

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 58300 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 17/50; C01B 17/74; C01B 25/232; C04B 7/04; C01F 11/46; C04B 11/00; C04B 11/05; C01F 11/08**
- (43) Date de publication : **29.02.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **58300**
- (22) Date de Dépôt : **05.01.2021**
- (30) Données de Priorité : **08.01.2020 DE 102020100254**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2021/050032 05.01.2021**
- (71) Demandeur(s) :
- **Thyssenkrupp AG, ThyssenKrupp Allee 1 45143 Essen (DE)**
 - **Thyssenkrupp Polysius GmbH, Graf-Galen-Str. 17 59269 Beckum (DE)**
- (72) Inventeur(s) : **GRUND, Guido ; HOPPE, Andreas ; FABIAN, Carsten ; SCHEFER, Dirk**
- (74) Mandataire : **SABA&CO**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation : EP 21700821.8

(54) Titre : **PROCÉDÉ INTÉGRÉ DE FABRICATION D'UN MATÉRIAU DE CONSTRUCTION EN PLÂTRE PHOSPHORÉ**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'acide sulfurique et de clinker de ciment par utilisation de sulfate de calcium qui est formé comme produit secondaire solide et est séparé, dans le cadre d'une production d'acide phosphorique lors de la réaction de phosphate brut avec de l'acide sulfurique de manière à former de l'acide phosphorique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : a) le sulfate de calcium séparé de l'acide phosphorique est traité avec un acide, de manière à obtenir une suspension à sulfate de calcium purifié, b) le sulfate de calcium purifié est séparé, en tant que solide, de la phase liquide de la suspension obtenue, la phase liquide obtenue pouvant être introduite comme charge d'alimentation dans l'unité de réaction de la production d'acide phosphorique, c) le sulfate de calcium purifié séparé est mélangé à des additifs et des agents de réduction, de manière à obtenir un mélange de farines crues pour la production de clinker, dans le mélange de farines crues, le composant calcium pour le clinker se composant de préférence entièrement du sulfate de calcium purifié séparé, d) le mélange de farines crues

est cuit, de manière à obtenir le clinker de ciment, du dioxyde de soufre étant formé en tant que dégagement gazeux, et e) le dioxyde de soufre formé alimente en tant que matière première la production d'acide sulfurique, de manière à produire l'acide sulfurique, l'acide sulfurique obtenu étant utilisé comme charge d'alimentation dans la production d'acide phosphorique. Ledit procédé est en particulier un procédé intégré. L'approche intégrative comme concept global du plâtre phosphoré au clinker de ciment et au dioxyde de soufre prend en compte les exigences dans un complexe acide phosphorique et acide sulfurique existant ainsi que les exigences de la production de produits en plâtre phosphoré de haute qualité.

thyssenkrupp Polysius GmbH
thyssenkrupp AG

21 700 821.8
192025P30EP
24.10.2023

Réclamations

1. Procédé de production d'acide sulfurique et de clinker de ciment utilisant le sulfate de calcium qui est formé en tant que sous-produit solide et séparé lors de la production d'acide phosphorique dans la réaction du phosphate brut avec l'acide sulfurique pour former de l'acide phosphorique, dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :
 - a) le sulfate de calcium séparé de l'acide phosphorique est traité avec un acide afin d'obtenir une suspension comprenant du sulfate de calcium purifié,
 - b) le sulfate de calcium purifié est séparé sous forme solide de la phase liquide de la suspension obtenue,
 - c) le sulfate de calcium purifié séparé est mélangé avec des additifs et des agents réducteurs afin d'obtenir un mélange de farine crue pour la production de clinker de ciment, de préférence avec la formation du composant calcium dans le mélange de farine crue pour le clinker de ciment entièrement à partir du sulfate de calcium purifié séparé,
 - d) le mélange de farine crue est brûlé pour obtenir le clinker, avec formation de dioxyde de soufre comme gaz d'échappement, et
 - e) le dioxyde de soufre formé est fourni comme matière première à la production d'acide sulfurique afin de produire de l'acide sulfurique, l'acide sulfurique produit pouvant être utilisé comme matière première dans la production d'acide phosphorique et/ou être utilisé à d'autres fins,caractérisé par le fait que le sulfate de calcium purifié obtenu à l'étape b) est introduit avec des additifs et des agents réducteurs à une teneur en liquide de 9 % en poids - 22 % en poids dans un dispositif de mise en forme avant que le mélange de farine crue mis en forme ne soit introduit dans le dispositif de préchauffage et/ou le calcinateur et/ou le four.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la séparation du sulfate de calcium de la suspension à l'étape b) est initiée à un point $t_{(i)}$ (avec $t_{(i)} < t_{(MIN)}$) auquel la différence de concentration d'acide entre la concentration d'acide résultante $c_{t(i)}$ après l'ajout de l'acide au phosphogypse à purifier

(temps de séjour $t_0 = 0$ min.) et la concentration d'acide $c_{t(i)}$ à la fin de la réaction ($t(i)$) est d'au moins 25 % ($\cdot c_{t(i)} = 1 - ((c - c_{t(i)t(0)}) / (c_{t(MIN)} - c_{t(0)})) \geq 25 \%$) de la différence entre la concentration d'acide résultante $c_{t(0)}$ après l'addition de l'acide au phosphogypse à purifier (temps de séjour $t_0 = 0$ min.) et la concentration minimale d'acide réalisable $c_{t(MIN)}$ dans des conditions de réaction données, où $t_{(MIN)}$ = point de jonction de la concentration minimale d'acide réalisable.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la concentration d'acide est soit mesurée activement, soit calculée directement ou indirectement par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs paramètres de procédé détectés.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il s'agit d'un procédé intégré.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium purifié utilisé pour l'étape c) a une teneur en $P O_{25}$ inférieure à 1 % en poids, de préférence inférieure à 0,5 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 0,1 % en poids, et une teneur en fluorure inférieure à 1 % en poids, de préférence inférieure à 0,5 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 0,1 % en poids.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium purifié séparé à l'étape b) et utilisé à l'étape c) représente plus de 70 % en poids, de préférence plus de 80 % en poids, de préférence encore plus de 90 % en poids, du mélange de farine brute.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le mélange de farine brute est brûlé avec de l'air de traitement ayant une teneur en oxygène supérieure à 21 % en volume, de préférence supérieure à 30 % en volume, plus préférentiellement supérieure à 50 % en volume, et jusqu'à 100 % en volume.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium utilisé à l'étape a) est

le sulfate de calcium obtenu à partir d'une unité de séparation dans la production d'acide phosphorique, de préférence en utilisant le sulfate de calcium solide obtenu après la première séparation de l'acide phosphorique, de préférence le gâteau de filtration de sulfate de calcium, provenant de la production d'acide phosphorique, directement ou après un ou plusieurs lavages avec un liquide, de préférence de l'eau, et/ou le sulfate de calcium stocké lors de la production d'acide phosphorique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium séparé de l'acide phosphorique utilisé à l'étape a) est un sulfate de calcium sous forme de dihydrate, d'hémihydrate ou d'une combinaison de ceux-ci.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'acide est ajouté à l'étape a) en une quantité telle que le rapport en poids entre les solides et le liquide (rapport S/L) dans la suspension est compris entre 1/10 et 1/1, de préférence entre 1/5 et 1/1, et/ou l'acide résultant du traitement après a) est un acide de 1 à 12 molaires, de préférence de 3 à 10 molaires, plus préférentiellement de 5 à 8 molaires, et/ou dans lequel l'acide est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfureux et/ou l'acide sulfurique, et/ou dans lequel le traitement à l'étape a) est effectué à une température comprise entre 15 et 100°C, de préférence entre 30 et 80°C, plus préférentiellement entre 45 et 75°C, et/ou la durée du traitement à l'étape a) est comprise entre 5 et 120 minutes, de préférence entre 15 et 90 minutes, plus préférentiellement entre 20 et 60 minutes.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium séparé purifié obtenu à l'étape b) contient au moins 5 % en poids, de préférence au moins 30 % en poids, plus préférentiellement au moins 50 % en poids, d'anhydrite, sur la base du sulfate de calcium sec.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les additifs pour la production du mélange de farine brute à

l'étape c) sont des matières premières ou des composés comprenant des éléments tels que Si, Al, Fe et éventuellement d'autres éléments, et/ou des agents réducteurs mélangés à du carbone et/ou des hydrocarbures et/ou du soufre élémentaire, et/ou des additifs et/ou des minéralisateurs destinés à accélérer la décomposition du sulfate de calcium purifié et/ou à améliorer la formation des minéraux du clinker sont ajoutés et/ou le clinker produit à l'étape d) est utilisé pour la production de ciment.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium purifié obtenu à l'étape b), avant d'être envoyé à l'étape c), est séché jusqu'à une teneur en eau inférieure à 22% en poids, de préférence 12-14% en poids et de préférence inférieure à 5% en poids, de préférence encore inférieure à 1% en poids.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium purifié obtenu à l'étape b) est introduit avec des additifs et des agents réducteurs à une teneur en liquide de 12 % en poids - 14 % en poids dans un dispositif de mise en forme, par exemple une presse et/ou un bac et/ou un mélangeur agité et/ou un réacteur mécanique à lit fluidisé, avant que le mélange de farine crue mis en forme ne soit introduit dans le dispositif de préchauffage et/ou le four de calcination et/ou le four.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sulfate de calcium purifié, avant d'être envoyé à l'étape c), présente, par rapport au sulfate de calcium utilisé à l'étape a), une teneur réduite en éléments radioactifs et/ou en éléments indésirables et/ou en terres rares.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étendue de la purification du sulfate de calcium à l'étape a) est ajustée en fonction des impuretés présentes dans les additifs utilisés pour le cru, et des valeurs indicatives de phosphore et de fluor à respecter pour le clinker de ciment, qui ne sont de préférence pas supérieures à 1.0 % en poids, de préférence pas plus de 0,5 % en poids, de préférence encore pas plus de 0,1 % en poids, de $P_2 O_5$ et/ou de préférence pas plus de 0,5 % en poids, de préférence pas plus de 0,25 % en poids, de préférence encore

moins de 0,1 % en poids, de F et/ou de 0,5 % en poids, de préférence pas plus de 0,25 % en poids, de préférence encore moins de 0,1 % en poids, de P O .

le bilan liquide, de préférence le bilan hydrique, de la production d'acide phosphorique n'est modifié que de manière insignifiante, voire pas du tout, par le procédé intégré, d'autant plus que l'apport de liquide, de préférence l'apport d'eau, pour la purification du sulfate de calcium dans le procédé intégré est couplé au bilan liquide, de préférence le bilan hydrique, de la production d'acide phosphorique.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que
les combustibles utilisés dans le processus sont partiellement ou totalement des combustibles secondaires, et/ou
le sulfate de calcium purifié séparé sert de composant calcique neutre en CO₂ pour la production du clinker de ciment, et/ou
non seulement le sulfate de calcium purifié séparé, mais aussi au moins une autre matière première neutre du point de vue du CO₂ sont utilisés pour la production du clinker de ciment, et/ou
l'énergie nécessaire au processus est fournie partiellement ou totalement par des sources d'énergie renouvelables.

18. Installation de production d'acide sulfurique et de clinker de ciment utilisant le sulfate de calcium qui est formé comme sous-produit solide et séparé lors de la production d'acide phosphorique dans la réaction du phosphate brut avec l'acide sulfurique pour former de l'acide phosphorique, dans laquelle l'installation comprend les dispositifs suivants :
 - a) une unité de réaction au sulfate de calcium apte à traiter le sulfate de calcium séparé de l'acide phosphorique avec un acide afin d'obtenir une suspension comprenant du sulfate de calcium purifié,
 - b) une unité de séparation du sulfate de calcium apte à séparer le sulfate de calcium purifié sous forme solide de la phase liquide de la suspension obtenue,
 - c) une unité de mélange de farine crue apte à mélanger le sulfate de calcium purifié qui y est séparé avec des additifs et des agents réducteurs afin d'obtenir un mélange de farine crue pour la production de clinker de ciment, de préférence avec la formation du composant de

- calcium pour le clinker de ciment dans le mélange de farine crue entièrement à partir du sulfate de calcium purifié qui en est séparé,
- d) une unité de production de clinker, en particulier une combinaison d'un préchauffeur, d'au moins un dispositif de combustion et d'un refroidisseur qui conviennent pour préchauffer, brûler et refroidir le mélange de farine crue afin d'obtenir le clinker, avec formation de dioxyde de soufre en tant que gaz d'échappement, et
- e) une usine de production d'acide sulfurique alimentée par les effluents gazeux de dioxyde de soufre éventuellement purifiés formés dans l'unité de production de clinker comme matière première pour produire de l'acide sulfurique, l'usine de production d'acide sulfurique pouvant faire partie de l'usine de production d'acide phosphorique ou être une usine de production d'acide sulfurique externe,
- caractérisé par le fait que l'installation comporte un dispositif de mise en forme placé en amont du dispositif de préchauffage et/ou du calcinateur et/ou du four.

19. Installation selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'unité de réaction sulfate de calcium et l'unité de séparation sulfate de calcium sont configurées pour que la séparation du sulfate de calcium de la suspension à l'étape b) soit initiée à un moment $t_{(i)}$ (avec $t_{(i)} < t_{(MIN)}$) où la différence de concentration d'acide entre la concentration d'acide résultante $c_{t(0)}$ après addition de l'acide au phosphogypse à nettoyer (temps de séjour $t_0 = 0$ min.) et la concentration d'acide $c_{t(i)}$ à la fin de la réaction ($t_{(i)}$) est d'au moins 25 % ($\cdot c_{t(i)} = 1 - ((c - c_{t(i)t(0)}) / (c_{t(MIN)} - c_{t(0)})) \geq 25 \%$) de la différence entre la concentration d'acide résultante $c_{t(0)}$ après l'addition de l'acide au phosphogypse à purifier (temps de séjour $t_0 = 0$ min.) et la concentration minimale d'acide réalisable $c_{t(MIN)}$ dans des conditions de réaction données, où $t_{(MIN)}$ = point de jonction de la concentration minimale d'acide réalisable.
20. L'installation selon la revendication 19, caractérisée par le fait que la concentration d'acide est soit mesurée activement, soit calculée directement ou indirectement par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs paramètres de processus détectés.