تكليس الجبس الفوسفوري؛ 2
- (م) استعادة الحرارة من تفاعل الخطوة (ل)؛ و 3
- (ن) التناقل  $\text{CO}_2$  من الوقود والحجر الجيري المهضوم في الخام، لتحقيق محابدة انبعاثات  $\cdot\text{CO}_2$ . 4 5
- 16- الطريقة المتكاملة وفقاً لعنصر الحماية 11، حيث تشمل أيضاً الخطوة التالية: 1
- (ع) إعادة تدوير منتج كيميائي يختار من المجموعة المكونة من الجير والحجر الجيري لإنتاج فوسفات ثنائي الكالسيوم وفصل الشوائب أثناء تفاعلات التعادل لمحول الهضم الحمضي المخفي. 2 3 4
- 17- طريقة متكاملة للمعالجة الكيميائية لخام فوسفات جيري منخفض الجودة أو نفايات فوسفات من عملية إثراء حالية، تشمل استخدام الكالسيوم في خام الفوسفات لانتقاط  $\text{CO}_2$  وتنبيته في الحجر الجيري بشكل دائم، وفقاً للتفاعل التالي (viii): 1 2 3
- $$\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 \quad (\text{viii}) \quad 4$$

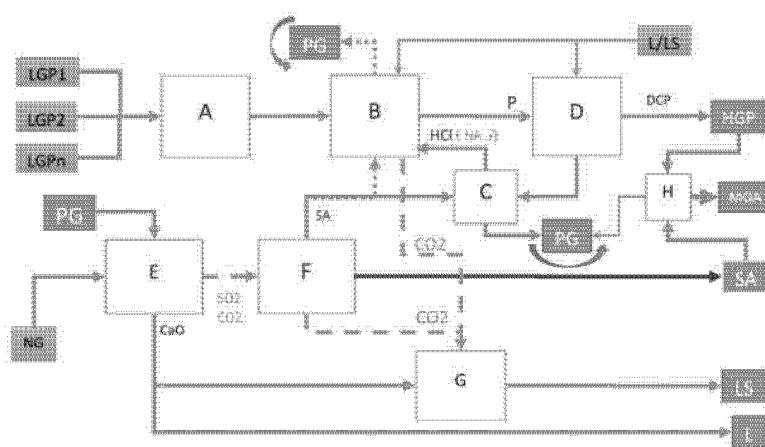
CA3,153,419

- حيث، يكون مدى درجة حرارة التفاعل من 200 إلى 600 °م تقريباً. 5
- 18- طريقة متكاملة لاستعادة مركبات الفوسفات منخفضة الجودة على أساس اقتصادي حيث تكون 1  
نسبة استعادة  $P_2O_5$  في المدى من 80-90% بالوزن مقارنة بعمليات الإثراء ومعالجة 2  
الفوسفات التقليدية. 3
- 19- طريقة متكاملة لاستعادة مركبات الفوسفات منخفضة الجودة، حيث يتم استخدام المواد 1  
الاحتياطية من الفوسفات منخفض الجودة التي تم رفضها بسبب انخفاض محتوى  $P_2O_5$  أو 2  
محتوى الشوائب العالي، المختارة من المجموعة المكونة من السليكا، الحجر الجيري، 3  
الدولوميت والصلصال، لمعالجة واستعادة  $P_2O_5$ . 4
- 20- طريقة متكاملة لتحويل مادة منخفضة الجودة إلى مواد عالية الجودة لإنتاج حمض الفوسفوريك 5  
في المصانع التقليدية مع استهلاك حمض الكبريتิก بنسبة أقل من 60% وبـ 6  
إلى 300% من القدرة الاسمية لمصانع حمض الفوسفوريك المتحقق بالمقارنة مع تيارات 7  
التغذية المركزة من مركبات الفوسفات التقليدية، حيث تكون نسبة استعادة مركبات الفوسفات 8  
منخفضة الجودة على أساس اقتصادي مع استعادة  $P_2O_5$  في المدى من 80 إلى 90% بالوزن 9  
مقارنة بعمليات الإثراء ومعالجة الفوسفات التقليدية 10
- 11
- 12
- 13
- 14

CA3,153,419

30

١٦



الشكل ١

31

MA

56602A1

ROYAUME DU MAROC  
\_\_\_\_\_  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
\_\_\_\_\_



المملكة المغربية  
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

### RAPPORT DE RECHERCHE

### AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13)

#### Renseignements relatifs à la demande

N° de la demande : 56602	Date de dépôt : 27/04/2022 Date de priorité: 25/03/2022
Déposant : Saudi Arabian Mining Company (Ma'aden)	

Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ INTÉGRÉ POUR AMÉLIORER LE MINERAIS DE PHOSPHATE CALCAIRE À FAIBLE TENEUR AVEC DE FAIBLES ÉMISSIONS DE CO2 ET DE FAIBLES DÉCHETS DE PHOSPHOGYPSE.

Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <http://worldwide.espacenet.com>, et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.

Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :

Partie 1 : Considérations générales

- Cadre 1 : Base du présent rapport
- Cadre 2 : Priorité
- Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

- Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté
- Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention
- Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité
- Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Examinateur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 04/10/2022
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
24 Pages
- Revendications  
1-20
- Planches de dessin  
1 Page

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B25/00, C01B25/26, C01B25/32

CPC : C01B25/00, C01B25/26, C01B25/32, C01B25/322

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	EP3475222A1 • 2019-05-01 • PRAYON TECH [BE] Revendication 1, description	1-20
A	EP3665124A1 • 2020-06-17 • PRAYON TECH [BE] Revendication 1, description	1-20

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

- « X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- « Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- « P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
- « E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

### Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

#### Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-20 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-20 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-20 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : EP3665124A1

D2 : EP3475222A1

#### 1. Nouveauté

Aucun document ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-20. Par conséquent, l'objet des revendications 1-20 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

#### 2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de préparation de monohydrogénophosphate de calcium comprenant une attaque en milieu aqueux, durant une période de temps prédéterminée, d'une source de phosphate par un acide avec formation d'une pulpe comprenant une phase aqueuse contenant du phosphate de calcium en solution et une phase solide contenant des impuretés, une première séparation entre ladite phase aqueuse et ladite phase solide, durant une période de temps prédéterminée, une neutralisation de ladite phase aqueuse à un pH suffisant pour obtenir une précipitation dudit monohydrogénophosphate de calcium, une deuxième séparation entre ledit milieu aqueux et ledit monohydrogénophosphate de calcium.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 par les étapes :

(c) régénérer des acides choisis dans le groupe consistant en HNO<sub>3</sub> ou HCl à partir des réactions décrit en (b) et (d) après précipitation avec de l'acide sulfurique et séparation de CaSO<sub>4</sub> comme décrit dans les réactions (iii) et (iv) : (iii) CaC<sub>12</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = CaSO<sub>4</sub> + 2HCl, (iv) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = CaSO<sub>4</sub> + 2HNO<sub>3</sub> ;

(e) calcination du phosphogypse séparé, lavé et neutralisé provenant d'autres réactions à une plage de température de 1 200 à 1 700 °C avec un combustible hydrocarboné pour produire du CaO, du SO<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub>, selon la réaction (v) : (v) 4CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O + CH<sub>4</sub> + Chaleur = 4CaO + 4SO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + 10H<sub>2</sub>O ;

- (f) recycler l'acide sulfurique dans une usine de récupération d'acide sulfurique à base de gaz SO<sub>2</sub> en intégrant le calcination du phosphogypse décrite en (e) comme décrit dans la réaction (vi) : (vi) 4SO<sub>2</sub> + 2O<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O = 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- (g) faire réagir le CO<sub>2</sub> produit dans les réactions décrites en (b) et (e) avec CaO produit dans la réaction (e) selon la réaction (vii) suivante : (vii) CO<sub>2</sub> + CaO = CaCO<sub>3</sub>.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un procédé plus amélioré par rapport à celui de D1 notamment les limites de l'acide de digestion excessif et les quantités excessives de chaux ou de calcaire (LS) nécessaires pour neutraliser la solution de digestion diluée.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive, étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1 ou/et D2 lui permettant d'introduire les étapes c, e, f et g dans le procédé de D1 afin de surmonter les limites de l'état de la technique et ainsi résoudre le problème posé, et ce sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 2-20 1 implique, également, une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

### **3. Application industrielle**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.