

Brevet N° **85906**
 du **21 mai 1985**
 Titre délivré : **5 DEC. 1986**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

~~La société anonyme dite: "Prayon Développement, Société~~ (1)
~~anonyme", 144, rue Joseph Wauters, 4130 Engis, Belgique,~~
~~représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat-avoué à Luxembourg@~~
~~11a, boulevard Joseph II, agissant en sa qualité de mandataire,~~

dépose(nt) ce vingt et un mai 1900 quatre-vingt-cinq (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

"Procédé de préparation d'acide phosphorique et de sulfate de
calcium" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. deux planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 21 mai 1985

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

Monsieur Armand Laurent DAVISTER, Quai de la Boverie 98/091 à (5)
4000 Liège;

Monsieur Francis Arthur THIRION, 12, rue Sainte Walburge à 4000
Liège; tous deux en Belgique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) // déposée(s) en (7) //
 le // (8)

au nom de // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg _____

11a, boulevard Joseph II (10)

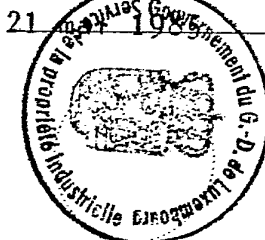
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

" Prayon Développement, Société anonyme"

pour :

"Procédé de préparation d'acide phosphorique
et de sulfate de calcium".

Inventeurs : Armand Laurent Davister
Francis Arthur Thirion

AM

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'acide phosphorique et de sulfate de calcium, suivant lequel on soumet, dans une bouillie contenant du dihydrate et/ou de l'hémihydrate de sulfate de calcium en circulation à travers une succession
5 de zones réactionnelles, du phosphate de calcium à une attaque par un mélange d'acides sulfurique et phosphorique avec séparation de sulfate de calcium et extraction d'au moins une partie de l'acide phosphorique de production.

Les buts essentiels de la présente invention
10 sont de produire un acide à haut titre en P_2O_5 par une attaque contrôlée en milieu de sulfate de calcium dihydrate ou hémihydrate α , de développer un procédé très souple permettant de maîtriser rigoureusement tous les paramètres dans des limites très étroites et de ce fait rendre ces paramètres très stables quelque soit la nature des phosphates à traiter,
15 qu'ils soient secs ou humides, et d'orienter la cristallisation du sulfate de calcium de production selon l'utilisation envisagée de ce dernier, tout en réduisant au minimum les investissements et les coûts énergétiques.

Ainsi, le procédé suivant l'invention vise plus particulièrement l'utilisation directe de phosphate humide sans qu'un
20 préséchage soit nécessaire et ceci avec des rendements et des titres en P_2O_5 de l'acide phosphorique de production relativement élevés.

A cet effet, dans le procédé suivant l'invention, on maintient, dans une première partie de ces zones réactionnelles, dans laquelle du phosphate tricalcique est introduit, une température
25 comprise entre 75 et 85 °C, de préférence entre 78 et 82°C, et une concentration en acide sulfurique entre 0,25 et 0,85 %, de manière à



réaliser l'attaque pratiquement complète de ce phosphate tricalcique et on maintient dans une deuxième partie subséquente, communiquant avec la première des zones réactionnelles, une température comprise entre 65 et 75 °C et une concentration en acide sulfurique entre 1 et 2,5 %, de manière à solubiliser du P_2O_5 combiné aux ions Ca^{++} sous forme d'ions HPO_4^{--} et/ou $H_2PO_4^-$.

Avantageusement, on maintient dans les zones réactionnelles précitées une teneur en matières solides comprise entre 15 et 45 %, de préférence entre 20 et 45 %, et un temps de séjour ou de réaction entre 1 et 7 heures, de préférence entre 2 et 5 heures.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, on maintient dans les zones réactionnelles précitées une concentration en P_2O_5 comprise entre 33 et 40 %, de préférence entre 35 et 38 %, et on règle et combine les autres paramètres de ces zones dans les limites précitées d'une manière telle à former essentiellement du dihydrate de sulfate de calcium.

Suivant une forme de réalisation préférée de l'invention, on sépare, de préférence par filtration, au moins une partie du sulfate de calcium obtenu, après les zones réactionnelles de la deuxième partie précitée, on soumet ce sulfate séparé, au cours d'une deuxième étape, à un repulpage et un traitement subséquent avec la partie éventuelle non séparée du sulfate de calcium obtenu et avec du liquide contenant de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique et, ensuite, on sépare, également de préférence par filtration, le sulfate de calcium obtenu après ce traitement subséquent.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description, donnée ci-après, à titre d'exemples non limitatifs avec référence aux dessins annexés, de quelques formes de réalisation particulières du procédé suivant l'invention.

La figure 1 est une vue schématique et en élévation d'une installation particulière pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention.

La figure 2 est une vue schématique en plan de l'installation telle que montrée à la figure 1.

Dans ces deux figures, les mêmes chiffres de référence désignent les mêmes éléments.

Le procédé suivant l'invention est relatif à un procédé industriel continu de préparation d'acide phosphorique à haut titre en P_2O_5 et de sulfate de calcium en tant que sous-produit qui, suivant
5 l'utilisation envisagée, consiste essentiellement en dihydrate de sulfate de calcium, en hémihydrate α de sulfate de calcium, en anhydrite II de sulfate de calcium ou en un mélange de deux ou des trois de ces formes cristallines de sulfate de calcium.

10 On introduit du phosphate de calcium, préalablement broyé par voie sèche ou humide, dans une bouillie formée d'acide phosphorique à haut titre en P_2O_5 et de cristaux dihydrates ou hémihydrates de sulfate de calcium circulant à travers une succession de zones réactionnelles. Ce phosphate de calcium est ainsi soumis à une
15 attaque par ces acides sulfurique et phosphorique de manière à produire une nouvelle quantité d'acide phosphorique et du sulfate de calcium. Une partie de l'acide phosphorique de production est extraite et le sulfate de calcium est traité en fonction de l'application envisagée pour ce dernier.

Par ailleurs, l'invention vise plus particulièrement un procédé dans lequel le phosphate de calcium peut être
20 introduit directement dans la bouillie à l'état humide, ce qui peut donc constituer un gain non négligable en énergie étant donné qu'on évite ainsi un séchage préalable.

Dans un premier cas, le procédé concerne la
25 préparation d'acide phosphorique présentant une concentration en P_2O_5 inférieure ou égale à 40 %, généralement à l'ordre de 35 à 38 % de P_2O_5 .

Le sulfate de calcium, qui est en même temps produit, se présente dans ce cas essentiellement sous la forme de dihydrate.

30 Si, dans un second cas, on produit un acide phosphorique dont le titre est supérieur à 40 % de P_2O_5 , le sulfate de calcium obtenu se présente essentiellement sous la forme d'hémihydrate α avec une légère teneur en anhydrite II.



Suivant l'invention, il a été constaté qu'un contrôle rigoureux des variations des concentrations en Ca^{++} et SO_4^{--} et des variations de température dans les zones réactionnelles est très important aussi bien pour le rendement, que le titre de l'acide et la qualité du sulfate de calcium en tant que sous-produit.

Avantageusement, ce contrôle est effectué en maintenant, dans une première partie de ces zones réactionnelles, dans laquelle du phosphate tricalcique est introduit, une température comprise entre 75 et 85°C, de préférence entre 78 et 82°C, et une concentration en acide phosphorique entre 0,25 et 0,85 %, de manière à réaliser l'attaque pratiquement complète de ce sulfate tricalcique par les acides phosphorique et sulfurique présents dans le milieu réactionnel. A ce niveau un maximum d'ions Ca^{++} sont solubilisés.

Dans une deuxième partie subséquente des zones réactionnelles, communiquant avec celles de la première partie, on règle la stabilisation de la phase de la cristallisation avec une solubilisation élevée du P_2O_5 , combiné aux ions Ca^{++} sous forme d'ions HPO_4^{--} ou H_2PO_4^- .

A ce moment, la solubilité des ions Ca^{++} se situe entre 0,02 % et 0,08 %, suite au relèvement de la concentration en ions SO_4^{--} dans des limites supérieures comprises entre 1 et 2,5 % et une température comprise entre 65 et 75 %, et la phase liquide a toutes les qualités de l'acide phosphorique de production.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, on maintient dans les zones réactionnelles précitées une teneur en matières solides comprise entre 15 % et 45 % (calculée en poids sur matière sèche à 250°C), de préférence entre 20 et 45 %, et un temps de séjour ou de réaction dans ces zones compris entre 1 et 7 heures, de préférence entre 2 et 5 heures.

Suivant une forme de réalisation préférentielle, les zones réactionnelles de chacune de ces deux parties sont raccordées entr'elles suivant un circuit fermé et comprennent au moins une zone de refroidissement.

L'invention vise plus particulièrement un procédé suivant lequel on opère en deux étapes séparées successives.

5 Ainsi, la première étape comprend les deux parties précitées des zones réactionnelles et une séparation, de préférence par filtration, d'au moins une portion du sulfate de calcium obtenu, après les zones réactionnelles de la deuxième partie précitée.

10 Au cours d'une deuxième étape subséquente, au moins une partie de ce sulfate séparé est repulpée et sensiblement la totalité du sulfate de calcium produit au cours de cette première étape est soumise à un traitement dans des conditions de réaction telles que le sulfate de calcium se présente sous une ou plusieurs formes cristallines prédéterminées, ce sulfate étant ensuite à son tour soumis à une opération de séparation, de préférence une filtration, et un lavage.

15 Comme pour la première étape, on effectue avantageusement ce traitement subséquent, au cours de la deuxième étape, dans une série de zones réactionnelles successives comprenant une zone de refroidissement.

20 Etant donné que, dans la deuxième étape, on vise à obtenir un sulfate de calcium, en tant que sous-produit, d'une nature bien déterminée, les conditions de réaction sont réglées généralement dans des limites plus étroites que dans la première étape.

En pratique six cas différents peuvent se produire.

25 Pour les deux premiers cas, on règle les paramètres au cours de la deuxième étape de manière à maintenir la cristallisation inchangée du sulfate de calcium séparé à la fin de la première étape.

30 Par conséquent, si, au cours de la première étape, les conditions de réaction sont maintenues d'une manière telle à produire de l'hémihydrate α , dans la deuxième étape, on règle les paramètres de manière à ce que cet hémihydrate, contenant éventuellement quelques pourcentages d'anhydrite II, soit maintenu. D'une manière analogue, lorsque au cours de la première étape on forme du dihydrate, les paramètres de réaction sont réglés au cours de la deuxième étape pour maintenir essentiellement du dihydrate contenant éventuellement quelques



pourcentages d'anhydrite II.

5 Pour les quatre autres cas, on règle les paramètres au cours de la deuxième étape, de manière à convertir le sulfate de calcium obtenu après la première étape en une autre forme cristalline.

10 Ainsi, si on forme au cours de la première étape de l'hémihydrate α , on règle, au cours de la deuxième étape, les conditions de réaction de manière à obtenir soit essentiellement du dihydrate contenant un léger pourcentage d'anhydrite II soit essentiellement de l'anhydrite II.

15 Si, par contre, on forme au cours de la première étape du dihydrate, on peut éventuellement régler les conditions de réaction au cours de la deuxième étape de manière à former essentiellement soit de l'hémihydrate α contenant un léger pourcentage d'anhydrite II, soit essentiellement de l'anhydrite II.

20 Dans les deux premiers cas, c'est-à-dire lorsque les cristallisations restent inchangées au cours de la deuxième étape, on obtient un rendement de l'ordre de 94,5 à 96,5 %, tandis que lorsqu'on réalise au cours de la deuxième étape une recristallisation du sulfate de calcium obtenu de la première étape, le rendement obtenu est généralement supérieur à 98 %.

25 D'une façon générale, si on dispose d'un phosphate à un prix compétitif et d'une possibilité de valoriser et d'évacuer un sulfate de calcium relativement chargé en P_2O_5 , on opère dans les conditions de réaction des deux premiers cas, ces conditions pouvant être plus particulièrement comme suit :

- une température comprise entre 70 et 85°C, de préférence 75 à 80 °C,
- un acide phosphorique avec une concentration en P_2O_5 comprise entre 15 et 25 %, de préférence 17 à 20 %, 30
- une concentration en acide sulfurique comprise entre 5 et 15 %, de préférence 8 à 12 %, 30
- une teneur en matières solides comprise entre 20 et 45 %, de préférence 25 à 35 %, et

- un temps de séjour ou de réaction compris entre 0,5 et 3 heures, de préférence 1 à 1,5 heure.

Ces conditions sont avantageusement choisies et combinées dans ces limites d'une manière telle que le sulfate de calcium comprend essentiellement du dihydrate et une teneur en anhydrite II comprise entre 0 et 15 %, de préférence 0 à 5 %, du sulfate de calcium produit.

Si on désire associer la production d'acide phosphorique concentré à l'obtention d'un très haut rendement en P_2O_5 , de l'ordre de 98 à 99 %, avec un sulfate de calcium de qualité qui peut être économiquement rendu marchant par des opérations simples de lavage, classification, neutralisation et séchage, on soumet le sulfate de calcium obtenu au cours de la première étape à une recristallisation au cours de la deuxième étape.

Plus particulièrement, lorsqu'au cours de la première étape on obtient essentiellement du dihydrate, on opère au cours de la deuxième étape dans les conditions de réaction suivantes, en fonction de la nature et la composition chimique des phosphates traités :

- une température comprise entre 85 et 95 °C, pour la formation d'hémihydrate α , et une température comprise entre 65 et 75 °C, pour la formation d'anhydrite II,
- un acide phosphorique avec une concentration en P_2O_5 comprise entre 19 et 28 %, pour la formation d'hémihydrate α , et comprise entre 15 et 18 %, pour la formation d'anhydrite II,
- une concentration en acide sulfurique comprise entre 6 et 15 % pour la formation d'hémihydrate α , et de 15 à 20 %, pour la formation d'anhydrite II,
- une teneur en matières solides comprise entre 20 et 45 %, de préférence 25 à 35 %, et
- un temps de réaction ou de séjour compris entre 0,5 et 3 heures, de préférence 1 à 1,5 heure.

Ces conditions de réaction sont choisies et combinées dans les limites précitées d'une manière telle que le sulfate de calcium comprend essentiellement soit de l'hémihydrate α , soit de l'anhydrite II, soit un hémihydrate α avec une teneur en anhydrite II



comprise entre 5 et 20 %, de préférence 5 à 15 %, du sulfate de calcium produit.

Le repulpage, dans la deuxième étape du sulfate de calcium, séparé dans la première étape, est de préférence effectué dans une zone réactionnelle séparée prévue en amont d'une série d'autres zones réactionnelles raccordées entr'elles suivant un circuit fermé, de manière à maintenir dans cette zone de repulpage une teneur en P_2O_5 inférieure à celle existant dans les autres zones.

Si nécessaire, cette réduction en P_2O_5 est compensée, au moins partiellement, par une addition d'acide sulfurique, par exemple, pour le traitement de phosphates relativement durs.

Suivant l'invention, il a été constaté qu'un contrôle très efficace et rigoureux des conditions de réaction et plus particulièrement des paramètres, tels que définis ci-dessus, peut être obtenu en réglant, au moins dans chacune des première et deuxième partie précitées des zones réactionnelles, le débit de la bouillie en circulation par rapport à un débit de base de la bouillie, correspondant au débit évacué des zones réactionnelles, selon les prescription suivantes :

- une circulation générale au travers des zones réactionnelles de chacune des parties raccordées entr'elles suivant un circuit fermé à un taux compris entre 300 et 4000 % du débit de base,
- une circulation au travers une zone de refroidissement sous vide de chacune desdites parties à un taux compris entre 2000 et 4000 % de ce même débit de base,
- des circulations locales dans les zones réactionnelles à des taux compris chacun entre 500 et 2000 % du même débit de base,
- la somme de la circulation générale dans chacune de ces parties et de la circulation locale correspondante supérieure ou égale à 2500 % du débit de base dans chacune des zones où sont ajoutés des réactifs ainsi que dans la zone d'une même partie qui suit immédiatement chacune d'elles dans ce circuit de circulation générale.

Si le procédé, suivant l'invention, comprend deux étapes, d'une manière analogue, on règle également les débits en circulation dans les zones réactionnelles de cette deuxième étape, sensiblement de la même façon que dans les zones réactionnelles des deux

parties précitées, appartenant donc à la première étape.

Certains détails et particularités du procédé suivant l'invention seront décrits ci-après d'une manière plus précise avec référence aux dessins annexés qui représentent, d'une manière tout à fait schématique, une installation de préparation d'acide phosphorique en deux

5 étapes I et II, dont la première comprend les deux parties séparées Ia et Ib.

Chaque étape est caractérisée par le fait qu'elle termine par une séparation au moins partielle du sulfate de calcium produit, cette séparation ayant de préférence lieu par filtration.

10 Par ailleurs, dans chacun des étapes, les zones de circulation sont déterminées par une succession de cuves, compartimentées ou non, connectées en série suivant un circuit fermé.

Ainsi, la première partie Ia de la première étape I comprend 1 à n cuves, n étant déterminé en fonction de la nature

15 du sulfate à traiter, de la capacité de l'installation et des cuves même.

D'une façon générale, il a été constaté que des résultats très favorables sont déjà obtenus lorsque la première partie comprend 2 à 3 cuves.

D'une manière analogue la deuxième partie Ib

20 de la première étape comprend également une série de cuves 1 à n, compartimentées ou non, et connectées en série suivant un circuit fermé, n pouvant également varier suivant le type d'installation et de phosphate à traiter. Comme pour la première partie, il a été constaté que des résultats favorables sont obtenus lorsque $n = 2$ ou 3 .

25 Ces deux parties Ia et Ib sont raccordées entr'elles comme indiqué par la flèche 45 et présentent tout au plus, une recirculation de 10 à 15 % de la partie Ia vers la partie Ib, mais de préférence aucune telle recirculation.

La deuxième étape II se compose également

30 d'une série de cuves 1 à n, compartimentées ou non, et connectées en série, n dépendant donc également de caractéristiques de l'installation et de la nature du phosphate à traiter.

Le nombre de cuves, c'est-à-dire "n", peut être identique ou différent dans les parties Ia et Ib et dans la deuxième étape II.

Des résultats très satisfaisants ont été obtenus lorsque $n = 2$ ou 3 dans cette deuxième étape II.

De plus, en fin de chaque étape au moins une cuve tampon $n + 1$ est prévue qui est reliée par l'intermédiaire d'une pompe 29 et d'une conduite 6 à un filtre 7, pour la première étape, et par
5 une pompe 29 et une conduite 38 à un filtre 30, pour la deuxième étape II.

Les parties Ia et Ib de la première étape ainsi que la deuxième étape II comprennent chacun un évaporateur sous vide 20 qui communique avec les cuves $n-1$ et n des zones réactionnelles
10 correspondantes par l'intermédiaire de colonnes barométriques respectivement 16 et 19, la partie supérieure de l'évaporateur présentant une conduite d'évacuation des vapeurs, comme indiqué par la référence 24.

Le phosphate de calcium est introduit en 10, principalement dans la cuve 1 et, éventuellement, pour certains types de
15 phosphates, en partie dans les cuves 2 et/ou 3 pour ne pas perturber l'équilibre de température, d'acidité, de teneur en solide, etc... dans les zones réactionnelles.

L'acide sulfurique et l'acide phosphorique sont introduits en 11 et 33, dans certains cas dans une seule cuve, mais le plus
20 souvent dans plusieurs des cuves 1 à n , comme montré aux figures.

Dans chacune des cuves 1 à n , on entretient une circulation locale au moyen d'un ou plusieurs agitateurs 13, et une circulation générale de la bouillie est simultanément maintenue au travers des cuves 1 à n par des circulateurs 14, qui font passer la bouillie d'une
25 cuve à une suivante de chacune des parties Ia et Ib séparément de l'étape I.

Une portion de la bouillie traversant les différentes cuves 1 à n est soumise à un refroidissement et est, à cet effet, soutirée de la cuve $n - 1$ par la tuyauterie barométrique 16 qui
30 alimente l'évaporateur refroidisseur 20. Dans celui-ci règne une pression réduite dite "vide", apte à provoquer l'ébullition partielle de l'eau de la bouillie.

Après le refroidissement provoqué par cette ébullition partielle, la bouillie s'écoule par la conduite 19 vers la cuve n .



La circulation de la cuve n-1 à la cuve n au travers de l'évaporateur-refroidisseur 20 et des tuyauteries barométriques 16 et 19 peut par exemple être obtenue par le maintien, entre ces deux cuves, d'une différence entre les niveaux 21 et 22. Cette différence
5 résulte de l'action des circulateurs 14, qui recyclent, au travers des cuves 1 à n - 1, la bouillie suivant la circulation générale précitée.

Le "vide", d'intensité désirée, est créé dans l'évaporateur-refroidisseur 20 par des moyens connus en soi, non représentés aux figures, et branchés sur la conduite 24, tels qu'un
10 condenseur, éjecteur à vapeur ou un condenseur éjecteur. Cette intensité est liée à la quantité de chaleur à dissiper, au débit de la bouillie et à la composition de celle-ci.

A la deuxième partie Ib de l'étape I, l'acheminement de la bouillie vers la cuve tampon n + 1 peut par exemple
15 avoir lieu par un débordement de la cuve n-1 vers cette cuve n + 1.

La pompe 29 branchée sur le bas de la cuve n + 1 alimente ensuite une partie de cette bouillie, par la conduite 6, au filtre 7, qui est généralement situé à un niveau relativement élevé, l'autre partie étant transférée directement, par la conduite 32 branchée sur la
20 conduite 6, vers la deuxième étape II, sans passer par le filtre 7.

Le filtrat obtenu au filtre 7 constitue l'acide phosphorique de production, dont une partie 8 est extraite, l'autre partie de cet acide étant recyclée par des conduites 4 et 43 vers les cuves 1 à n + 1 de chacune des parties Ia et Ib de la première étape I permettant d'y
25 contrôler d'une manière directe la teneur en P_2O_5 .

Pour la première étape, qui comprend par exemple deux cuves pour la partie Ia et deux cuves pour la partie Ib, le débit de la bouillie évacué des zones réactionnelles, c'est-à-dire dans le présent cas par la conduite 6, constitue le débit de base précité de la
30 bouillie.

Ainsi, suivant l'invention, on règle le débit de la bouillie en circulation par rapport à ce débit de base dans les différentes cuves 1 à n + 1, de manière à obtenir (1) une circulation générale à travers les cuves 1 à n à un taux compris entre 300 et 4000 % de ce débit de base, (2) une circulation au travers de la zone de refroidissement sous vide de



l'évaporateur 20 à un taux compris entre 2000 et 4000 % de ce même débit de base, (3) des circulations locales dans chacune des cuves séparément à des taux compris entre 500 et 2000 % du débit de base et ceci de manière à ce que la somme de la circulation générale locale soit supérieure à 2500
5 % du débit de base dans chacune des cuves où sont ajoutés des réactifs, tels que le phosphate, l'acide phosphorique recyclé, les filtrats provenant du filtre et les eaux de lavage, ainsi que dans la cuve qui suit immédiatement chacune d'elles dans le circuit de la circulation générale.

De plus, on maintient dans ces cuves des
10 conditions de réaction, telles que température, concentration en P_2O_5 , concentration en acide sulfurique, teneur en matières solides, temps de séjour, dans les limites définies ci-dessus pour chacune des parties 1a et 1b de cette première étape I.

Il s'agit plus particulièrement du fait que,
15 dans la première partie 1a, on maintient une température comprise entre 75 et 85 °C et une concentration en acide sulfurique entre 0,25 et 0,85 %, tandis que, dans la deuxième partie 1b, la température est maintenue entre 65 et 75°C avec une concentration en acide sulfurique comprise entre 1 et 2,5 %.

La première étape I se caractérise donc par
20 le fait qu'elle comporte deux parties 1a et 1b formées chacune d'une série de cuves connectées en série suivant un circuit fermé, comme indiqué schématiquement par les lignes en traits interrompues 46 respectivement 47.

Dans la deuxième étape le gâteau est
25 déchargé du filtre 7 vers la cuve 1, comme indiqué par la ligne 31, où il est repulpé avec des acides et/ou eaux de lavage recyclées 36 et/ou de l'acide sulfurique 11.

Contrairement à ce qui est le cas pour les
30 cuves 2 à n, qui sont montées en série suivant un circuit fermé, comme indiqué par la ligne interrompue 48, la cuve 1, qui communique avec la cuve 2, n'est pas traversée par la circulation générale de la bouillie, de manière à permettre de maintenir dans la cuve 1 une teneur en P_2O_5 inférieure à celle existant dans les autres cuves 2 à n, comme déjà mentionné ci-dessus.



La conception et le principe d'utilisation des cuves 2 à n sont identiques à ceux des cuves 1 à n dans chacune des parties Ia et Ib de la première étape I.

Comme également déjà signalé ci-dessus, les conditions de traitement du gâteau de filtration retenu sur le filtre 7 varient suivant la nature, la composition chimique des phosphates traitées et le but poursuivi de la valorisation du sulfate de calcium produit.

Ainsi, la totalité du sulfate de calcium provenant de la première étape est soumise, au cours de cette deuxième étape, à un traitement subséquent dans les conditions générales de réaction suivantes :

- une température comprise entre 60 et 105°C,
- une concentration en P_2O_5 comprise entre 15 et 28 %,
- une concentration en acide sulfurique comprise entre 4 et 25 %,
- une teneur en matières solides comprise entre 20 et 45% et,
- un temps de séjour ou de réaction compris entre 0,5 et 3 heures.

Comme déjà indiqué ci-dessus, suivant la nature et la qualité désirées du sulfate de calcium au filtre 30, on choisit et combine dans ces limites générales les différents paramètres.

Comme pour la première étape, une partie de la bouillie passe, par débordement à la cuve de stockage n + 1 avant d'être acheminée par la pompe 29 à travers la conduite 38 vers le filtre 30 où la phase liquide est séparée et ramenée, par les conduites 12 et 37, vers le filtre 7 et les premières cuves de la première étape I.

Le gâteau de filtration ainsi formé est ensuite lavé par de l'eau, comme indiqué par la flèche 41, et l'eau de lavage est également dirigée, par les conduites 33 et 35, vers le filtre 7 et les premières cuves de la première étape I.

Comme dans la première étape, le débit de base de la bouillie correspond à la masse des produits obtenus à partir des réactifs introduits dans les différentes zones réactionnelles par unité de temps.

Comme pour les cuves 1 à n, les cuves n + 1 peuvent également être compartimentées ou même être suivies par d'autres cuves.

Toutes les cuves sont maintenues à pression atmosphérique.

Par suite de la circulation à travers les différentes cuves, les paramètres peuvent varier quelque peu d'une cuve à une autre dans des limites relativement réduites.

Ainsi, il est normal que les concentrations soient quelque peu différentes dans les cuves où sont introduits les réactifs par rapport à celles dans les cuves où aucune introduction de réactif n'a lieu.

Le choix précis des différents paramètres dans le circuit de circulation de la bouillie doit être déterminé en fonction de la nature du phosphate utilisé et du sulfate de calcium produit.

Ceci peut toutefois être déterminé expérimentalement dans les limites données ci-dessus.

L'hémihydrate α cristallise dans le système hexagonal et contient avantageusement, sur base sec à 250 °C, de 5,8 à 6,1 % de H_2O cristal, l'anhydrite II cristallise dans le système orthorhombique et contient avantageusement, sur base sec à 250°C, de 0,2 à 0,6 % de H_2O cristal, tandis que le dihydrate cristallise dans le système prismatique monoclinique et contient avantageusement, sur base sec à 250°C, de 19,8 à 20,2 % d' H_2O cristal.

Le sulfate de calcium produit à la fin de la deuxième étape est essentiellement soit de l'hémihydrate alpha et de l'anhydrite II contenant avantageusement, sur base sec à 250°C, de 4 à 6,1 % de H_2O cristal, soit du dihydrate et de l'anhydrite II contenant avantageusement sur base sec à 250°C, de 17 à 20,2 % de H_2O cristal, soit de l'anhydrite II.

La granulométrie du phosphate de calcium alimenté aux cuves de la première étape est inférieure à 0,5 mm et 65 % des grains sont de préférence inférieurs ou égaux à 0,150 mm.

Si l'équilibre des teneurs en fluor, silice active et alumine du phosphate traité n'est pas satisfaisant, on peut bien entendu corriger les déséquilibres éventuels par l'addition de silice active et/ou d'alumine et également par mélange d'autres phosphates judicieusement choisis.

61

Ceci peut être important pour contrôler la forme et la taille des cristaux de sulfate de calcium obtenus dans les gâteaux de filtration.

5 Ces techniques sont tout à fait courantes et ont été décrites par Richard L. Gilbert Jr. dans Industrial and Engineering Chemistry process Design and Development vol. 5, No. 4 pages 388 à 391 - October 1966.

10 L'utilisation de circulateurs 14 et 23 à débit variable permet de réaliser, surtout pour des grandes unités, toute combinaison de débit dans laquelle la circulation sur l'évaporateur 20 est supérieure ou égale au débit de la circulation générale dans les limites respectives proposées de 2000 à 4000 % et de 300 à 4000 %.

15 Le débit des circulateurs 23 est la différence du débit qui circule dans l'évaporateur 20 et du débit des circulateurs 14 de recyclage de la circulation générale.

Ceci permet donc de réaliser dans l'évaporateur tous les débits désirés indépendamment du débit choisi pour la circulation générale.

20 Enfin, ci-après sont donnés quelques exemples concrets du procédé suivant l'invention appliqués dans l'installation telle que montrée aux figures annexées.

Exemple 1 :

25 Du phosphate Maroc 70-72 BPL et de l'acide sulfurique concentré à 98 % ont été alimentés dans les premières cuves de la première étape de l'installation montrée aux figures.

30 La teneur en matières solides dans ces cuves a été contrôlée par le recyclage d'acide phosphorique produit, comme indiqué par la conduite 4, tandis que le titre en P_2O_5 de la phase liquide a été maintenu par le recyclage des filtrats en provenance des filtres 7 et 30 à travers les conduites 12, 15 et 33.

La quantité de réactifs ajoutés et recyclés était telle à maintenir un débit de base de $10 \text{ m}^3/\text{t } P_2O_5$ produite pour une rétention de 3 heures dans le volume réactionnel, avec une circulation générale et une circulation sur l'évaporateur réglées toutes deux à 4000 %. Les conditions de réaction dans les cuves de la première étape étaient les suivantes : température



82°C à la première partie Ia et 72°C à la deuxième partie Ib ; teneur en matières solides dans la bouillie de réaction : 34 % ; teneur en P_2O_5 dans la phase liquide : 36 % ; teneur en H_2SO_4 dans la phase liquide : 0,3 % à la première partie Ia et 1,2 % à la deuxième partie Ib.

- 5 Le sulfate de calcium précipitait sous forme dihydrate.
Les cristaux maclés étaient de bonne filtrabilité avec un rendement de l'attaque de 96,5 % et les matières solides formées de dihydrate contenaient environ 20 % d'eau cristal et 1,6 % de P_2O_5 total dans la phase solide, calculé sur sec à 250°C.

- 10 Dans un premier test le débit de base de la bouillie a été conduit au filtre 7 de cette installation.

Le gâteau de filtration ainsi formé de dihydrate a été repulpé dans la cuve 1 de la deuxième étape avec des liquides provenant du filtre 30. Dans les cuves de la deuxième étape, les conditions de température, de

- 15 concentration en H_2SO_4 et de concentration en P_2O_5 sont successivement réglées pour obtenir de l'hémihydrate alpha et de l'anhydrite II à raison de 5 % du sulfate de calcium total.

Ainsi, la température a été maintenue à 90°C par injection de vapeur, la teneur en matières solides a été ramenée à 30% par recyclage des liquides
20 provenant du filtre 30, la teneur en P_2O_5 a été maintenue à 24 % dans l'acide phosphorique et la teneur en acide sulfurique libre a été maintenue à 15 %.

Le débit de base à la deuxième étape était de 9 m³ avec une rétention de 1 heure dans le volume réactionnel et une circulation générale de 2500 %.

- 25 Le gâteau de filtration contenant de l'hémihydrate alpha et de l'anhydrite II déchargé au filtre 30 contenait 0,30 % de P_2O_5 et 5,6 % de H_2O C sur base du produit séché à 250°C, la teneur en humidité du gâteau étant de 18 %.

- Enfin, dans un deuxième test, la totalité du débit de base de la bouillie
30 provenant de la première étape a été conduite vers le filtre 7 et le gâteau de dihydrate obtenu a été retraité, dans la deuxième étape, en dihydrate par modification de la température à 75 °C et des acidités phosphoriques et sulfuriques des liquides.

Les conditions opératoires étaient les suivantes : teneur en matières solides dans la bouillie : 38 % ; teneur en P_2O_5 : 17 % et teneur en H_2SO_4 : 10 %. Le débit de base était de 6,5 m³ avec une durée de rétention dans les zones réactionnelles de 1,5 heure, une circulation générale de 2500 % et une circulation sur l'évaporateur réglée à 3500 %.

5 Le gâteau de filtration déchargé au filtre 30 était essentiellement formé de dihydrate contenant 0,95 % de P_2O_5 , 19,6 % H_2O C (sur base d'un produit séché à 250°C, et une teneur en humidité de 34 %).

10 Exemple 2 :

Du phosphate de Floride 70 72 BPL a été alimenté dans les cuves de la première étape ensemble avec de l'acide sulfurique concentré à 98 %. La teneur en matières solides dans ces cuves et le titre en P_2O_5 était de 11 m³/t P_2O_5 produite avec un temps de rétention de 3,5 heures dans les

15 zones réactionnelles, une circulation générale de 2500 % et une circulation sur l'évaporateur réglée à 4000 %.

Les conditions de réaction dans les différentes cuves de cette première étape étaient les suivantes : température : 78 °C à la première partie Ia et 70°C à la deuxième partie Ib ; teneur en matières solides dans la

20 bouillie : 33 % ; teneur en P_2O_5 dans la phase liquide : 38 % ; teneur en H_2SO_4 dans la phase liquide : 0,5 % à la première partie Ia et 1,5 % à la deuxième partie Ib. Le sulfate de calcium précipité sous forme de dihydrate se présentait sous forme de cristaux maclés de bonne filtrabilité. Le rendement de l'attaque était de 95,5 % et le gâteau de

25 filtration contenait environ 20 % H_2O C et 1,5 % de P_2O_5 total dans la phase solide, calculé sur sec à 250°C.

Dans un premier test, tout le débit de base de la bouillie a été filtré et le gâteau lavé par les filtrats n° 35 et 37 et déchargé. Il contenait une teneur en humidité de 40 %.

30 Le gâteau obtenu a été retraité, dans la deuxième étape, en dihydrate à une température de 80°C, une teneur en matières solides dans la bouillie de 34 %, une teneur en P_2O_5 : 20 % et une teneur en H_2SO_4 : 8 %. Le débit de base était de 8 m³ avec une durée de rétention dans les zones réactionnelles de 1,5 heure, une circulation générale de 2500 % et une circulation sur l'évaporateur réglée à 3000 %.

le gâteau de filtration déchargé au filtre 30 était formé de dihydrate contenant 1,1 % de P_2O_5 , 19,8 % H_2O C (sur base d'un produit séché à $250^{\circ}C$), et une teneur en humidité de 36 %.

5 Dans un deuxième test, effectué dans la même installation, 100 % du débit de base de la bouillie ont été amenés sur le filtre 7 et le gâteau de filtration, formé de dihydrate, a été repulpé avec des liquides provenant du filtre 30.

les conditions de réaction ont été réglées dans la deuxième étape de manière à obtenir de l'hémihydrate α avec de l'anhydrite II en raison de 5
10 % du sulfate de calcium total.

Ainsi, la température a été maintenue à $92^{\circ}C$ par injection de vapeur 50. La teneur en matières solides dans la bouillie a été ramenée à 28 % par recyclage des liquides provenant du filtre 30. La teneur en P_2O_5 était de 22 % et celle en H_2SO_4 libre était de 10 %. Le débit de base de la
15 deuxième étape était de $10\ m^3$ avec une durée de rétention de 1,0 heure dans les zones réactionnelles et une circulation générale de 2500 %. Le gâteau d'hémihydrate et d'anhydrite II déchargé au filtre 30 contenait 0,35 % de P_2O_5 avec 5,8 % H_2O C (sur base du produit séché à $250^{\circ}C$), la teneur en humidité du gâteau étant de 20 %.

20 Dans un troisième test, également effectué dans une installation du type de celui représenté aux figures, la totalité du débit de base de la bouillie de la première étape a été amenée vers le filtre 7 et le gâteau de filtration obtenu a été converti en anhydrite II en abaissant la température à $55^{\circ}C$, ce dernier formant 95 % du sulfate de calcium
25 total, les 5 % restant étant du dihydrate. Les autres conditions de réaction étaient les suivantes : une teneur en matières solides dans la bouillie de 40 % et, dans la phase liquide, une teneur en P_2O_5 de 15 % et en H_2SO_4 de 25 %. Le débit de base était de $6\ m^3$ avec une durée de rétention de 1 heure dans les zones réactionnelles, une circulation
30 générale de 2500 % et une circulation sur l'évaporateur réglée à 3500 %. Le gâteau de filtration, constitué essentiellement d'anhydrite II déchargé au filtre, contenait 0,38 % de P_2O_5 et 0,7 % H_2O C (sur base du produit séché à $250^{\circ}C$), la teneur en humidité du gâteau étant de 40%.



Exemple 3 :

Un mélange de phosphates KOLA-MAROC dans les proportions respectives 70/30 a été alimenté dans la première cuve de la première étape de l'installation montrée aux figures.

- 5 Les conditions opératoires étaient les suivantes : débit de base de $10 \text{ m}^3/\text{t}$ P_2O_5 produite avec une durée de rétention dans les zones réactionnelles de 3,5 heures, une circulation générale de 500 % et une circulation sur l'évaporateur de 4000 %, une température de 80°C dans la partie Ia et de 72°C dans la partie Ib ; une teneur en H_2SO_4 dans la phase liquide de :
10 0,4 % dans la première partie Ia et 1,5 % dans la deuxième partie Ib. Le sulfate de calcium précipitait sous forme de dihydrate. Ce sulfate se présentait sous forme de cristaux maclés de bonne filtrabilité. Le rendement de l'attaque était de 97 % et les matières solides dihydrate contenaient environ 19 % d' H_2O C et 1,0 % de P_2O_5 total dans la phase
15 solide, calculé sur un produit séché à 250°C .

- Dans un premier test effectué dans une installation du type représenté aux figures, la totalité de la bouillie extraite de la première phase a été filtrée et, dans la deuxième étape, le gâteau a été repulpé dans des conditions pour obtenir de l'hémihydrate α et de l'anhydrite II formant 5
20 % du sulfate de calcium total.

- Ainsi, la température était de 95°C , la teneur en matières solides était de 30 %, et la teneur en H_2SO_4 libre de 15 %. Le débit de base dans cette deuxième étape était de 9 m^3 avec une durée de rétention de 1,0 heure dans les zones réactionnelles et une circulation générale de 1500%. Le
25 gâteau d'hémihydrate α et d'anhydrite II déchargé au filtre contenait 0,28 % de P_2O_5 et 5,8 % H_2O C (sur base du produit séché à 250°C), la teneur en humidité du gâteau étant de 18,5 %.

- Dans un deuxième test, également effectué dans une installation du type tel que représenté aux figures 1, la totalité du débit de base de la bouillie provenant de la première étape a été conduite vers le filtre 7. Le gâteau
30 de dihydrate obtenu a ensuite été attaqué de nouveau en dihydrate à la température de 68°C . Les autres conditions opératoires étaient les suivantes : teneur en matières solides dans la bouillie : 38 %, teneur dans la phase liquide en P_2O_5 de 19 % et en H_2SO_4 de 9 %. Le débit de base était de 9 m^3 avec une durée de rétention de 1,2 heure dans les zones

61

réactionnelles, une circulation générale de 2500 % et une circulation sur l'évaporateur réglée à 4000 %.

Le gâteau formé de dihydrate et d'anhydrite II (3 % du sulfate de calcium déchargé au filtre), contenait 0,85 % de P_2O_5 et 18,5 % H_2O C (sur base du produit séché à 250°C), la teneur en humidité du gâteau étant de 35 %.

Exemple 4

Du phosphate Maroc 70-72 BPL et de l'acide sulfurique concentré à 98 % ont été alimentés dans les premières cuves de la première étape de l'installation montrée aux figures.

10 La teneur en matière solide dans ces cuves a été contrôlée par le recyclage d'acide phosphorique produit, comme indiqué par la conduite 4, tandis que le titre en P_2O_5 de la phase liquide a été maintenu par le recyclage des filtrats en provenance des filtres 7 et 30 à travers les conduites 12, 15 et 33.

15 La quantité de réactifs ajoutés et recyclés était telle à maintenir un débit de base de 12 m³/t P_2O_5 produite pour une rétention de 3 heures dans le volume réactionnel, avec une circulation générale et une circulation sur l'évaporateur réglées toutes deux à 4000 %. les conditions de réaction dans les cuves de la première étape étaient les suivantes : température :
20 82°C à la partie Ia et 72°C à la partie Ib ; teneur en matière solide dans la bouillie de réaction : 24 % ; teneur en P_2O_5 dans la phase liquide : 43 % ; teneur en H_2SO_4 dans la phase liquide : 0,4 % à la partie Ia et 1,2 % à la partie Ib.

25 Le sulfate de calcium précipitait sous forme d'hémihydrate α et d'anhydrite II, la teneur en $CaSO_4$ étant de 5 % de la quantité totale de sulfate de calcium.

Les cristaux maclés obtenus étaient de bonne filtrabilité avec un rendement de l'attaque de 96,5 % et les matières solides formées d'hémihydrate α et d'anhydrite II contenaient environ 6 % d'eau cristale et
30 1,6 % de P_2O_5 total dans la phase solide, calculé sur sec à 250°C.

Dans un premier test, 80 % du débit de base de la bouillie ont été conduits au filtre 7 de cette installation.

La gâteau de filtration ainsi formé d'hémi-hydrate α et d'anhydrite II a été repulpé dans la cuve 1 de la deuxième étape avec des liquides provenant du filtre 30 et les 20 % restant de la bouillie.

5 Dans les cuves de la deuxième étape les conditions de température, de concentration en H_2SO_4 et de concentration en P_2O_5 ont successivement été réglées pour obtenir de l'hémi-hydrate α et de l'anhydrite II à raison de 20 % du sulfate de calcium total.

10 Ainsi, la température a été maintenue à 68°C par refroidissement. La teneur en matières solides a été ramenée à 26 % par recyclage des liquides provenant du filtre 30, la teneur en P_2O_5 a été maintenue à 32 % dans l'acide phosphorique et la teneur en acide sulfurique libre a été maintenue à 15 %.

15 Le débit de base à la deuxième étape était de 11 m³ avec une rétention de 3 heures dans le volume réactionnel, une circulation générale de 2500 % et une circulation sur l'évaporateur réglée à 4000 %. Le gâteau de filtration contenant de l'hémi-hydrate α et de l'anhydrite II déchargé au filtre 30 contenait 0,65 % de P_2O_5 et 4,6 % H_2O_C sur base du produit séché à 250°C, la teneur en humidité du gâteau
20 étant de 28 %.

Dans un deuxième test, la totalité du débit de base de la bouillie provenant de la première étape a été conduite vers le filtre 7 et le gâteau d'hémi-hydrate α et d'anhydrite II obtenu a été converti, dans la deuxième étape, en dihydrate et anhydrite II (10 % du sulfate de calcium total) par abaissement de la température à 45°C.
25

Les autres conditions opératoires étaient les suivantes : teneur en matières solides dans la bouillie : 48 % ; teneur en P_2O_5 : 17 % et teneur en H_2SO_4 : 13 %. Le débit de base était de 5,5 m³ avec une durée de rétention dans les zones réactionnelles de 12 heures, une circulation générale de 2500 % et une circulation sur l'évaporateur
30 réglée à 3500 %. Le gâteau de filtration déchargé au filtre 30 était essentiellement formé de dihydrate et d'anhydrite II contenant 0,35 % de P_2O_5 , 17,6 % H_2O_C (sur base d'un produit séché à 250°C), et une teneur en humidité de 32 %.



Les différents tests des exemples précités ont été effectués dans une installation pilote d'une capacité de 20 kg de P_2O_5 en 24 heures.

- 5 Dans ces exemples, on a fait usage, au premier test de trois cuves de réaction, au deuxième test de deux cuves dans les premières et deuxième étapes, et au troisième test de deux cuves dans la première étape et d'une cuve dans la deuxième étape.



REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'acide phosphorique et de sulfate de calcium, suivant lequel on soumet, dans une bouillie, contenant du dihydrate et/ou de l'hémihydrate α de sulfate de calcium, en circulation à travers une succession de zones réactionnelles, du phosphate de calcium à une attaque par un mélange d'acides sulfurique et phosphorique avec séparation de sulfate de calcium et extraction d'au moins une partie de l'acide phosphorique de production, caractérisé en ce qu'on maintient dans une première partie de ces zones réactionnelles, dans laquelle du phosphate tricalcique est introduit, une température comprise entre 75 et 85°C, de préférence entre 78 et 82°C, et une concentration en acide sulfurique entre 0,25 et 0,85 %, de manière à réaliser l'attaque pratiquement complète de ce phosphate tricalcique et en ce qu'on maintient dans une deuxième partie subséquente, communiquant avec la première partie des zones réactionnelles, une température comprise entre 65 et 75 °C et une concentration en acide sulfurique comprises entre 1 et 2,5 %, de manière à solubiliser du P_2O_5 , combiné aux ions Ca^{++} , sous forme d'ions HPO_4^{--} et/ou $H_2PO_4^{--}$.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient dans les zones réactionnelles précitées une teneur en matières solides comprise entre 15 et 45 %, de préférence entre 20 et 45 %, et un temps de séjour ou de réaction entre 1 et 7 heures, de préférence entre 2 et 5 heures.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on maintient dans les zones réactionnelles précitées une concentration en P_2O_5 comprise entre 33 et 40 %, de préférence entre 35 et 38 %, et en ce qu'on règle et combine les autres paramètres de ces zones dans les limites précitées, d'une manière telle à former essentiellement du dihydrate de sulfate de calcium.

4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on maintient dans les zones réactionnelles précitées une concentration en P_2O_5 supérieure à 40 %, notamment entre 40 et 52 %, et de préférence entre 40 et 46 %, et en ce

03

qu'on règle et combine les autres paramètres de ces zones, dans les limites précitées, d'une manière telle à former essentiellement de l'hémihydrate α de sulfate de calcium.

- 5 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les zones réactionnelles de chacune des deux parties précitées sont raccordées entr'elles suivant un circuit fermé.

- 10 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que chacune des deux parties précitées des zones réactionnelles comprend au moins une zone de refroidissement.

- 15 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on sépare, de préférence par filtration, au moins une partie du sulfate de calcium obtenu, après les zones réactionnelles de la deuxième partie, en ce qu'on soumet ce sulfate, au cours d'une deuxième étape, à un repulpage et un traitement subséquent avec la partie éventuelle non séparée du sulfate de calcium obtenu et avec du liquide contenant de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique et en ce qu'ensuite on sépare, également, de préférence par
20 filtration, le sulfate de calcium obtenu après ce traitement subséquent.

7. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement subséquent dans une série de zones de réaction successives comprenant au moins une zone de refroidissement.

- 25 9. Procédé suivant la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on règle les paramètres au cours du traitement subséquent de manière à maintenir la cristallisation inchangée du sulfate de calcium séparé après la deuxième partie précitée.

10. Procédé suivant la revendication 7 ou 8,
30 caractérisé en ce qu'on règle les paramètres au cours du traitement subséquent de manière à convertir le sulfate de calcium séparé au moins partiellement en une autre forme cristalline.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que, lorsque le sulfate de calcium séparé contient essentiellement de l'hémihydrate α , on transforme ce dernier au cours du

Ad

traitement subséquent essentiellement en dihydrate ou en anhydrite II.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que sensiblement la totalité du sulfate de calcium séparé est soumise, au cours de la deuxième étape précitée, à un traitement subséquent dans les conditions de réaction suivantes : une température comprise entre 60 et 105°C, une concentration en P_2O_5 entre 15 et 28 %, une concentration en acide sulfurique comprise entre 4 et 25 %, une teneur en matières solides comprise entre 20 et 45 % et un temps de séjour ou de réaction compris entre 0,5 et 3 heures.

13. procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que, lorsque le sulfate de calcium à repulper contient essentiellement du dihydrate, on opère au cours de la deuxième étape dans les conditions de réaction suivantes : une température comprise entre 70 et 85°C, de préférence entre 75 et 80 °C, une concentration en P_2O_5 comprise entre 15 et 25 %, de préférence 17 à 20 %, une concentration en acide sulfurique comprise entre 5 et 15 %, de préférence entre 8 et 12 %, une teneur en matières solides comprise entre 20 et 45 %, de préférence 25 à 35 %, et un temps de séjour ou de réaction compris entre 0,5 et 3 heures, ces conditions de réaction étant choisies et combinées dans ces limites d'une manière telle à maintenir la forme cristalline du sulfate de calcium repulpé sensiblement inchangée.

14. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que , lorsque le sulfate de calcium à repulper contient essentiellement du dihydrate, on opère au cours de la deuxième étape dans les conditions de réaction suivantes : une température comprise entre 85 à 95°C, une concentration en P_2O_5 comprise entre 19 à 28 %, une concentration en acide sulfurique comprise entre 6 et 15 %, une teneur en matières solides comprise entre 20 et 45 %, de préférence 25 à 35 %, et un temps de réaction ou de séjour compris entre 0,5 et 3 heures, de préférence de 1 à 1,5 heure, ces conditions de réaction étant choisies et combinées dans ces limites d'une manière telle à obtenir un sulfate de calcium comprenant essentiellement de l'hémihydrate α , de l'anhydrite II ou de l'hémihydrate α avec une teneur en anhydrite II comprise entre 5 et 20 %, de préférence entre 5 et 15 % du sulfate de calcium total obtenu.



15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que, lorsque le sulfate de calcium à repulper contient essentiellement du dihydrate, on opère au cours de la deuxième étape dans les conditions de réaction suivantes : une température comprise entre 65 et 75°C, une concentration en P_2O_5 comprise entre 15 et 18 %, une concentration en acide sulfurique comprise entre 15 et 20 %, une teneur en matières solides entre 20 et 45 %, de préférence 25 à 35 %, et un temps de séjour ou de réaction entre 0,5 et 3 heures, de préférence 1 à 1,5 heure, ces conditions de réaction étant choisies et combinées dans ces limites d'une manière telle à obtenir essentiellement de l'anhydrite II et une teneur en dihydrate comprise entre 5 et 20 %, de préférence entre 5 et 10 % du sulfate de calcium total.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé en ce qu'on effectue le repulpage du sulfate de calcium dans au moins une zone réactionnelle séparée prévue en amont de zones réactionnelles raccordées entr'elles suivant un circuit fermé.

17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'on règle, au moins dans chacune des première et deuxième parties précitées des zones réactionnelles, les débits de la bouillie en circulation, par rapport à un débit de base de la bouillie correspondant au débit évacué des zones réactionnelles, selon les prescriptions suivantes :

- une circulation générale au travers des zones réactionnelles de chacune des parties raccordées entr'elles suivant un circuit fermé à un taux compris entre 300 et 4000 % du débit de base,
 - une circulation au travers une zone de refroidissement sous vide de chacune desdites parties à un taux compris entre 2000 et 4000 % de ce même débit de base,
 - des circulations locales dans les zones réactionnelles à des taux compris chacun entre 500 et 2000 % du même débit de base,
- la somme de la circulation générale dans chacune de ces parties et de la circulation locale correspondante supérieure ou égale à 2500 % du débit de base dans chacune des zones où sont ajoutés des réactifs ainsi que dans la zone d'une même partie qui suit immédiatement chacune d'elles dans ce

201

circuit de circulation générale.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'on règle également les débits en circulation dans les zones réactionnelles de la deuxième étape sensiblement dans les mêmes limites que dans les zones réactionnelles des deux parties précitées.

19. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on recycle une partie de l'acide phosphorique de production vers l'attaque du phosphate de calcium pour diluer la bouillie.

20. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'on lave au moins une partie du sulfate de calcium séparé et en ce qu'on recycle au moins une partie de la phase liquide ainsi obtenue vers l'attaque du phosphate.

21. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 7 à 20, caractérisé en ce qu'on sépare, après les zones réactionnelles de la deuxième partie précitée, l'acide phosphorique de production et au moins une partie du sulfate de calcium de la bouillie, en ce qu'on recycle au moins une partie de cet acide vers au moins une des zones réactionnelles des deux parties précitées, en ce qu'on met, dans la deuxième étape, le sulfate de calcium provenant des zones réactionnelles de la deuxième partie précitée en suspension dans de l'acide sulfurique concentrée et une partie liquide soutirée à la deuxième étape, le sulfate de calcium obtenu à cette dernière étant à son tour séparé et la phase liquide étant recyclée vers au moins une des zones réactionnelles d'au moins une desdites deux parties.

22. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'on règle tout au plus 10 %, de préférence 0 %, de la bouillie sortant de la deuxième partie précitée des zones réactionnelles vers la première partie précitée.

Dessins : 2 planches

28 pages dont 4 page de garde

22 pages de description

5 pages de revendication

1 abrégé descriptif

Luxembourg, le 21 MAI 1985

Le mandataire :

Me Alain BOURGAIN

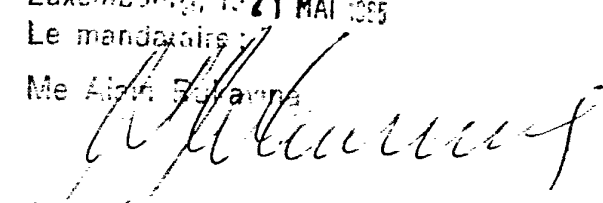
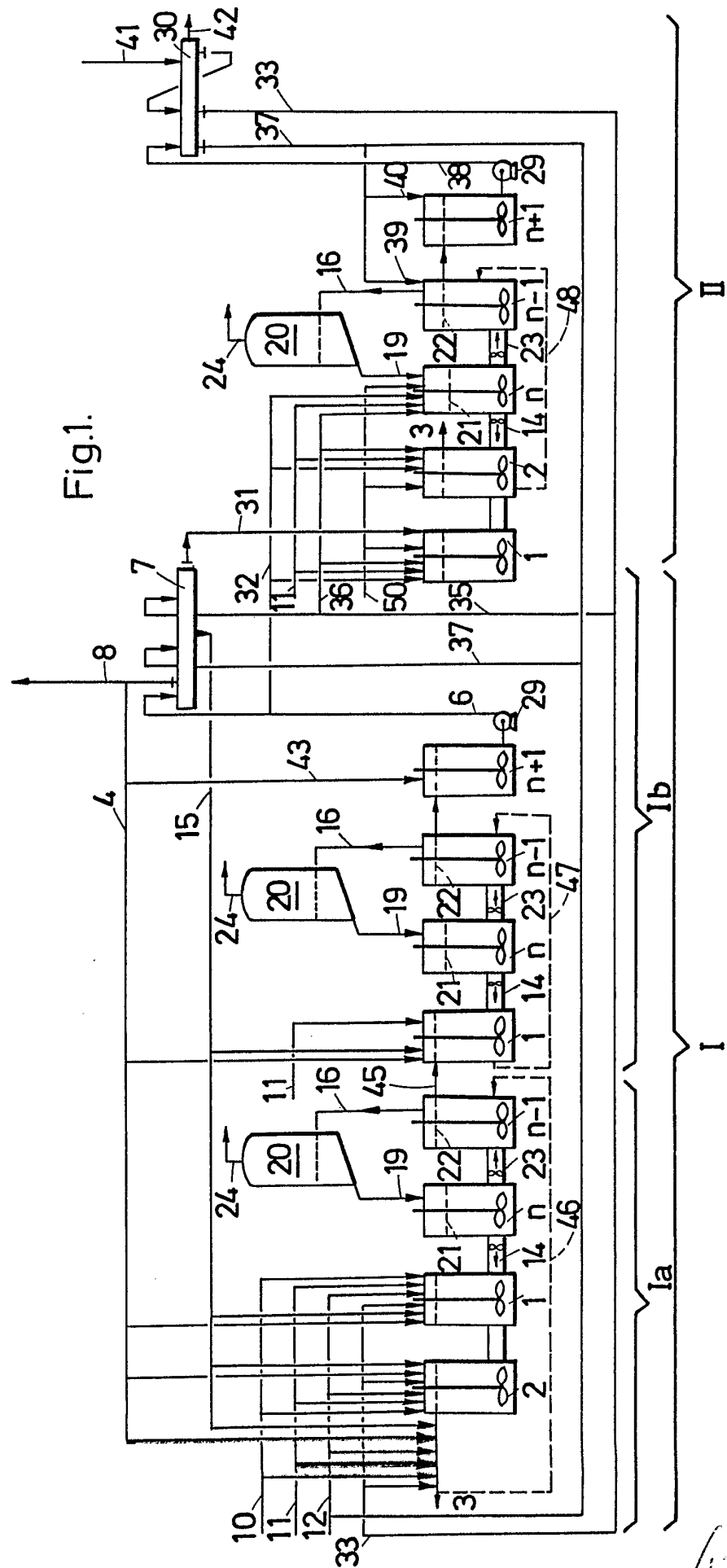
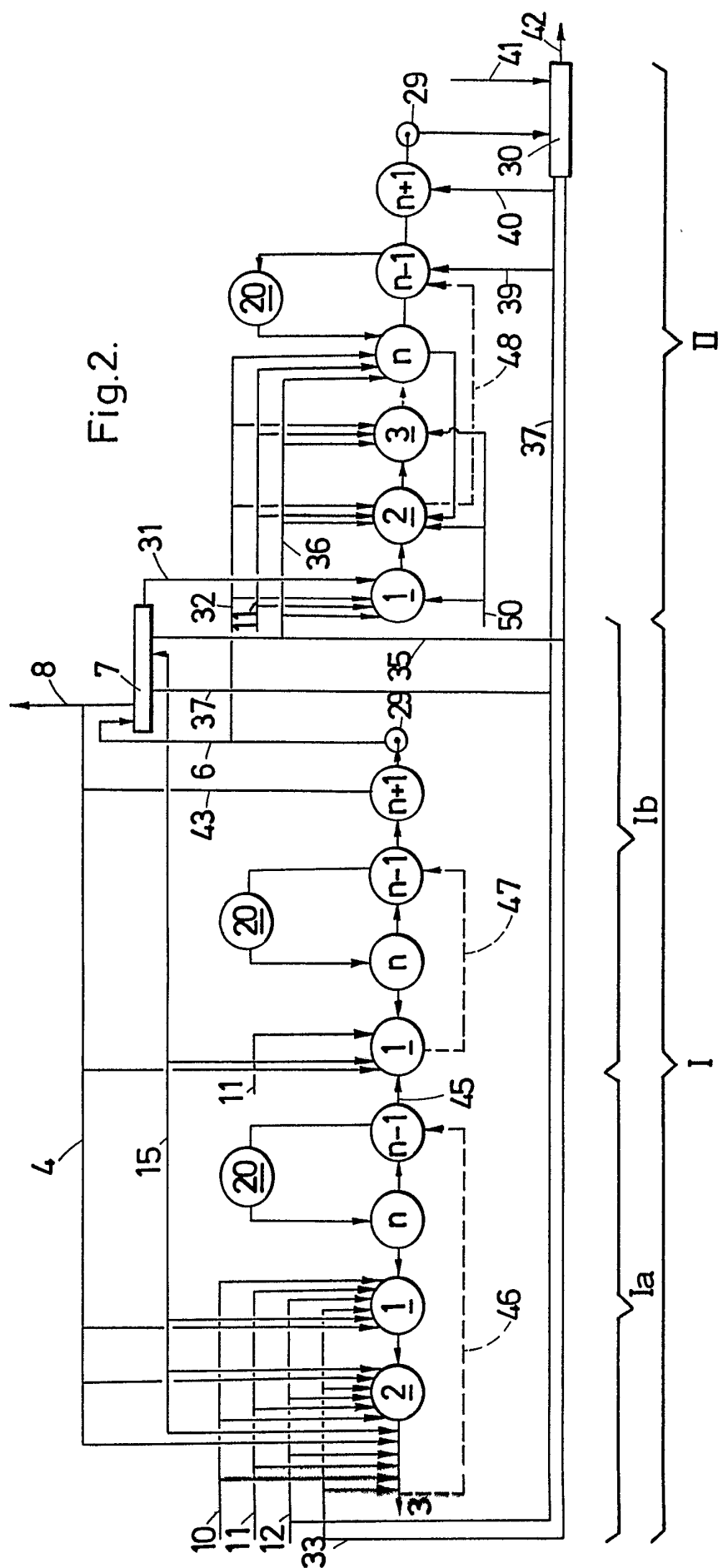


Fig.1.



Handwritten signature



Medina