ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1001848A3

NUMERO DE DEPOT : 8900748

Classif. Internat.: C01B

Date de délivrance : 20 Mars 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 07 Juillet 1989 à 14h15 à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION Long Road 2801 Grand Island, NEW YORK 14702-1244(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeus, 4 - 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : RECUPERATION DU P_2O_5 DES CRISTAUX D'HEMIHYDRATE FORMES LORS DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Priorité(s) 11.07.88 US USA 217186

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 20 Mars 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Récupération du P_2O_5 des cristaux d'hémihydrate formés lors de la production de l'acide phosphorique

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé perfectionné pour récupérer le P_2O_5 contenu dans les cristaux d'hémihydrate et la roche de phosphate de calcium qui n'a pas réagi qui se forment dans la production de l'acide phosphorique par le procédé à l'hémihydrate. Le procédé de l'invention dépend moins que les procédés antérieurs des variables externes et est plus efficace en termes tant de durée que de rendement de récupération.

L'acide phosphorique utilisé principalement à des fins agricoles est produit d'habitude actuellement par le procédé dit "procédé humide". Ce procédé consiste à soumettre la roche phosphatée extraite du gisement à un traitement par solubilisation avec de l'acide phosphorique et par réaction avec de l'acide sulfurique pour obtenir une solution d'acide phosphorique et du sulfate de calcium insoluble. Dans le procédé au dihydrate, l'acide phosphorique produit a une concentration en P_2O_5 d'environ 26% à environ 30% et le sulfate de calcium insoluble se présente sous la forme du dihydrate ($CaSO_4.2H_2O$). Le procédé à l'hémihydrate donne un acide phosphorique ayant une concentration en P_2O_5 d'environ 38% à environ 50% et un sulfate de calcium insoluble qui est sous la forme de l'hémihydrate ($CaSO_4.1/2H_2O$). De plus amples détails sur les deux procédés sont donnés dans les brevets EUA 4.132.760, 4.196.172 et 4.220.630.

8900748

Du fait que des concentrations en acide phosphorique d'environ 40% ou davantage, à exprimer en P_2O_5, sont habituellement nécessaires pour la production des engrais phosphatés, le procédé à l'hémihydrate offre un avantage sensible sur le procédé au dihydrate du

fait qu'il permet de produire directement de l'acide phosphorique dont la concentration tombe dans cet intervalle. Toutefois, le procédé à l'hémihydrate expose aussi à un certain nombre d'inconvénients significatifs qui apparaissent inhérents au procédé, comme la médiocre filtrabilité de la dispersion, le faible taux d'isolement du produit, la conversion du gâteau de filtration sur le filtre, l'entartrage etc. Ces limitations ont nuit dès les débuts à la mise en pratique du procédé à l'hémihydrate. Par conséquent, le procédé au dihydrate a gagné rapidement en succès dans l'industrie et est devenu le procédé traditionnel.

Au cours du temps, la montée continue du prix de l'énergie a augmenté l'intérêt de développer le procédé à l'hémihydrate qui consomme moins d'énergie. Finalement, diverses variantes industrielles du procédé à l'hémihydrate se sont fait jour après que certains des inconvénients initiaux du procédé eurent été surmontés et ont amorcé dans l'industrie des phosphates une tendance en faveur du mode opératoire passant par l'hémihydrate.

Bien que le procédé à l'hémihydrate soit généralement plus favorable que le procédé au dihydrate du point de vue économique, le procédé à l'hémihydrate n'est pas exempt de limitations propres, comme indiqué précédemment. Un inconvénient particulier du procédé à l'hémihydrate est la récupération qui peut être inférieure de 2 à 3% à celle dans le procédé au dihydrate. Cette récupération plus faible est due principalement à l'occlusion plus marquée du P_2O_5 dans le sulfate de calcium du gâteau de filtration. Ces "pertes par fixation dans le réseau" sont dues à différents facteurs tels que la substitution du phosphate dans le réseau cristallin de l'hémihydrate, l'occlusion d'acide phosphorique dans les polycristaux formés au cours du pro-

cédé à l'hémihydrate et la formation de complexes Al-F-P_2O_5 à la surface des cristaux d'hémihydrate. Les pertes par fixation dans le réseau augmentent dans les conditions qui favorisent le remplacement du sulfate par le phosphate, comme une concentration plus élevée de l'acide produit et un taux plus faible de sulfate libre dans l'acide phosphorique.

Une façon de récupérer le P_2O_5 occlus, de même que le P_2O_5 piégé dans la roche de phosphate de calcium qui n'a pas réagi, est de recristalliser les cristaux d'hémihydrate en cristaux de dihydrate. Au cours de cette recristallisation, le gâteau de filtration d'hémihydrate, qui est retiré du filtre à hémihydrate, est amené à une usine d'acide phosphorique par le dihydrate ou à un poste de recristallisation où les cristaux d'hémihydrate sont dissous et recristallisés en cristaux de dihydrate. Ceci dégage le P_2O_5 occlus des cristaux, conjointement avec les autres impuretés quelconques normalement retenues dans le gâteau de filtration. La phase liquide qui est séparée des cristaux de dihydrate pendant la filtration est de l'acide phosphorique qui a normalement une concentration de 12 à 18%, à exprimer en P_2O_5. Ce filtrat, ou acide du dihydrate, sert à laver le gâteau de filtration d'hémihydrate sur un filtre à hémihydrate. Le second filtrat résultant provenant du filtre à hémihydrate est mélangé avec l'acide produit pour constituer un courant d'acide recyclé ayant une concentration de 33 à 40%, à exprimer en P_2O_5. Cet acide recyclé est renvoyé au réacteur à hémihydrate pour dissoudre de la roche phosphatée admise.

La dispersion d'hémihydrate qui est formée dans le réacteur à hémihydrate est filtrée sur le filtre à hémihydrate pour obtenir la séparation entre le gâteau de filtration et un acide phosphorique produit,

qui a normalement une concentration de 40 à 46%, à exprimer en P_2O_5.

Théoriquement, le recours à un stade de recristallisation pour recristalliser le sulfate de calcium dihydraté devrait mener à la production d'un acide phosphorique plus concentré, à savoir un acide ayant une concentration en P_2O_5 de 44 à 50%, par comparaison avec le procédé à l'hémihydrate en un seul stade qui peut mener à une concentration en P_2O_5 quelque peu plus faible. L'acide plus concentré devrait conduire à une plus grande quantité de P_2O_5 fixé dans le réseau apparaissant pendant la cristallisation et ce supplément de P_2O_5 fixé dans le réseau devrait être récupéré au stade de recristallisation et devrait se retrouver dans l'acide finalement produit. En pratique toutefois, en raison des conditions requises pour la recristallisation, la récupération optimale est atteinte à des concentrations plus basses de l'acide, habituellement de l'intervalle de 43 à 45%, à exprimer en P_2O_5.

La conduite de la recristallisation est critique pour la récupération du P_2O_5, parce que la vitesse de recristallisation diminue rapidement lorsque la concentration de l'acide du dihydrate augmente. Par exemple, à une concentration en acide du dihydrate supérieure à environ 20%, à exprimer en P_2O_5, la vitesse de recristallisation est trop faible et conduit à une recristallisation incomplète et à un faible rendement. Ce résultat pourrait, s'il était suffisamment grave, rendre le procédé inapplicable. Au contraire, si la concentration de l'acide du dihydrate est trop faible, à savoir de 12% sinon moins, à exprimer en P_2O_5, un important recyclage de l'acide produit serait nécessaire pour satisfaire aux critères de concentration pour l'acide phosphorique produit. Ceci ferait baisser

la capacité d'ensemble du procédé et rendrait l'opération moins efficace et plus onéreuse.

Cette interdépendance entre les sections de l'hémihydrate et du dihydrate dans le procédé constitue un inconvénient grave qui nécessite entre les opérations sur l'hémihydrate et le dihydrate une synchronisation qui n'est pas toujours possible. Un réalignement des deux opérations pour la synchronisation nécessite un temps d'arrêt supplémentaire qui a un effet défavorable sur l'efficacité opératoire du procédé dans son ensemble, la récupération réelle, et l'économie générale du procédé. De surcroît, un processus de recristallisation tel qu'il est esquissé ci-dessus nécessite plusieurs heures pour la conversion complète des cristaux d'hémihydrate en cristaux de dihydrate, ce qui constitue un inconvénient marquant de tout procédé industriel.

APERCU DE L'INVENTION

Conformément à la présente invention, un procédé pour récupérer le P_2O_5 des cristaux d'hémihydrate formés pendant la production de l'acide phosphorique par le procédé à l'hémihydrate comprend la conversion des cristaux d'hémihydrate en cristaux de dihydrate par recristallisation dans un cristallisoir où la concentration en acide phosphorique se situe dans l'intervalle d'environ 0,1 à environ 10%, à exprimer en P_2O_5, et la concentration en sulfate libre se situe dans l'intervalle d'environ 0,1 à 10%. La concentration en sulfate libre dans le cristallisoir à dihydrate est entretenue par un apport d'acide sulfurique au cristallisoir. La concentration en acide phosphorique est établie en apportant, comme liqueur de lavage pour le gâteau dans le filtre à dihydrate, suffisamment d'eau pour compenser les besoins d'hydratation des cristaux d'hémihydrate, l'eau perdue par

entraînement dans le gâteau de dihydrate filtré, l'eau qui pourrait s'être perdue par évaporation dans le cristallisoir à dihydrate et l'eau nécessaire pour produire la liqueur de lavage (acide du dihydrate) du gâteau qui est requise pour le filtre à hémihydrate. Il en résulte une baisse de la concentration de l'acide phosphorique dans le cristallisoir. Le cristallisoir fonctionne à faible concentration en P_2O_5 et forte concentration en sulfate, ce qui réduit le temps d'hydratation et constitue un avantage majeur du procédé de l'invention.

D'autres avantages de la présente invention sont notamment un temps de conversion sensiblement plus court pour la transformation des cristaux d'hémihydrate en cristaux de dihydrate qui dure moins d'une heure et fréquemment moins de 30 minutes, la facilité de maîtriser les taux d'impureté dans l'acide finalement produit, l'exploitation sensiblement indépendante de la section hémihydrate et de la section dihydrate dans le procédé complet, l'augmentation de la récupération du produit et la plus grande souplesse de travail. L'invention permet une exploitation du procédé en marche continue, même si l'un ou l'autre des filtres à hémihydrate et à dihydrate sont arrêtés pour raison d'entretien.

BREVE DESCRIPTION DU DESSIN

La figure est un tableau synoptique d'une forme de réalisation préférée de l'invention illustrant la cristallisation du gâteau de filtration d'hémihydrate, puis sa dissolution et sa recristallisation en un gâteau de filtration de dihydrate en présence d'acide sulfurique. La figure illustre aussi le lavage du gâteau de filtration de dihydrate avec de l'eau et le recyclage de l'acide du dihydrate au dissolveur de cristaux d'hémihydrate.

DESCRIPTION DES FORMES DE REALISATION PREFEREES

Le procédé à l'hémihydrate est un procédé industriel bien connu pour produire directement de l'acide phosphorique ayant une concentration de l'intervalle d'environ 38 à environ 50%, à exprimer en P_2O_5. Cette concentration est quelque peu supérieure à celle de l'acide produit par le procédé au dihydrate. Un procédé à l'hémihydrate du type appartenant à l'état connu de la technique qui convient aux fins de la présente invention est décrit dans les brevets EUA 4.132.760, 4.196.172 et 4.220.630. Dans ces procédés, la dispersion d'hémihydrate produite dans les réacteurs à hémihydrate est filtrée et le gâteau de filtration d'hémihydrate est dissous dans un dissolveur ou "redisperseur" de gâteau de filtration d'hémihydrate. L'opération de dissolution ou redispersion se fait par mise en contact du gâteau de filtration d'hémihydrate avec l'acide du dihydrate qui est le second filtrat (ou acide recyclé) provenant du lavage du gâteau de filtration de dihydrate. Ce gâteau de filtration d'hémihydrate dissous ou "redispersé" est ensuite amené à un cristallisoir à dihydrate où la concentration en acide phosphorique se situe dans l'intervalle de 0,1 à 10%, à exprimer en P_2O_5. Cette faible concentration en acide phosphorique dans le cristallisoir à dihydrate résulte du fait que de l'eau est utilisée pour laver le gâteau de filtration de dihydrate, conduisant ainsi à un acide du dihydrate sensiblement dilué, et est une importante particularité de la présente invention. Dans un milieu acide dilué et en présence de concentrations en sulfate libre de 0,1% à 10%, il a été observé qu'une recristallisation satisfaisante des cristaux d'hémihydrate en cristaux de dihydrate peut être accomplie relativement vite. Ceci fait contraste avec les opérations de type traditionnel

qui peuvent prendre quelques heures sinon davantage pour une conversion complète de l'hémihydrate en cristaux de dihydrate. Suivant la présente invention, cette conversion peut habituellement être accomplie en 30 minutes sinon moins. Des concentrations plus élevées en sulfate libre raccourcissent encore davantage le temps de recristallisation.

La dispersion de dihydrate provenant du cristallisoir à dihydrate est ensuite filtrée sur un filtre à dihydrate qui retient le gypse comme sous-produit. Dans le filtre à dihydrate, la dispersion sortant du cristallisoir à dihydrate subit trois lavages à contre-courant. Le premier lavage à contre-courant est fait avec de l'eau et le filtrat de ce lavage est renvoyé au filtre à dihydrate comme deuxième liqueur de lavage du gâteau de filtration. Le gâteau de filtration de dihydrate est ensuite lavé une troisième fois avec le filtrat du second lavage et le filtrat du troisième lavage est renvoyé au dissolveur à gâteau d'hémihydrate en tant qu'acide recyclé du dihydrate, où il est utilisé pour dissoudre le gâteau de filtration d'hémihydrate en vue de maîtriser la concentration des solides. La majeure partie du filtrat provenant de la dispersion alimentant le filtre à dihydrate (premier filtrat) est l'acide du dihydrate qui sert de liqueur de lavage du gâteau dans le filtre à hémihydrate. La partie restante du premier filtrat est recyclée au dissolveur à gâteau d'hémihydrate pour amener la concentration des solides dans la dispersion à une valeur optimale pour les besoins de la cristallisation.

Comme le montre le dessin, de la roche phosphatée (1), de l'acide sulfurique (2) et de l'acide recyclé (3) provenant du filtre à hémihydrate (16) sont introduits dans le réacteur à hémihydrate (5) où la roche phosphatée est dissoute et une dispersion d'hé-

mihydrate (4) est produite. La dispersion d'hémihydrate est filtrée dans le filtre à hémihydrate (16). Dans le filtre à hémihydrate, la dispersion d'hémihydrate est lavée à contre-courant avec de la liqueur de gâteau de filtration d'hémihydrate (10) qui est produite dans le filtre à dihydrate (22). Le filtrat sortant du filtre à hémihydrate est de l'acide phosphorique produit (6) qui est transféré à un réservoir à produit (7). L'acide phosphorique produit a typiquement une concentration de 42% à 45%, à exprimer en P_2O_5. Le filtrat du lavage du gâteau de filtration d'hémihydrate est utilisé pour laver le gâteau de filtration d'hémihydrate à contre-courant, typiquement au cours d'au moins trois cycles ou phases de lavage, et est ensuite renvoyé au réacteur à hémihydrate (5) comme acide recyclé (3). Cet acide recyclé est utilisé dans le réacteur à hémihydrate pour dissoudre la roche phosphatée. En réalité, l'acide produit (6) est le premier filtrat et l'acide recyclé (3) est le deuxième filtrat du filtre à hémihydrate. Cette partie du procédé constitue la partie hémihydrate principale où de l'acide phosphorique concentré destiné à l'expédition et à la vente est produit.

Le gâteau de filtration d'hémihydrate (18) est transféré à un dissolveur à gâteau de filtration d'hémihydrate (19) où il est mélangé avec de l'acide du dihydrate recyclé (11) provenant du filtre à dihydrate (22). Le gâteau de filtration d'hémihydrate dissous (20) est ensuite transféré au cristallisoir à dihydrate (21) dans lequel de l'acide sulfurique (8) est introduit en quantité suffisante pour établir une concentration en sulfate libre de 0,1 à 10% dans le cristallisoir. L'acide sulfurique est utilisé dans le procédé pour accélerer la conversion des cristaux d'hémihydrate en cristaux de dihydrate. Les concen-

trations en sulfate libre inférieures à environ 0,1% dans le cristallisoir ne sont pas notablement efficaces pour accélérer cette conversion, tandis que les concentrations en sulfate libre supérieures à environ 10% n'offrent aucun avantage supplémentaire et peuvent même être nuisibles pour le procédé. L'acide sulfurique est recyclé avec l'acide récupéré (10) au filtre à hémihydrate comme liqueur de lavage du gâteau de filtration d'hémihydrate et est enfin recyclé à l'atelier à hémihydrate comme acide recyclé (3), offrant ainsi l'avantage supplémentaire de réduire les apports nécessaires d'acide sulfurique dans le réacteur à hémihydrate.

La quantité d'acide du dihydrate recyclé (11) qui est amenée au dissolveur à gâteau de filtration d'hémihydrate (19) est ajustée, suivant les besoins, pour la recristallisation de l'hémihydrate en cristaux de dihydrate et pour le maintien de la dispersion à une densité tombant dans l'intervalle de 30 à 45% de solides dans le cristallisoir à dihydrate. Le cristallisoir à dihydrate (21) est de préférence un cristallisoir du type à croissance qui favorise la formation de cristaux de dihydrate ayant une bonne filtrabilité. De tels cristallisoirs du type à croissance sont bien connus dans l'industrie et un exemple typique d'un cristallisoir de ce genre qui est utilisé pour former des cristaux grossiers d'hémihydrate est décrit dans le brevet EUA 4.220.630.

La dispersion de dihydrate (9) sortant du cristallisoir à dihydrate est amenée au filtre à dihydrate (22) où le dihydrate à l'état solide est séparé de l'acide. A cet endroit, le gâteau de filtration de dihydrate subit de préférence au moins trois lavages à contre-courant. Le premier filtrat, à savoir le filtrat de la dispersion d'alimentation, est l'acide

récupéré (15). L'acide récupéré (15), qui a une teneur en P_2O_5 d'environ 0,1 à 10%, est recyclé à l'atelier à hémihydrate comme liqueur de lavage du gâteau de filtration d'hémihydrate (10). Une fraction de cet acide récupéré (15) peut être recyclée, si la chose est souhaitée, au dissolveur à gâteau de filtration d'hémihydrate (19) comme acide du dihydrate recyclé en passant par une dérivation (12) aux fins d'imposer la concentration en solides. Le deuxième filtrat du filtre à dihydrate (22) est l'acide du dihydrate recyclé (11) qui est utilisé pour dissoudre le gâteau de filtration d'hémihydrate dans le dissolveur à gâteau de filtration d'hémihydrate (19). Ce deuxième filtrat (11) est le résultat d'au moins deux lavages à contre-courant avec de l'acide sur le filtre à dihydrate (22) et il contient environ 0,1% à environ 8% de P_2O_5. Le premier lavage se fait avec de l'eau et le filtrat est recyclé au filtre comme deuxième liqueur de lavage et est recyclé une fois de plus comme troisième liqueur de lavage ou acide recyclé (11).

Le gâteau de filtration de dihydrate, qui est du gypse presque pur, peut être utilisé directement, ou après une épuration supplémentaire, comme additif pour les ciments, ou pour des travaux de construction et ainsi de suite.

La liqueur de lavage du gâteau de filtration de dihydrate utilisée dans le filtre à dihydrate est de l'eau (14). La quantité d'eau utilisée à cet effet doit être suffisante pour apporter assez d'eau pour l'hydratation du gâteau de filtration d'hémihydrate, pour remplacer l'eau qui peut s'être perdue par entraînement dans le gâteau de filtration de dihydrate et pour former un volume suffisant d'acide récupéré (10) pour satisfaire aux besoins du lavage du gâteau de filtration d'hémihydrate sur le filtre à hémihydrate.

Suivant une variante opératoire, le gâteau de filtration d'hémihydrate (18) sortant du filtre à hémihydrate (16) contourne au moins pour partie la section recristallisation du procédé décrite immédiatement ci-dessus et est évacué directement dans l'étang à hémihydrate par la conduite (17). Ceci permet une diminution de la concentration en impuretés dans l'acide produit (6) au prix d'une baisse de la récupération d'ensemble. Si tout le gâteau de filtration d'hémihydrate est évacué dans l'étang à hémihydrate, l'eau (14) est détournée par la conduite 23 et utilisée pour remplacer la liqueur de lavage du gâteau de filtration d'hémihydrate provenant de la conduite 10. Avec ce mode opératoire, le procédé devient l'équivalent d'un procédé à l'hémihydrate à stade unique, c'est-à-dire sans recristallisation des cristaux d'hémihydrate.

L'un des avantages de la présente invention est une réduction sensible du temps de conversion de l'hémihydrate en cristaux de dihydrate dans le cristallisoir à dihydrate, en l'occurrence normalement en moins de 1 heure. Les temps de conversion peuvent être réduits encore davantage par accroissement de la concentration en sulfate libre dans le cristallisoir à dihydrate.

Un autre avantage du procédé proposé est que la concentration des impuretés dans l'acide produit peut être régie par la quantité de gâteau de filtration d'hémihydrate subissant la recristallisation. Cette quantité peut être ajustée pour satisfaire aux critères de qualité pour l'acide produit.

D'autres avantages du procédé de l'invention sont que le stade de recristallisation du procédé ne doit pas être synchronisé avec le fonctionnement de l'atelier à hémihydrate et peut être exécuté sans in-

fluencer le fonctionnement de l'atelier à hémihydrate. En fait, le procédé de la présente invention augmente le rendement en produit de la valeur d'environ 93 à 94% que donne un procédé à l'hémihydrate en un seul stade jusqu'à 97 à 99%, tout en donnant un acide produit de la même concentration, à savoir de 40% à 46%, à exprimer en P_2O_5.

D'autres avantages du procédé de l'invention sont la plus faible dimension de l'appareillage requis pour le stade de recristallisation, le facteur de fonctionnement plus élevé, la plus grande simplicité du travail, la diminution des pertes mécaniques et la possibilité de travailler avec ou sans recristallisation.

Le procédé de l'invention se prête particulièrement bien aussi à une exploitation sans eau provenant d'un étang de refroidissement lorsque le gâteau de filtration d'hémihydrate est évacué à l'état sec. L'acide récupéré au filtre à dihydrate remplace l'eau de l'étang comme liqueur de lavage du gâteau de filtration d'hémihydrate et le P_2O_5 est récupéré et recyclé dans le système.

Les exemples ci-après illustrent plusieurs formes de réalisation et avantages de la présente invention sans limiter cette dernière.

EXEMPLE 1

On mélange un échantillon de 50 g de germes cristallins de $CaSO_4.2H_2O$, 75 g de solides d'hémihydrate et 375 g d'eau dans un bécher ordinaire de 600 ml en Pyrex. L'hémihydrate provient d'une usine produisant de l'acide phosphorique par le procédé à l'hémihydrate. On introduit le mélange dans le récipient et on l'agite avec un agitateur à 2 pales d'un diamètre de 51 mm (2 pouces) et d'une largeur de 19 mm (0,75 pouce). On ajuste la température à 49°C (120°F). La densité de la

dispersion mesurée après l'hydratation est de 27% de solides.

On prélève à 20 minutes, 40 minutes, 80 minutes et 120 minutes depuis le début de l'expérience des échantillons de solides et de filtrat de la dispersion pour la détermination analytique. On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique au mélange pour maintenir un excès de sulfate libre après la conversion. Les résultats de l'expérience sont donnés au tableau 1.

TABLEAU 1

	Temps d'hydratation (min.)				
	0	20	40	80	120
Solides					
P_2O_5 lié au réseau	1,01	0,36	0,30	0,24	0,23
P_2O_5 de la roche inchangée	0,33	0,14	0,16	0,16	0,17
Al_2O_3	0,47	0,22	0,22	0,22	0,28
Eau de l'hydrate	6,37	14,10	15,14	16,38	16,86
Densité de la dispersion (solides %)					27
Liqueur d'hydratation					
SO_4		0,20			
P_2O_5		0,12			
Al_2O_3		0,01			
% P_2O_5 récupéré	0	62,7	65,7	70	70

8900748

EXEMPLE 2

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en utilisant 320 g d'eau et 130 g de solides d'hémihydrate. On maintient le poids total du mélange à 500 g. Les résultats de cette expérience sont donnés ci-après au tableau 2.

TABLEAU 2

	Temps d'hydratation (min.)				
	0	20	40	80	120
Solides					
P_2O_5 lié au réseau	1,01	0,31	0,32	0,28	0,24
P_2O_5 de la roche inchangée	0,33	0,05	0,06	0,08	0,07
Al_2O_3	0,47	0,05	0,07	0,08	0,07
Eau de l'hydrate	6,37	19,28	18,37	18,70	19,70
Densité de la dispersion (solides %)					38
Liqueur d'hydratation					
SO_4					0,63
P_2O_5					0,19
Al_2O_3					0,04
% P_2O_5 récupéré	0	73,1	72	73,2	76,9

8900748

8900748

EXEMPLE 3

On répète à nouveau le mode opératoire de l'exemple 1, mais en utilisant 300 g d'eau et 150 g de solides d'hémihydrate. On maintient le poids total du mélange à 500 g. Les résultats de cette expérience sont donnés ci-après au tableau 3.

TABLEAU 3

	Temps d'hydratation (min.)				
	0	20	40	80	120
Solides					
P_2O_5 lié au réseau	1,01	0,16	0,15	0,14	0,13
P_2O_5 de la roche inchangée	0,22	0,08	0,08	0,07	0,06
Al_2O_3	0,47	0,07	0,07	0,06	0,07
Eau de l'hydrate	6,37	18,92	17,88	19,01	18,74
Densité de la dispersion (solides %)					44
Liqueur d'hydratation					
SO_4					1,04
P_2O_5					0,19
Al_2O_3					0,04
% P_2O_5 récupéré	0	82,1	82,9	84,4	85,9

8900748

Les résultats des exemples 1 à 3 prouvent que la vitesse et le degré de la conversion des cristaux d'hémihydrate en cristaux de dihydrate augmentent avec les concentrations en sulfate libre dans le recristallisoir dans l'intervalle des concentrations en sulfate de 0,2% à 1,5%.

EXEMPLE 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en prenant un échantillon différent de solides d'hémihydrate. Les résultats de cette expérience sont donnés ci-après au tableau 4.

TABLEAU 4

	Temps d'hydratation (min.)				
	0	20	40	80	120
Solides					
P_2O_5 lié au réseau	0,88	0,13	0,10	0,11	0,11
P_2O_5 de la roche inchangée	0,30	0,05	0,03	0,04	0,05
Al_2O_3	0,40	0,03	0,03	0,03	0,03
Eau de l'hydrate	6,35	19,34	19,91	19,33	19,36
Densité de la dispersion (solides %)					
Liqueur d'hydratation					
SO_4					1,47
P_2O_5					0,13
Al_2O_3					0,04
% P_2O_5 récupéré	0	84,8	89	87,3	87

8900748

EXEMPLE 5

Dans une usine produisant de l'acide phosphorique par le procédé à l'hémihydrate, on acquiert un échantillon du gâteau de filtration d'hémihydrate après le quatrième lavage et avant l'évacuation. On remplace immédiatement l'eau piégée dans le gâteau de filtration par du méthanol, puis on filtre le gâteau de filtration et on le sèche à 49°C (120°F). Par pesée, on introduit des aliquotes du gâteau de filtration dans des flacons en matière plastique en vue des essais.

On acquiert un important échantillon d'eau de l'étang à acide phosphorique et on élève sa teneur en sulfate jusque dans l'intervalle de 5% à 6% par addition d'acide sulfurique. Après avoir laissé sédimenter les solides contenus dans l'eau de l'étang, on introduit par pesée la liqueur limpide dans des flacons en matière plastique et on la conserve en vue des essais. Avant de commencer les essais, on préchauffe l'hémihydrate et l'eau à 49°C (120°F) de façon à pouvoir les mélanger sans induire d'importantes fluctuations de température.

On commence les essais en introduisant les contenus de deux flacons d'hémihydrate et de deux flacons d'eau acidifiée de l'étang dans un becher muni d'un agitateur. On agite cette dispersion de façon ininterrompue et on la maintient à environ 49°C (120°F) pendant tout l'essai. Pendant 6,5 heures, on prélève de demi-heure en demi-heure à peu près la moitié du contenu du becher et on introduit dans celui-ci un flacon d'hémihydrate et un flacon d'eau acidifiée de l'étang pour compenser l'échantillon qui a été prélevé. On filtre les échantillons ainsi prélevés et on conserve le filtrat en vue de l'analyse. On lave le gâteau de filtration au méthanol, on le sèche et on le pèse, puis on en recueille une fraction pour l'analyse. Ceci

permet d'établir le bilan massique des composants pour chaque incrément d'une demi-heure, de même que pour toute la durée de l'essai.

La composition de l'hémihydrate solide d'origine et celle de l'eau acidifiée de l'étang, de même que la composition des solides et des liqueurs collectés à différents temps d'hydratation sont détaillées au tableau 5 ci-après.

TABLEAU 5

Temps min.	Solides										Phase liquide							
	P_2O_5*	P_2O_5**	CaO	SO_4	F	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	H_2O***	P_2O_5	CaO	SO_4	F	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
0	0,52	0,67	33,50	57,50	0,87	0,05	0,28	0,06	4,73	4,91	2,47	0,10	4,81	1,02	0,04	0,09	0,04	0,73
30	0,26	0,34	30,96	57,39	0,48	0,06	0,11	0,03	4,34	14,91	3,2	0,10	4,96	1,33	0,06	0,21	0,05	0,96
60	0,23	0,35	30,85	56,49	0,40	0,05	0,08	0,03	4,98	14,41	3,0	0,10	5,15	1,31	0,07	0,21	0,05	0,92
90	0,29	0,28	31,29	55,95	0,37	0,02	0,10	0,04	4,89	15,10	2,91	0,10	5,20	1,32	0,06	0,22	0,05	1,00
120	0,22	0,39	31,25	57,58	0,37	0,05	0,08	0,03	4,47	14,89	2,92	0,10	5,01	1,33	0,07	0,22	0,06	0,96
150	0,26	0,43	30,78	39,96	0,43	0,01	0,12	0,03	3,75	15,58	2,96	0,10	5,01	1,36	0,07	0,22	0,06	0,99
180	0,24	0,44	30,49	42,89	0,41	0,01	0,12	0,03	4,19	16,21	2,92	0,10	5,26	1,37	0,06	0,22	0,06	0,93
210	0,25	0,36	31,15	50,44	0,35	0,01	0,11	0,03	3,72	14,49	2,90	0,10	5,01	1,37	0,07	0,22	0,06	0,99
240	0,24	0,35	31,04	--	0,41	0,01	0,12	0,04	3,92	14,68	2,93	0,10	4,92	1,30	0,06	0,23	0,06	0,96
390	0,28	0,31	31,33	58,37	0,48	0,01	0,10	0,03	--	14,79	2,99	0,10	5,11	1,30	0,06	0,23	0,06	0,98

* Lié au réseau

** Roche inchangée

*** Eau d'hydratation

8900748

Bien que diverses formes de réalisation particulières de l'invention aient été décrites, celle-ci est susceptible, sans sortir de son cadre, de diverses variantes et modifications qui seront évidentes pour l'homme de métier.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour récupérer le P_2O_5 des cristaux d'hémihydrate formés pendant la production de l'acide phosphorique par le procédé à l'hémihydrate, ce procédé comprenant le lavage des cristaux d'hémihydrate avec de l'acide phosphorique dans un filtre à hémihydrate (16), la mise en contact du gâteau de filtration d'hémihydrate sortant du filtre à hémihydrate avec de l'acide pour dissoudre le gâteau de filtration d'hémihydrate et la recristallisation des cristaux d'hémihydrate dans un cristallisoir à dihydrate (21), caractérisé en ce que dans le cristallisoir à dihydrate (21), la concentration en sulfate libre est maintenue dans l'intervalle de 0,1% à 10% et la concentration en acide phosphorique est maintenue dans l'intervalle de 0,1% à 10%, à exprimer en P_2O_5.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en sulfate libre dans le cristallisoir à dihydrate (21) est maintenue par une addition d'acide sulfurique dans le cristallisoir.

3 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une dispersion de cristaux de dihydrate est produite dans le cristallisoir à dihydrate (21).

4 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la dispersion de cristaux de dihydrate est lavée avec de l'eau dans un filtre à dihydrate (22) pour produire un premier filtrat.

5 - Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'au moins une partie du premier filtrat provenant du filtre à dihydrate (22) est renvoyée au procédé à l'hémihydrate pour laver le gâteau de filtration d'hémihydrate.

6 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le gâteau de filtration de dihydrate provenant du filtre à dihydrate (22) est lavé à contre-courant avec le filtrat du lavage à l'eau pour produire un deuxième filtrat.

7 - Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le deuxième filtrat est utilisé pour dissoudre le gâteau de filtration d'hémihydrate dans le dissolveur à gâteau de filtration d'hémihydrate (19).

8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce qu'une partie du premier filtrat provenant du filtre à dihydrate (22) est prélevée pour être ajoutée comme supplément au deuxième filtrat.

9 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que du gypse est formé comme sous-produit solide dans le filtre à dihydrate (22).

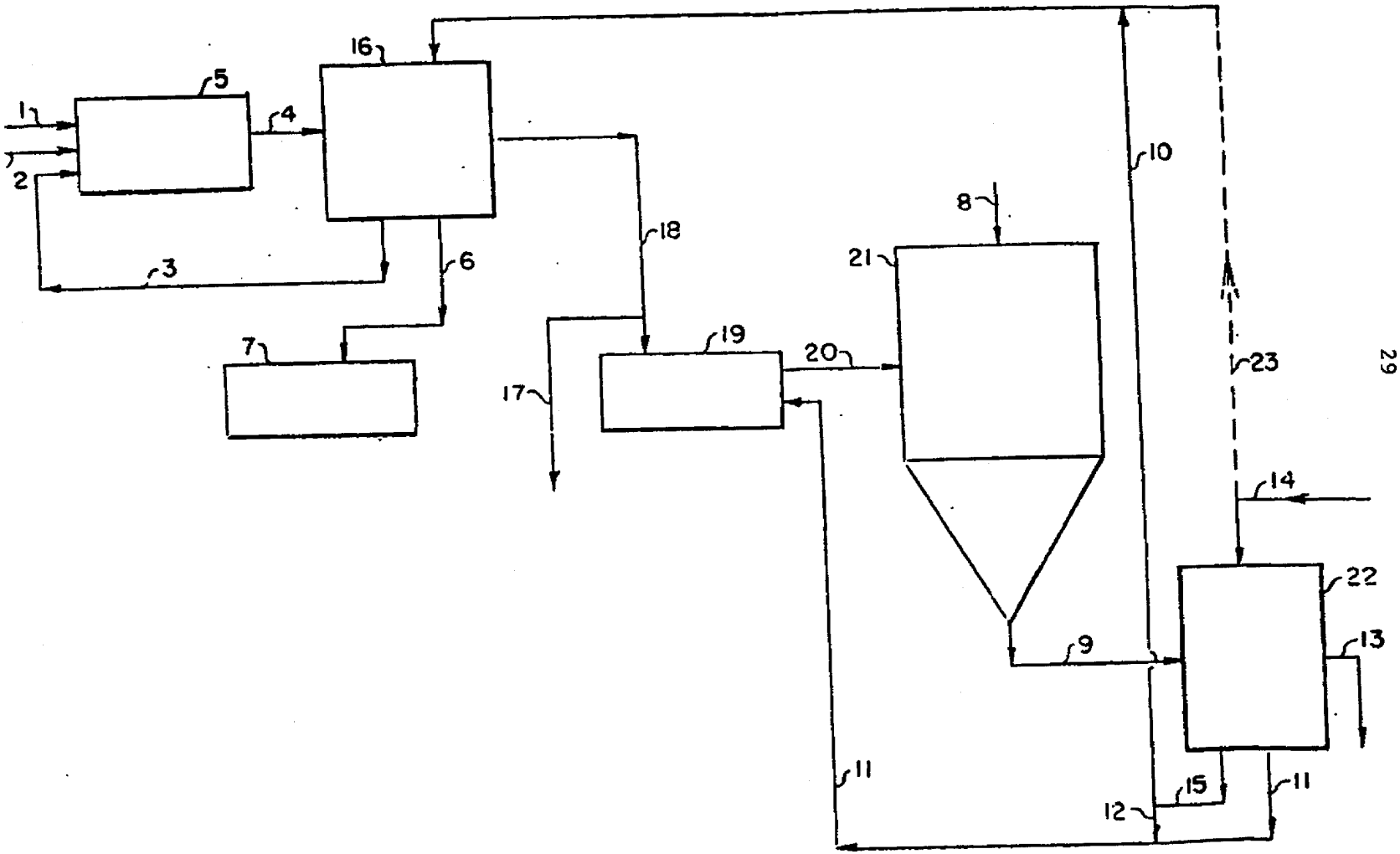
10 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un acide produit ayant une concentration d'environ 40% à 46%, à exprimer en P_2O_5, est formé dans le filtre à hémihydrate (16).

11 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une partie du gâteau de filtration d'hémihydrate formé dans le filtre à hémihydrate (16) est amenée en dérivation à un étang de refroidissement.

12 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une partie du gâteau de filtration d'hémihydrate provenant du filtre à hémihydrate (16) est rejetée.

13 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le temps de conversion des cristaux d'hémihydrate en cris-

taux de dihydrate est de 1 heure sinon moins.



8900748

Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BE 8900748
BO 1746

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 023 397 (FISONG LTD) * Revendications 8,11; exemple 2 *	1,13	C 01 B 25/229
A	DE-A-1 933 692 (FISONS LTD) * Revendications 1,2,6-8; figure; page 6, alinéa 3 - page 7, alinéa 1 *	1-5,9, 10	
A	FR-A-1 534 672 (R. CHELMINSKI et al.)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 01 B 25/00

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
28-11-1989	BREBION J.CH.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0445)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8900748
BO 1746

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06/12/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR-A- 2023397	21-08-70	BE-A-	741379	06-05-70
		GB-A-	1278247	21-06-72
		NL-A-	6916679	20-05-70
DE-A- 1933692	15-01-70	AT-A-	301486	15-08-72
		BE-A-	735078	24-12-69
		FR-A-	2012292	20-03-70
		GB-A-	1250191	20-10-71
		NL-A-	6910092	06-01-70
FR-A- 1534672		BE-A-	660643	06-09-65
		DE-A-	1542643	02-04-70
		NL-A-	6502816	07-09-65