

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 468 548

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 26993

(54) Perfectionnements au procédé de préparation d'acide phosphorique de voie humide.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 01 B 25/223.

(22) Date de dépôt..... 31 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

(71) Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Bernard Bigot et Jean François Gielly.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Valentine Brunero, Service brevets chimie et polymères, Rhône-Poulenc,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

PERFECTIONNEMENTS AU PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDE
PHOSPHORIQUE DE VOIE HUMIDE.

Le domaine technique est celui de la fabrication de
5 l'acide phosphorique par voie humide.

Un progrès important a été fait dans cette fabrication
à l'échelle industrielle par la mise en oeuvre du réacteur
d'attaque homogène, selon le brevet français n° 1 125 849.
Ce procédé répond aux exigences de formation et de crois-
10 sance des cristaux dans un seul milieu homogène, il permet
la stabilité de marche, le contrôle précis des paramètres.

Les paramètres principaux sont :

- concentration en SO_4^{--} du milieu réactionnel,
- concentration en P_2O_5 du milieu réactionnel,
- 15 - taux de solide,
- température.

Le choix des paramètres en cuve unique, reliés l'un à
l'autre dans une certaine mesure, aboutit à une combinaison
qui est l'optimum des conditions de marche pour un phos-
20 phate donné.

Par ses recherches, mettant à profit les avantages du
réacteur homogène, la demanderesse a pu répondre dans cer-
tains cas, à un problème posé par certains minerais de
phosphate. Par exemple, dans le procédé du brevet français
25 n° 1 600 680 obtenir un rendement d'attaque très élevé, ou
encore dans le brevet français n° 2 130 847 une concentra-
tion en P_2O_5 très élevée, résultats que l'on ne pouvait
atteindre, dans les techniques connues, que par les procé-
dés onéreux à doubles cristallisations successives.

30 Poursuivant ses recherches, la demanderesse a mainte-
nant mis au point une méthode générale qui permet de répon-
dre à des objectifs plus étendus, et notamment plusieurs
objectifs qui exigeraient, dans les techniques connues,
des paramètres de marche contradictoires.

35 Notamment la méthode permet de concilier un gain en
concentration de l'acide produit et par là une économie
d'énergie, un haut rendement d'attaque, une bonne cristal-
lisation qui conduit à une filtration aisée, et de choisir

le résultat prédominant, tout en conservant la stabilité de marche due au réacteur homogène.

Son application permet de résoudre le problème actuel
5 posé par l'utilisation de phosphates à bas titre, l'utilisation de phosphates peu réactifs, peu broyés ou non broyés, phosphates qui conduisent à des bouillies de qualité médiocre pour la filtration.

Conformément aux techniques précitées de voie humide,
10 on fait réagir en milieu homogène du phosphate de calcium et de l'acide sulfurique en présence d'acide phosphorique dilué ; celui-ci en continu est amené par les liquides de lavage en provenance de la séparation du solide, l'ensemble de ces liquides est encore appelé "eau de procédé", et
15 on réalise la formation du milieu réactionnel grâce à une partie de l'eau de procédé en tant que flux recyclés, selon le perfectionnement objet de l'invention, on introduit dans un milieu réactionnel final de 3 à 50% en poids du total du phosphate de calcium à traiter, de l'acide sulfurique en quantité au plus égale à la quantité nécessaire
20 à l'attaque du phosphate introduit, des flux recyclés en quantité inférieure à la quantité nécessaire au phosphate introduit et une bouillie d'attaque primaire formée à part à partir des réactifs de même nature dans des conditions
25 telles qu'elle corresponde à un milieu réactionnel différent du milieu final, puis on sépare du milieu final, le sulfate de calcium et l'acide phosphorique qui constitue la production.

On prépare de préférence la bouillie d'attaque primaire
30 re dans un réacteur homogène.

On la prépare le plus généralement en introduisant dans un réacteur homogène les réactifs en proportion telle que la concentration obtenue en P_2O_5 y soit de 1 à 8% inférieure à la concentration en P_2O_5 de la bouillie finale.

35 On réalise avantageusement dans la bouillie d'attaque primaire, une concentration en P_2O_5 favorable à une bonne cristallisation du phosphate traité, au moyen de l'introduction de la majeure partie des flux recyclés.

On a constaté que contrairement à ce qu'on pouvait attendre, la cristallisation favorable du sulfate de calcium formé dans la bouillie primaire est conservée en présence de réactifs nouvellement introduits et en cours de réaction dans le milieu pourtant moins favorable, du réacteur final.

Mettant à profit cette propriété, on a trouvé avantageux de traiter dans le réacteur primaire la majeure partie du phosphate.

On règle dans la bouillie d'attaque primaire le taux de SO_4^{--} en solution au moyen de l'introduction d'une quantité d'acide sulfurique au moins égale à la quantité nécessaire à l'attaque du phosphate introduit, quantité néanmoins limitée par le phénomène du blocage d'attaque.

Il appartient à l'homme de l'art de déterminer la quantité introduite qui varie selon le minerai de phosphate. On sait en effet qu'un taux de SO_4^{--} élevé diminue les pertes en P_2O_5 syncristallisé, augmente la vitesse de réaction et la qualité de la filtration, tandis que la tendance vers une limite supérieure conduit à l'accroissement des pertes en P_2O_5 inattaqué, allant jusqu'au blocage d'attaque.

D'autres éléments de choix par l'homme de l'art sont inhérents au type de phosphate traité et dépendent comme on le sait, de sa réactivité, de sa granulométrie, ainsi que du temps de séjour.

On a constaté que le rendement d'attaque élevé obtenu grâce au choix du taux de SO_4^{--} dans la bouillie primaire était conservé dans le réacteur final.

Cette propriété comme la précédente, rend avantageux de traiter la majeure partie du phosphate dans la bouillie d'attaque primaire et d'obtenir un rendement d'attaque élevé.

On a la possibilité avantageuse de traiter selon l'invention des phosphates différents par leur origine, leurs propriétés, leur degré de broyage.

C'est ainsi que l'on pourra avec avantage préparer la

bouillie d'attaque primaire au moyen d'un minerai de phosphate dont la richesse en P_2O_5 est inférieure à celle du minerai utilisé dans le réacteur final, ou encore toute
5 autre répartition mettant à profit les différents modes de mise en oeuvre de l'invention.

Selon une variante avantageuse du procédé de l'invention, on prépare la bouillie d'attaque primaire par la réunion de deux bouillies d'attaque préparées dans deux
10 réacteurs homogènes placés en série.

Comme précédemment, les arrivées de réactifs permettent de régler les concentrations voulues en P_2O_5 et SO_4^{--} dans les milieux réactionnels dont la réunion constitue la nouvelle bouillie d'attaque primaire.

15 On répartit généralement les réactifs de manière à ce que le taux de P_2O_5 aille en croissant d'un réacteur au réacteur suivant de la série, et un taux de SO_4^{--} qui ne soit pas supérieur d'un réacteur, au réacteur suivant. Le taux de SO_4^{--} est de préférence décroissant, et éventuel-
20 lement constant dans la série de réacteurs formant la bouillie d'attaque primaire.

Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en oeuvre plus de deux réacteurs. Dans les différents modes de mise en oeuvre de l'invention, il est
25 du domaine de l'homme de l'art de régler dans les différents réacteurs les autres paramètres tels que taux de solide, température, etc...

On réalise généralement, l'attaque du phosphate conduisant au sulfate de calcium sous forme dihydratée, cependant les avantages du procédé de l'invention se retrouveraient dans des modes d'attaque différents, notamment en hémihydrate.

On met en oeuvre le procédé de l'invention dans tout réacteur homogène. On utilise de préférence le réacteur
35 selon le brevet français n° 1 125 849, équipé de moyens d'agitation adéquats.

Dans un tel réacteur, le refroidissement de la bouillie est réalisé par passage d'air ; on utilise de préférence

ce des agitateurs de surface selon le brevet français n° 2 263 811.

On traite l'air de refroidissement par toute méthode d'assainissement connue en soi.

On réalise la séparation de l'acide et du solide par tout moyen de séparation connu en soi et permettant le lavage. En continu, on introduit comme flux recyclé un liquide qui a servi au lavage du solide.

On réalise de préférence la filtration grâce à l'appareil décrit dans le brevet français n° 1 327 693 qui permet un lavage méthodique et une bonne séparation des fil-trats.

Comme résultat primordial de l'invention, on observe que les bonnes qualités conférées à la bouillie d'attaque primaire par la combinaison des paramètres, sont conservées dans la bouillie finale.

Le procédé de l'invention est donc très souple, il peut, en particulier, permettre de traiter économiquement des phosphates de diverses provenances, et à des degrés de broyage limités.

En effet, le fait d'opérer à concentration plus faible en première cuve permet d'utiliser des phosphates bruts, ou encore des phosphates dans lesquels seules les particules les plus grossières ont été rebroyées.

Par rapport aux procédés connus, le procédé de l'invention permet, à capacité de filtration élevée, en mettant en oeuvre des moyens de filtration non augmentés, la production d'un acide plus concentré en P_2O_5 , et/ou un rendement accru, et ceci au prix d'une modification limitée de l'installation.

D'autres avantages apparaîtront à la lumière des exemples ci-après donnés à titre d'illustration et non de limitation du procédé de l'invention.

35

EXEMPLE 1

On utilise le fait que la cristallisation est très fortement influencée par la concentration en P_2O_5 du milieu

d'attaque. On met en oeuvre un appareil qui comporte deux réacteurs agités en série et un filtre plan horizontal rotatif sous vide tel que celui du brevet français

5 n° 1 327 693.

On introduit dans le premier réacteur 70% du total d'un phosphate commercial moyen, à 29-31% de P_2O_5 , de finesse 600 microns et qui permettrait dans un procédé connu, de produire un acide à 29% environ de P_2O_5 , avec 70% de l'acide sulfurique total ; on introduit 30% des réactifs dans le deuxième, de sorte que les milieux réactionnels ont la composition :

	1er	2ème
P_2O_5 %	28	33
15 SO_4^{--} en g/l	25	25

On travaille à une température conduisant au gypse.

La bouillie issue du premier réacteur, constituée de cristaux donnant une très bonne filtration, introduit en deuxième cuve une telle quantité de germes que la qualité
20 de la filtration n'y est que très peu modifiée malgré les changements de conditions de cristallisation.

Le rendement est amélioré d'environ 1/2 point par le fait que 70% de la cristallisation s'effectue en milieu dilué en P_2O_5 .

25 On recueille un acide dont la concentration passe de 28 à 33%.

EXEMPLE 2

On met en oeuvre le même appareillage et le même phosphate que dans l'exemple 1 ; on introduit dans la première
30 cuve 70 % du total du phosphate, à une finesse de 400 microns, et 80 % de l'acide sulfurique total et dans la deuxième le complément du phosphate, soit 30 % à 600 microns, et 20 % d'acide sulfurique, de sorte que les milieux
35 réactionnels ont la composition :

	1 ^{ère}	2 ^{ème}
P_2O_5 %	28	33
SO_4^{--} en g/l	75	25

La température est celle du procédé habituel travaillant en gypse.

Par rapport à une méthode connue au gypse, la qualité de la filtration est plus que doublée, le rendement amélioré de 1 point.

Exemple 3

On met en oeuvre le même phosphate dans un appareil constitué de trois réacteurs en série et d'un filtre.

On choisit un taux élevé de SO_4^{--} dans les deux premiers réacteurs, ce qui est favorable à la réduction des pertes en P_2O_5 sous forme syncristallisée.

On utilise un phosphate à 400 microns en finesse ; on répartit les réactifs comme suit de manière à avoir les milieux réactionnels:

	1 ^{er}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
% phosphate	70	25	5
% H_2SO_4	80	20	-
20 P_2O_5 %	28	32	33
SO_4^{--} g/l	75	50	25

La capacité de filtration est plus que doublée et le rendement amélioré de 1,3 à 1,5 points par rapport à un procédé connu donnant un rendement de 97 %. Ce résultat étant obtenu sans majorer la teneur en sulfurique dans l'acide produit, celui-ci a sa concentration augmentée de 28 à 32, puis 33 % de P_2O_5 par le procédé de l'invention.

Exemple 4

On traite un phosphate américain calciné à 31-32 % de P_2O_5 , qui présente des qualités de filtration médiocres ; on le traite en a) selon le procédé de l'invention en dihydrate et en b) selon un procédé connu en dihydrate ; on peut constater que le procédé de l'invention permet, soit

- à capacité de filtration égale, de remonter la concentration en P_2O_5 d'une valeur de l'ordre de 3 points, par exemple, de la remonter de 30 à 33 %, ou encore

de 28 à 31 % de P_2O_5 , soit

- à concentration de l'acide produit égale, un accroissement de la capacité de filtration de 1,5 fois, la capacité citée obtenue dans le procédé connu.

Exemple 5

On traite un phosphate américain calciné non broyé, à 28-29 % de P_2O_5 , faiblement réactif et d'un type considéré généralement comme défavorable en ce qui concerne la filtration.

En effet, traité par un procédé classique au gypse, il permet d'obtenir, avec un rendement d'attaque de 97 %, un acide d'une concentration de l'ordre de 27 % de P_2O_5 sur un filtre de dimensions raisonnables. Toute augmentation de concentration de l'acide produit, de 1 ou 2 points exigerait d'augmenter sensiblement de 25 à 35 % la surface de filtration.

Par le procédé de l'invention dans deux cuves d'attaque en série, on produit, sans modification du filtre, un acide à 30 % de P_2O_5 avec un rendement de 97,8.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'acide phosphorique de
voie humide à partir de phosphate de calcium et d'acide
5 sulfurique en présence d'acide phosphorique dilué, en mi-
lieu réactionnel homogène, caractérisé en ce que :
on introduit dans un milieu réactionnel final une quantité
de 3 à 50 % en poids du total du phosphate de calcium à
traiter, de l'acide sulfurique en quantité au plus égale
10 à la quantité nécessaire à l'attaque du phosphate intro-
duit, des flux recyclés en quantité inférieure à la quan-
tité nécessaire au phosphate introduit et une bouillie
d'attaque primaire formée à part grâce à des réactifs de
même nature en proportions telles qu'elles correspondent
15 à un milieu réactionnel différent du milieu final, puis on
sépare dans le milieu final le sulfate de calcium de l'aci-
de phosphorique qui constitue la production.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
en ce que l'on prépare la bouillie d'attaque primaire dans
20 un milieu réactionnel homogène dans lequel on règle l'in-
troduction des réactifs de manière à ce que la concentra-
tion obtenue en P_2O_5 y soit de 1 à 8 % inférieure à la
concentration en P_2O_5 de la bouillie finale.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en
25 ce que l'on réalise dans la bouillie d'attaque primaire,
une concentration en P_2O_5 favorable à une bonne cristalli-
sation du phosphate de calcium traité, au moyen de l'in-
troduction de la majeure partie des flux recyclés.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes, caractérisé en ce que l'on règle le taux de
 SO_4^{--} en solution dans la bouillie d'attaque primaire au
moyen de l'introduction d'acide sulfurique en quantité au
moins égale à la quantité nécessaire à l'attaque du phos-
phate introduit mais inférieure à la quantité conduisant
35 au blocage de l'attaque.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le phosphate de cal-
cium traité dans la bouillie primaire a une origine et
des propriétés différentes de celui qui est traité dans

la bouillie finale.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les phosphates traités dans les divers milieux réactionnels ont des degrés de broyage différents.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une partie au moins du phosphate à traiter est du phosphate brut.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une partie au moins du phosphate à traiter est un phosphate dans lequel seules les particules les plus grossières ont été rebroyées.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on prépare la bouillie d'attaque primaire en répartissant les réactifs dans plusieurs réacteurs homogènes en série.

20 10. Procédé selon la revendication 9 précédente, caractérisé en ce que l'on répartit les réactifs de manière à ce que la concentration en P_2O_5 aille en croissant d'un réacteur au réacteur suivant de la série.

25 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on répartit les réactifs de manière à ce que le taux de SO_4^{--} en solution ne soit pas supérieur d'un réacteur au réacteur suivant de la série.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les flux recyclés proviennent du lavage du solide par l'eau de procédé.

30 13. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 précédentes, au traitement de phosphates de calcium naturels ayant des qualités médiocres.