

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 510 550

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 14918**

(54) Nouveaux engrais composés granulés à propriétés améliorées, et procédé pour les obtenir.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 05 G 1/06; B 01 J 2/04.

(22) Date de dépôt..... 31 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 4-2-1983.

(71) Déposant : Société dite : GENERALE DES ENGRAIS SA. — FR.

(72) Invention de : Philippe Moraillon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Henri Martin, Rhône Poulenc Industries, Service Brevets Chimie et Polymères,
B.P. 753, 75360 Paris Cedex 08.

NOUVEAUX ENGRAIS COMPOSÉS GRANULES A
PROPRIÉTÉS AMÉLIORÉES, ET PROCÉDÉ POUR LES OBTENIR

La présente invention a trait à des engrais composés granulés de caractéristiques physiques améliorées, et à un procédé pour les obtenir. Elle concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

On sait qu'en matière d'engrais, le nitrate d'ammonium et l'urée sont des sels très utilisés. Malheureusement, ils présentent l'inconvénient d'être hygroscopiques.

Les engrais composés NP et NPK contenant l'un ou l'autre de ces sels sont généralement encore plus hygroscopiques. Ainsi, par exemple, à la température de 30°C, l'humidité relative critique du nitrate d'ammonium, c'est-à-dire l'humidité de l'atmosphère au dessus de laquelle ce sel absorbe des quantités importantes d'eau, est de 59,4 % pour le nitrate d'ammonium, elle est de 75 % pour l'urée, tandis qu'elle est seulement de 45 à 50 % pour les engrais de formule 17.17.17 ou 18.22.12, les trois chiffres représentant les pourcentages en poids de N, P₂O₅ et K₂O.

L'hygroscopicité des ces composés nuit à leur conservation en vrac. En atmosphère humide, la surface des tas absorbe l'eau, et l'engrais prend une consistance boueuse, alors qu'en dessous, l'humidification partielle des grains diminue leur résistance mécanique jusqu'à les faire tomber en poussière. Plus loin à l'intérieur des tas, la pénétration d'une quantité même faible d'humidité provoque la reprise en masse des grains.

Pour éviter ces inconvénients, dans le brevet britannique 944 135, on a proposé de préparer d'abord du nitrate d'ammonium sous forme de petites granules, puis d'imprégnier ces granules avec de l'acide phosphorique et de neutraliser cet acide par l'ammoniac, pour obtenir un engrais binaire NP de formule 30.10.0 ou 40.10.0. Même en admettant que cette façon d'enfermer chaque granule de nitrate d'ammonium à l'intérieur d'une capsule de phosphate mono-ammonique peu hygroscopique améliore les caractéristiques physiques de l'engrais, l'étape préliminaire indispensable de granulation du nitrate augmenterait le coût de la production, et le procédé ne pourrait s'appliquer qu'aux engrais binaires de rapport N/P élevé, à l'exclusion des engrais NPK.

Le même principe se retrouve dans le brevet américain 3 348 938 (colonne 2, lignes 40-44 et colonne 3, lignes 48-64) qui propose d'imprégnier les granulés avec une couche de phosphate d'ammonium qui est moins susceptible de motter que le nitrate d'ammonium, afin d'améliorer les propriétés anti-mottantes des granulés.

Dans ces procédés, l'idée directrice consiste apparemment à enrober un noyau d'engrais hygroscopique par un constituant moins hygroscopique, à savoir le phosphate d'ammonium. Rappelons que l'humidité relative critique du phosphate monoammonique est de 91,6 %, celle du phosphate diammonique de 82,8 %, celle du mélange de ces deux sels de 78 % environ.

L'expérience n'a malheureusement pas confirmé cet espoir ; l'on a constaté que les engrains NPK ainsi préparés étaient pratiquement aussi hygroscopiques que ceux obtenus en introduisant tous les constituants dans le granulateur. L'explication en est probablement que le phosphate d'ammonium cristallise en surface des grains sous une forme très poreuse.

Or on a observé que, de manière inattendue, on obtenait de meilleures caractéristiques et des engrais composés granulés contenant de l'azote, du phosphore et éventuellement du potassium, de meilleure conservation, résistant mieux à l'humidité, si les grains comprenaient un noyau central contenant les constituants les moins hygroscopiques par exemple phosphate d'ammonium et chlorure de potassium, ledit noyau étant imprégné et enrobé par le constituant le plus hygroscopique, à savoir nitrate d'ammonium ou urée, notamment dans une proportion de 10 à 70 % en masse.

Le produit, selon l'invention, peut notamment être obtenu par un procédé en deux étapes qui consiste à introduire en continu, dans une première zone 1 des matières fertilisantes sous forme solide, au moins une matière fertilisante sous forme liquide, éventuellement un fluide ammoniacal, à les mélanger et à former des agrégats de faible teneur en eau, à les transférer en continu dans une seconde zone 2, à les faire tomber en pluie à travers un courant de gaz chauds et à pulvériser sur eux une seconde substance fertilisante sous forme liquide, ledit procédé étant caractérisé par le fait que la matière fertilisante pulvérisée dans la zone 2, est une solution concentrée de nitrate d'ammonium ou d'urée, de sorte à imprégner et revêtir les

agrégats formés dans la zone 1 par ladite matière pulvérisée, et en même temps à sécher le produit résultant.

Les produits obtenus à la sortie de la zone (2) sont tamisés pour obtenir les grains de calibre désirés et la fraction de produit de taille inférieure à la taille désirée est recyclée à l'entrée de la zone 1, ainsi que la fraction trop grosse après broyage.

La zone 1, dont la fonction essentielle est de mélanger et d'agglomérer les matières sous forme d'agrégats plus ou moins réguliers, est constituée par un appareil couramment appelé "granulateur" : c'est de préférence un tambour rotatif d'axe faiblement incliné, ce peut être aussi un malaxeur à deux arbres, un plateau rotatif incliné, etc... Lorsque le granulateur est équipé d'un dispositif pour injecter de l'ammoniac sous le lit du produit solide en mouvement, il est couramment appelé ammoniateur-granulateur.

La zone 2, dont la fonction essentielle est d'imprégnier et d'enrober les agrégats provenant de la zone 1 au moyen de nitrate d'ammonium ou d'urée, et de sécher les grains réguliers ainsi obtenus, est un tambour séchoir rotatif de type courant, équipé intérieurement d'ailettes pour relever le produit et le faire tomber en pluie.

Le ou les pulvérisateurs de nitrate d'ammonium sont placés à l'intérieur du séchoir, par exemple près de l'une des extrémités, l'axe du ou des jets est de préférence sensiblement parallèle à l'axe du séchoir, bien qu'il soit possible également de pulvériser la solution concentrée sur le lit du produit au fond du séchoir.

Les matières premières solides introduites dans le granulateur sont fonction de la formule fabriquée. On utilise couramment les superphosphates simple ou triple, le chlorure ou le sulfate de potassium, éventuellement une charge diluante, telle que sable, gypse, dolomie. On peut aussi introduire du sulfate d'ammonium et du phosphate mono- ou di-ammonique sous forme solide.

La matière fertilisante liquide introduite dans le granulateur est généralement une bouillie concentrée de phosphate et/ou sulfate d'ammonium, obtenue en neutralisant par l'ammoniac de l'acide phosphorique et/ou de l'acide sulfurique. Il est particulièrement avantageux à cet effet d'utiliser un réacteur tubulaire alimenté sous pression en acide et ammoniac, et de décharger directement dans le

granulateur le jet de mélange réactionnel, constitué de vapeur d'eau et de bouillie pulvérisée. Pour obtenir un engrais à base de phosphate diammonique, on règle les débits d'acide phosphorique et d'ammoniac dans le réacteur tubulaire de façon à obtenir un rapport moléculaire $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ égal à 1,3-1,4 à la sortie de cet appareil, et on injecte un complément d'ammoniac dans le granulateur sous le lit de particules solides en rotation, de façon à obtenir le rapport moléculaire désiré dans le produit fini, par exemple 1,6-1,8.

Une installation de granulation est généralement équipée d'un système de lavage des gaz, pour arrêter les poussières qui échappent aux cyclones, et pour récupérer l'ammoniac dégagé du granulateur et du séchoir, au moyen d'une partie des acides utilisés. La solution ou suspension aqueuse produite dans le système de lavage des gaz, à une concentration aussi élevée que possible, est recyclée soit directement dans le granulateur, soit dans le réacteur tubulaire.

La solution de nitrate d'ammonium ou d'urée pulvérisée dans le séchoir est à une concentration de préférence supérieure à 90 % par exemple 94-96 %. On peut aussi utiliser ces sels à l'état fondu presque anhydre.

La figure jointe représente schématiquement un circuit de granulation permettant de réaliser le procédé selon l'invention. Dans le tambour ammoniateur-granulateur rotatif (1), on introduit par (8) les matières premières solides et par (9) le produit solide recyclé.

Dans le réacteur tubulaire (4) qui débouche dans le granulateur (1), on introduit en (10) l'ammoniac anhydre, à l'état liquide ou gazeux, en (11) l'acide phosphorique et/ou sulfurique et en (12) l'effluent liquide du système de lavage des gaz.

Dans le séchoir (2), on pulvérise la solution concentrée de nitrate d'ammonium ou d'urée (13) au moyen d'un pulvérisateur (5) placé près de l'entrée. On insuffle dans le séchoir de l'air chaud en (14).

Le produit sortant à l'autre extrémité du séchoir est introduit en haut d'un tamis à double pont (6). Le produit trop gros (15) est broyé dans un broyeur (7) et recyclé en (9) dans le granulateur en même temps que le produit trop fin.

Le produit de calibre commercial, généralement compris entre 2 et 3,75 mm, est évacué en (16). Il est refroidi et enrobé avant envoi au stock.

Au lieu d'introduire l'effluent liquide du système de lavage dans le réacteur tubulaire (4), on peut l'envoyer en partie ou en totalité directement dans le granulateur, par la ligne (17) représentée en pointillé.

Si la quantité de matières liquides introduite dans le granulateur est insuffisante pour obtenir la granulation préliminaire désirée, on dérive vers le granulateur une partie de la solution concentrée de nitrate d'ammonium ou d'urée, par la ligne (18) figurée en pointillé.

La répartition de la solution concentrée de nitrate d'ammonium ou d'urée entre le granulateur et le séchoir constitue un moyen très simple de régler la granulation, tout en maintenant un faible taux de recyclage, voisin de 2 fois la production par exemple. Selon que les agrégats sortant du granulateur ont tendance à devenir trop fins, ou trop gros, on augmente ou on diminue le débit de solution concentrée introduite dans le granulateur, le reste est pulvérisé dans le séchoir.

Les grains d engrais obtenus par ce procédé possèdent des qualités physiques exceptionnelles. Ils sont de forme régulière, presque sphérique, denses et très durs. Leur surface lisse permet de réduire de moitié la quantité de poudre d'enrobage et d'agent tensioactif nécessaire pour éviter la prise en masse. En atmosphère humide, ils absorbent de l'eau, mais celle-ci ne pénètre pas jusqu'au cœur du grain, qui conserve un noyau dur. Lorsque l'air devient plus sec, on retrouve des grains de qualité acceptable au lieu du produit délité habituel.

Ces caractéristiques intéressantes des grains sont attribuées au fait que les solutions concentrées et chaudes de nitrate d'ammonium ou d'urée, grâce à leur fluidité, remplissent complètement les cavités des agrégats poreux provenant du granulateur, et que l'excédent enrobe le noyau ainsi obtenu d'une couche dense et compacte qui résiste à la pénétration de l'humidité. L'examen à la loupe d'une coupe de grain montre une structure stratifiée, avec au centre de gros cristaux de KCl et à l'extérieur une couche régulière et homo-

gène fortement enrichie en nitrate ou en urée. L'absence de gros cristaux de chlorure de potassium à la périphérie explique la sphéricité des grains, et évite la création de fissures favorisant la pénétration de l'humidité au coeur du grain.

Exemple

Un engrais répondant à la formule 17.17.17 est obtenu à l'allure de 50 T/h dans une installation de granulation, en mettant en oeuvre, par tonne de produit fini :

Solution à 94 % de NH_4NO_3 et 130°C	... 355 kg
Ammoniac liquide anhydre	... 65 kg
Acide phosphorique de voie humide à 50 % de P_2O_5	... 322 kg
Superphosphate à 18 % de P2O5 soluble dans le citrate	... 54 kg
Chlorure de potassium à 60 % de KCl	... 284 kg
Produits d'enrobage	... 6 kg

Dans le granulateur on introduit à l'état solide le chlorure de potassium, le superphosphate, et environ 100 T/h de produit recyclé (fines et gros broyés), soit deux fois la production. Dans le réacteur tubulaire qui alimente le granulateur, on introduit l'acide phosphorique et 75 % environ de l'ammoniac, les 25 % restant étant injectés dans le granulateur sous le lit de produit solide.

Une partie de l'acide phosphorique, 10 % environ, transite par les laveurs de gaz dans lesquels on ajoute également de l'eau pour maintenir entre 1,35 et 1,4 la densité du liquide en recirculation. La solution revenant des laveurs est introduite dans le réacteur tubulaire en même temps que l'acide phosphorique.

La solution de nitrate d'ammonium est pulvérisée dans le séchoir à une pression de 2,5 kg/cm² au moyen d'un pulvérisateur donnant un jet étroit en cône plein, à force d'impact élevée, l'angle au sommet du cône de projection étant de 15° environ.

Le produit fini obtenu par tamisage des grains sortant du séchoir a un calibre compris entre 2,25 et 3,75 mm. La résistance à l'écrasement des grains de 3 mm de diamètre est comprise entre 8 et 10 kg. La densité apparente du produit, est de 1,03 kg/dm³. Leur surface des grains est lisse et leur forme quasi-sphérique.

La résistance à l'écrasement et la densité apparente ont été

mesurées dans les conditions exposées dans le bulletin Y 147 d'octobre 1979 de National Fertilizer Development Center, Tennessee Valley Authority - MUSCLE SHOALS, ALABAMA 35660, Crushing Strength page 9 et Bulk Density, page 11.

Exposé à une atmosphère humide, le produit s'humidifie progressivement mais chaque grain conserve un noyau dur : lorsque la quantité d'eau absorbée atteint 5 %, le grain a encore une résistance à l'écrasement de 1 kg.

A titre de comparaison, si dans la même installation on introduit la solution de nitrate d'ammonium dans le granulateur, comme c'est l'usage dans l'art antérieur, pour le même débit recyclé de 100 T/h la production horaire est seulement de 25 T/h, car la grande quantité de liquides introduite dans le granulateur nécessite un recyclage d'au moins quatre fois la production.

Les grains obtenus après séchage et tamisage sont plus ou moins réguliers, avec des protubérances qui favorisent la prise en masse et la formation de poussières. Leur résistance à l'écrasement est seulement de 3 à 5 kg, leur densité apparente en vrac est de 0,95 kg/dm³.

Après exposition en atmosphère humide, les grains ayant absorbé 5 % d'humidité n'offrent plus aucune résistance à l'écrasement.

REVENDICATIONS

1°) Engrais composés granulés contenant de l'azote, du phosphore et éventuellement du potassium, caractérisés par le fait qu'ils comprennent un noyau central contenant les constituants les moins hygroscopiques, ledit noyau étant imprégné et enrobé par le constituant le plus hygroscopique du groupe du nitrate d'ammonium et de l'urée notamment dans une proportion de 10 à 70 % en masse.

2°) Procédé pour l'obtention d'engrais selon la revendication 1, en deux étapes qui consiste à introduire en continu, dans une première zone 1 des matières fertilisantes sous forme solide, au moins une matière fertilisante sous forme liquide, éventuellement un fluide ammoniacal, à les mélanger et à former des agrégats de faible teneur en eau, à les transférer en continu dans une seconde zone 2, à les faire tomber en pluie à travers un courant de gaz chauds et à pulvériser sur eux une seconde substance fertilisante sous forme liquide, caractérisé par le fait que la matière fertilisante pulvérisée dans la zone 2 est une solution concentrée de nitrate d'ammonium ou d'urée, de sorte à en imprégner et revêtir les agrégats formés dans la zone 1, et en même temps à sécher le produit résultant.

3°) Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que les produits obtenus à la sortie de la zone (2) sont tamisés pour obtenir les grains de calibre désiré et que la fraction de produit de taille inférieure à la taille désirée est recyclée à l'entrée de la zone 1, ainsi que la fraction trop grosse, après broyage.

4°) Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que la matière fertilisante liquide introduite dans la zone 1 est obtenue en neutralisant par l'ammoniac de l'acide sulfrique et/ou phosphorique, de manière à obtenir une bouillie de sulfate d'ammonium et/ou de phosphate mono ou di-ammonique.

5°) Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 , caractérisé par le fait que les matières premières solides introduites dans la zone 1 sont du groupe des superphosphates simple ou triple, du chlorure et du sulfate de potassium, du sulfate d'ammonium et du phosphate mono et di-ammonique, et des charges diluantes.

6°) Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé par le fait que la matière liquide pulvérisée dans la zone (2) est constitué par une solution à une concentration en matière sèche supérieure à 90 % en poids et de préférence entre 94 et 96 %.

7°) Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé par le fait qu'il comprend un granulateur (1), un tambour sèchoir rotatif (2) et un pulvériseur (5) placé à l'entrée du tambour sèchoir rotatif (2).

8°) Dispositif selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il présente un réacteur tubulaire (4) qui débouche dans le granulateur (1) de manière à neutraliser dans ce réacteur les acides par l'ammoniac, et éventuellement à y introduire l'effluent liquide du système de lavage des gaz.

