

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 58302 B1**
- (43) Date de publication : **30.08.2024**
- (51) Cl. internationale : **C01B 17/50; C01B 17/74; C01B 25/232; C04B 7/04; C01F 11/46; C04B 11/00; C04B 11/26; C01F 11/08**

-
- (21) N° Dépôt : **58302**
- (22) Date de Dépôt : **05.01.2021**
- (30) Données de Priorité : **08.01.2020 DE 102020100260**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2021/050035 05.01.2021**
- (71) Demandeur(s) :
- **thyssenkrupp AG, ThyssenKrupp Allee 1 45143 Essen (DE)**
 - **thyssenkrupp Industrial Solutions AG, ThyssenKrupp Allee 1 45143 Essen (DE)**
- (72) Inventeur(s) : **GUETTA, Zion ; STOCKHOFF, Peter**
- (74) Mandataire : **SABA & CO., TMP**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation : 21700824.2

-
- (54) Titre : **PROCÉDÉ INTÉGRÉ DE PRODUCTION D'UNE QUALITÉ DE DIOXYDE DE SOUFRE APPROPRIÉE POUR UN PROCÉDÉ D'ACIDE SULFURIQUE À PARTIR DE SULFATE DE CALCIUM/PHOSPHOGYPSE ISSU DE LA PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production d'acide sulfurique et de clinker de ciment à l'aide de sulfate de calcium, qui est formé et séparé sous forme d'un sous-produit solide pendant la production d'acide phosphorique dans la réaction de phosphate brut avec de l'acide sulfurique pour former de l'acide phosphorique, le procédé comprenant les étapes suivantes consistant à : a) traiter du sulfate de calcium séparé de l'acide phosphorique avec un acide afin d'obtenir une suspension avec du sulfate de calcium purifié ; b) séparer le sulfate de calcium purifié de la phase liquide de la suspension obtenue en tant que matière solide, la phase liquide obtenue pouvant être introduite dans l'unité de réaction de la production d'acide phosphorique en tant que matière d'alimentation ; c) mélanger le sulfate de calcium purifié séparé avec des additifs et des agents réducteurs afin d'obtenir un mélange de farine crue pour la production de clinker de ciment ; d) brûler le mélange

de farine crue afin d'obtenir le clinker de ciment, du dioxyde de soufre étant formé sous forme d'un gaz résiduaire ; e) faire subir au dioxyde de soufre formé un nettoyage de gaz d'échappement ; et f) fournir celui-ci en tant que matière première pour produire de l'acide sulfurique, l'acide sulfurique produit étant utilisé comme matière d'alimentation dans la production d'acide phosphorique. Le procédé est, en particulier, un procédé intégré. L'approche intégrée en tant que concept total à partir de phosphogypse en clinker de ciment et dioxyde de soufre tient compte des exigences dans un complexe d'acide phosphorique et d'acide sulfurique existant.

REVENDEICATIONS

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 adjuvants et des agents réducteurs afin d'obtenir un mélange de farine crue pour la production de clinker,
 - d) le mélange de farine crue est brûlé afin d'obtenir le clinker, avec formation de dioxyde de soufre comme gaz d'échappement,
 - e) le dioxyde de soufre formé est soumis à une épuration des effluents gazeux et
 - f) alimenté en tant que matière première pour la production d'acide sulfurique afin de produire de l'acide sulfurique, l'acide sulfurique produit pouvant être utilisé comme matière première pour la production d'acide phosphorique et/ou être utilisé à d'autres fins, caractérisé par le fait que la purification du dioxyde de soufre à l'étape e) comprend les étapes suivantes :
 - e1) dépôt à sec de particules d'une taille supérieure à 100 μm ,
 - e2) dépôt humide de particules d'une taille comprise entre 20 et 100 μm ,
 - e3) élimination des particules dont la taille est inférieure à 20 μm , et
 - e4) l'élimination des oxydes d'azote, dans lequel le sulfate de calcium purifié obtenu à l'étape b) contient au moins 50 % en poids d'anhydrite, sur la base du sulfate de calcium sec.
2. le procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il s'agit d'un procédé intégré.
- 3 Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la production d'acide phosphorique est effectuée par un procédé choisi parmi un procédé

dihydrate (DH), un procédé hémihydrate (HH), un procédé dihydrate-hémihydrate (DHH), un procédé hémihydrate-dihydrate (HDH) et un procédé de filtration dihydrate-attaque-hémihydrate (DA-HF), de préférence parmi un procédé dihydrate (DH) et un procédé hémihydrate (HH).

4. 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 solide de sulfate de calcium 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 est utilisé.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que à l'étape a), l'acide est ajouté en quantité telle que le rapport pondéral 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 l'étape 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.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le $D_v(50)$ de la distribution granulométrique du sulfate de calcium obtenu à l'étape b), en particulier du sulfate de calcium anhydrite, est compris entre 0,5 et 100 μm , de préférence entre 1 et 50 μm , en particulier entre 2 et 30 μm .

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la phase liquide obtenue à l'étape b) est utilisée comme matière première dans la production d'acide phosphorique, en particulier comme partie de l'acide sulfurique nécessaire à la digestion du phosphate brut.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les adjuvants pour la production du mélange de farine brute à l'étape c) sont des matières premières ou des composés comprenant un ou plusieurs oxydes choisis parmi les oxydes de Si, Al, Fe et éventuellement Ca ou leurs précurseurs, et/ou du carbone et/ou des hydrocarbures sont mélangés au sulfate de calcium en tant qu'agents réducteurs, et/ou le clinker produit à l'étape d) est utilisé pour la production de ciment.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le dépôt à sec des particules de dioxyde de soufre aux étapes e1) et/ou e3) est effectué au moyen d'un cyclone, d'un séparateur à décantation, d'un séparateur à flux rotatif et/ou d'un électrofiltre.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'élimination des particules du dioxyde de soufre à l'étape e2) est effectuée au moyen d'un laveur Venturi, d'un laveur rotatif et/ou d'un laveur à jet, et que l'humidité résiduelle dans le dioxyde de soufre est de préférence éliminée par condensation et/ou par un électrofiltre humide.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les oxydes d'azote sont séparés du dioxyde de soufre à l'étape e4) par décomposition des oxydes d'azote en N_2 et H_2O .
12. 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 soumis à une étape de purification supplémentaire pour l'élimination des terres rares, dans laquelle le sulfate de calcium purifié obtenu à l'étape b) est traité avec un liquide, de préférence avec de l'eau ou avec une solution aqueuse contenant un sel et/ou un ligand chélaté, et le sulfate de calcium purifié est séparé sous forme solide de la phase liquide

dans la suspension ainsi obtenue, le sulfate de calcium purifié étant envoyé à l'étape c), et une ou plusieurs terres rares étant présentes dans la phase liquide.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le degré de purification du sulfate de calcium à l'étape a) est établi en tenant compte des impuretés présentes dans les adjuvants 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 O₂₅ et/ou de préférence pas plus de 0,5% en poids, de préférence pas plus de 0,25% en poids, de préférence encore pas plus de 0,1% en poids, de F, et/ou 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 au bilan hydrique, de la production d'acide phosphorique.