

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.12.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 12.06.92 Bulletin 92/24.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SCHWOB Yvan Alfred — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SCHWOB Yvan Alfred.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Elf Atochem S.A.

⑤4 Procédé pour la fabrication d'engrais phosphatés.

⑤7 Procédé pour la fabrication de fertilisants et produits obtenus par ce procédé, consistant à réaliser une granulation réactive de phosphate naturel pulvérulent par une composition sulfo-uréique liquide. Cette composition, de constitution particulière, contribue à la fois à la granulation et à la réaction de transformation du minerai en un phosphate assimilable, l'urée restant en l'état. L'ajout d'autres éléments pulvérulents pendant le traitement permet de fabriquer des engrais ternaires granulés.

(PAS DE FIGURE D'ABRÉGE POUR CETTE DEMANDE)

FR 2 670 202 - A1



1

Le présent brevet décrit un procédé pour la fabrication d'engrais à partir de phosphate naturel et d'urée caractérisé essentiellement par une opération de granulation d'un phosphate naturel par un réactif liquide sulfo-uréique d'une constitution particulière. Il concerne également la fabrication d'engrais complets obtenus par ce procédé, les éléments non réactifs étant ajoutés pendant l'opération de granulation. L'objet du brevet concerne aussi les produits industriels nouveaux obtenus par le dit procédé.

Il est connu de réaliser l'attaque sulfurique en milieu aqueux des phosphates naturels dans le but d'obtenir des engrais solubles de type superphosphates. La granulation de tels engrais, en présence ou non d'adjuvants azotés ou potassiques dans le but d'obtenir des produits faciles à épandre se heurte à la nécessité d'un séchage coûteux. De plus, dans le cas de la présence de certains composés tels que l'urée, particulièrement fusible dans les mélanges, les obstacles rencontrés au séchage rendent leur granulation difficile sinon impossible.

Le demandeur a découvert de façon surprenante que l'attaque des phosphates naturels pouvait être réalisée de façon concomitante avec la granulation des produits lorsque l'on effectue la dite attaque par un réactif constitué d'une solution uréique d'acide sulfurique en l'absence d'eau. On réalise ainsi une granulation réactive, car chaque grain formé au cours d'une telle granulation constitue en quelque sorte un milieu réactionnel au sein duquel la transformation des phosphates naturels en composés solubles se parfait pour constituer des mélanges dans lesquels dominent les phosphates mono- ou bi-calciques et l'urée.

Il est connu que l'urée donne avec l'acide sulfurique des complexes mono- et bi-uréiques bien définis. Leur fusibilité est voisine de 70°C. Le diagramme de phases est représenté par la figure 1, portant en abscisse les compositions molaires allant de l'urée pure U à l'acide pur S et en ordonnée la température en degrés celsius. La courbe portée sur ce diagramme correspond aux points de fusion de ces mélanges. Les points C1 et C2 représentent les complexes mono- et bi-uréiques correspondants à une ou deux moles d'urée par mole d'acide sulfurique.

La température de fusion de l'urée est de 132°C. Les points E et E' correspondent à deux eutectiques à point de fusion remarquablement bas. Le point E a retenu particulièrement notre attention car il conduit pour environ 3,6 moles d'urée par mole d'acide sulfurique à un liquide stable à température ambiante ce qui permet de l'assimiler à une solution d'acide dans l'urée contenant en poids environ 100g d'acide pour 220g d'urée, soit un peu plus de 30%.

L'homme de l'art sait que pour granuler un solide à l'aide d'une composition liquide, les proportions respectives des deux phases doivent être maintenues dans des valeurs étroites dépendantes de plusieurs facteurs physiques tels que la granulométrie du solide, la température, la nature du granulateur, la viscosité du liquide et des mélanges.

Le demandeur a trouvé que les compositions sulfo-uréiques voisines du point E, soit comprises approximativement entre 2 et 4 moles d'urée par mole d'acide permettent de granuler un phosphate naturel moulu lorsque des conditions opératoires précises sont respectées. La réaction d'attaque sulfurique du phosphate s'opère alors au sein de chaque grain formé et se poursuit dans le temps pour opérer une prise semblable à celle observée lors de la fabrication classique des superphosphates. Les proportions nécessaires à respecter pour la granulation souhaitée peuvent être ajustées par un recyclage des produits fins ou broyés ainsi que l'homme de l'art a coutume de le faire lors d'opérations habituelles de granulation.

Nous décrivons maintenant les phases essentielles de la fabrication objet de l'invention, en commençant par la méthode de préparation des réactifs sulfo-uréiques.

Le réactif sulfo-uréique est avantageusement fabriqué de la façon suivante. Le demandeur a trouvé que la meilleure composition réactionnelle correspond à 1 mole d'acide sulfurique pour 2 à 4 moles d'urée. La difficulté de réaliser de tels mélanges provient des effets thermiques constatés aux diverses phases de cette opération. Alors que la neutralisation d'une mole d'acide sulfurique par une mole d'urée qui constitue le sel mono-uréique dégage une importante quantité de chaleur, ce qui provoque le risque d'une élévation de température non souhaitée, la neutralisation du dit acide par une deuxième mole d'urée n'est que faiblement exothermique. Le demandeur a trouvé que globalement, la dissolution de 2 à 4 moles d'urée dans une mole d'acide ne développe qu'un faible effet thermique global, mais que des précautions indispensables sont à prendre dans le respect de l'ordre de mise en contact des constituants du réactif. La solution la plus avantageuse découverte par le demandeur consiste à opérer le mélange en se servant au départ d'une quantité de réactif terminal d'une opération précédente. On peut alors, sans précautions particulières, et dans un réacteur agité contenant du réactif en circulation dans la proportion finale souhaitée, ajouter progressivement l'acide sulfurique et l'urée solide dans la même proportion.

On prendra simplement la précaution d'attendre après chaque ajout la dissolution quasi complète de l'urée solide introduite. En opérant dans ces conditions, l'élévation de température d'un réacteur adiabatique ne dépasse pas quelques dizaines de degrés. On pourra, sur de grands réacteurs, avantageusement installer des double enveloppes ou des serpentins de refroidissement, de manière à éviter de dépasser une certaine température que le demandeur a trouvé égale à 90°C. Les réactifs sulfo-uréiques contenant entre 2 et 4 moles d'urée pour une mole d'acide sulfurique sont stables entre 10° et 90°C.

Au dessous de 10°C, des cristallisations d'urée peuvent apparaître pour des mélanges s'écartant trop de la composition idéale que le demandeur a trouvé égale à 3,6 mole d'urée pour 1 mole d'acide sulfurique. Pour éviter l'apparition non souhaitée de cristaux d'urée dans le réactif, deux solutions sont envisageables; l'une consiste à maintenir en permanence le réactif à une température supérieure à 10°C et de préférence de l'ordre de 30°C, l'autre consiste à ajouter au mélange un peu d'eau. Le demandeur a en effet trouvé qu'avec un ajout de 5% d'eau par exemple, le réactif restait stable indéfiniment à la température ambiante. La figure 2 représente un mode de réalisation selon l'invention. Un mélangeur agité M reçoit en proportions voulues l'urée U et l'acide sulfurique S, tandis qu'une recirculation du réactif à partir d'un second réacteur R par l'intermédiaire d'une pompe P assure un équilibre thermique convenable. Un échangeur E permet de maintenir la température T à la valeur voulue. Un bac de stockage A reçoit le trop plein du réacteur R. Il est muni d'une recirculation à l'aide de la pompe P', la température étant maintenue à une valeur définie grâce à l'échangeur E' placé sur la boucle de recyclage. Une vanne à 3 voies V permet l'envoi du réactif fabriqué vers les organes de transport ou de fabrication. Il est à noter que lorsque la proportion du mélange urée-acide sulfurique s'écarte de celle de l'eutectique, la température T du réacteur, du mélangeur et du bac de stockage doit être maintenue à une valeur suffisante pour éviter l'apparition d'une phase solide.

On reste conforme au procédé selon l'invention en remplaçant tout ou partie de l'acide sulfurique par de l'oléum, à condition de respecter par une addition d'eau, la concentration finale du mélange. Dans ce cas on pourra remplacer tout ou partie de l'urée solide par de l'urée en solution, notamment par l'emploi de solutions telles qu'elles sont issues de la synthèse de l'urée. Cela peut alors constituer un avantage sur le plan économique et représente un perfectionnement annexe au procédé selon l'invention.

Le demandeur a trouvé avantageux d'utiliser pour la granulation réactive des phosphates, des mélanges compris entre 1 et 6 moles d'urée pour une mole d'acide et de préférence entre 2 et 4 moles d'urée pour une mole d'acide sulfurique.

Il est clair pour l'homme de l'art que la fabrication du liquide réactif d'attaque peut être dissocié de la phase de granulation réactionnelle proprement dite, ce qui peut présenter certains avantages sur le plan économique car cela autorise une délocalisation de la fabrication finale du fertilisant.

Nous décrivons maintenant le procédé de granulation réactive proprement dite dont la figure 3 représente schématiquement les phases essentielles.

Un granulateur G est muni d'une double enveloppe de manière à maintenir la température réactionnelle par chauffage ou refroidissement au niveau souhaité, c'est à dire compris entre 10° et 85°C et de préférence entre 40° et 70°C. La figure 3 représente un granulateur fixe agité, mais il est possible également d'opérer la granulation dans un appareil à tambour ou tout autre appareil connu de granulation, la seule condition étant son aptitude à recevoir un dispositif efficace de maintien de la température réactionnelle au niveau souhaité.

Le granulateur est alimenté par le phosphate naturel P moulu à une finesse de l'ordre de 0,1mm, par un recyclage de fines F en provenance du produit fini non calibré et du réactif R obtenu tel que décrit précédemment. L'ordre d'introduction de ces réactifs est avantageusement le suivant: on introduit d'abord le phosphate et le réactif dans une proportion que nous définissons plus loin, mais qui s'avère, en général, telle que le mélange se retrouve trop boueux pour l'obtention de grains à la dimension souhaitée; on ajoutera du produit recyclé F en proportion nécessaire pour ajuster le mélange à la consistance utile pour une bonne granulation ainsi qu'il est habituel de le faire dans des opérations classiques de granulation. Lorsque celle-ci est achevée, le produit est tamisé sur un crible à 2 toiles de manière à sélectionner la portion de produit à stocker S et à commercialiser A. Les fines et le refus du crible sont recyclés en F à travers un broyeur B. On ajustera les mailles du crible ainsi que l'efficacité du broyeur, de manière à harmoniser les proportions des produits finis et des produits recyclés à ce qui est nécessaire pour équilibrer pondéralement l'ensemble de l'opération et également à respecter la dimension moyenne voulue pour les grains à commercialiser.

La prise des grains est suffisante, généralement au bout d'une demi-heure à une heure de temps de granulation, permettant notamment un criblage sans risque anormal d'encrassement de tamis. Par contre la réaction continue de se parfaire dans les grains, nécessitant un stockage préalable à l'emploi dont la durée peut atteindre une dizaine d'heures.

Nous décrivons maintenant en détail les conditions à respecter pour obtenir le fertilisant nouveau objet de l'invention.

Le réactif doit être constitué d'un mélange urée-acide sulfurique dans les proportions molaires comprises entre 1 et 6 moles d'urée pour une mole d'acide et de préférence compris entre 2 et 4 moles d'urée pour une mole d'acide. La présence d'eau, en provenance notamment des matières premières ne doit pas excéder 10% et doit être de préférence inférieure à 6%. La température du réactif doit être maintenue au dessus de son point de fusion dans le cas où les proportions du mélange s'éloigneraient beaucoup de l'eutectique E tel que représenté sur la figure 1.

La proportion de réactif à utiliser par rapport au phosphate naturel doit être calculée comme indiquée maintenant. Compte tenu des entités étrangères contenues dans le phosphate naturel, et qui sont attaquables par les acides, un calcul avantageux consiste à se référer à la teneur en calcium du minerai. Pour une libération quasi totale du phosphore sous forme de phosphate monocalcique, on évaluera la teneur en calcium du minerai en valeur molaire; on retranchera alors la proportion molaire correspondant stœchiométriquement au P_2O_5 contenu dans le minerai et le restant de calcium servira de base au calcul de l'acide sulfurique nécessaire en admettant que le composé sulfurique final soit le sulfate de calcium. Des exemples de calcul sont décrits plus loin.

Un autre mode de réalisation selon l'invention est schématisé par la figure 4. Il concerne un moyen continu de fabrication et comporte un granulateur G alimenté en réactif R et en phosphate naturel P, ainsi qu'en produit recyclé en provenance du crible et du broyeur B, le tout proportionné comme indiqué dans le mode de réalisation précédemment décrit.

Un organe de stockage A permet de réaliser un temps de séjour des grains de manière à parachever la phase réactionnelle avant criblage. On opère également conformément au procédé en ajoutant pendant la granulation d'autres éléments pulvérulents ou solubles dans le réactif tels qu'un sel de potassium par exemple. On peut ainsi obtenir des fertilisants ternaires ou complets. Un avantage annexe du procédé concerne l'élimination complète des problèmes liés au sulfate de calcium et connu dans la profession sous le vocable de phospho-gypse. En effet, dans le procédé décrit, aucun résidu solide n'est à éliminer pendant la fabrication. Au contraire, le soufre nécessaire à la fertilisation se retrouve sous forme de sulfate grâce à l'attaque sulfurique, in situ, des composés qui lui sont combinables.

Enfin, les rendements en azote et P_2O_5 enregistrés dans l'un quelconque des procédés décrits sont voisins de 100%, les pertes éventuelles en produits fertilisants ne pouvant avoir qu'une origine technologique.

Exemple 1:

On opère dans un appareillage correspondant à celui décrit dans la figure 2 et dont la taille permet de traiter 1000 Kg de phosphate naturel du Maroc contenant 32% de P_2O_5 et 52% de CaO. On utilise du réactif sulfo-uréique contenant en proportions 3,6 moles d'urée pour une mole d'acide sulfurique. Le calcul de la quantité de réactif nécessaire est le suivant:

52% de CaO correspondent à 520 Kg soit 9285 moles

32% de P_2O_5 correspondent à 320 Kg soit 2253 moles

L'acide nécessaire au calcium restant à neutraliser est égal à:

$$9285 - 2253 = 7032 \text{ moles}$$

soit en acide pur: $7032 * 0,098 = 689 \text{ Kg}$

le réactif comprendra en urée: $7032 * 3,6 * 0,060 = 1519 \text{ Kg}$

soit au total 2208 Kg de réactif.

La masse totale à prévoir pour le réacteur sera donc de 3,2 tonnes, soit un volume utile nécessaire de l'ordre de 4 m³ pour le granulateur pour tenir compte du recyclage des produits finis. Dans le cas de l'emploi d'acide sulfurique ou d'urée moins purs, on ajustera les calculs pour tenir compte du titre des matières premières utilisées.

Le phosphate naturel est préalablement moulu de manière à présenter une granulométrie moyenne inférieure à 200 μ . Il est introduit dans le granulateur et on lui ajoute progressivement le réactif chauffé préalablement vers 50°C. La réaction exothermique concomitante avec la granulation conduit à une élévation de température que l'on tempère grâce à la double enveloppe pour la maintenir dans une fourchette comprise entre 60 et 70°C. On ajuste la granulation par des ajouts de produit pulvérulent en provenance d'une précédente opération, ou pour la toute première opération par du produit naturel non traité. Il est clair pour l'homme de l'art qu'au bout de quelques opérations successives, un régime stable intervient, permettant, par charges successives, de fabriquer l'engrais binaire, objet de l'invention. Le produit obtenu est maintenu en stockage réactionnel pendant 10 heures avant tamisage à la dimension de 2 à 4 mm, les refus et fines étant récupérés comme précédemment indiqué.

A titre d'exemple, nous donnons la composition moyenne des produits obtenus après la première, la troisième et la dixième opération:

	1 ^{er}	3 ^{ème}	10 ^{ème}
P ₂ O ₅ total	10,00	10,00	10,00
P ₂ O ₅ soluble eau	7,00	8,80	9,05
P ₂ O ₅ soluble citrate	8,50	9,00	9,80
N total	21,80	21,70	21,85
N uréique	20,50	20,40	20,55

L'ensemble des dosages sont effectués par les méthodes normalisées en usage dans la profession.

On remarquera que la solubilisation du phosphate correspond à 98% de produit assimilable au terme de cette série d'opérations.

Exemple 2:

En opérant dans des conditions semblables à l'exemple 1 mais en utilisant un réactif sulfo-uréique dans la proportion de 3 moles d'urée pour une mole d'acide, une nouvelle série d'opérations a été réalisée.

La quantité d'urée employée était de $7032 * 3 * 0,060 = 1265$ Kg, soit une masse de réactif de 1954 Kg et une masse réactionnelle totale de 2954 Kg.

Les résultats suivants ont été obtenus après la première, la troisième et la dixième opération:

	1 ^{er}	3 ^{ème}	10 ^{ème}
P ₂ O ₅ total	10,85	10,80	10,85
P ₂ O ₅ assimilable	9,45	10,00	10,50
N total	19,73	19,70	19,75

Exemple 3:

On utilise, toujours en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, du phosphate du Togo contenant 36,8% de P₂O₅ et 51,6% de CaO.

La quantité d'acide nécessaire pour la neutralisation devient, tous calculs fait de la même manière: 649 Kg.

Avec un réactif proportionné à 3 moles d'urée pour 1 mole d'acide, la quantité d'urée nécessaire devient: 1192 Kg soit une masse réactionnelle totale de 2841 Kg.

Les résultats obtenus sont les suivants:

P ₂ O ₅ assimilable	12,96	soit 99% du P ₂ O ₅ total
N total	19,31	

Exemple 4:

On opère comme dans l'exemple 1, par charges successives d'une tonne de phosphate pulvérulent de composition suivante: $P_2O_5 = 34\%$, $CaO = 51\%$.

On opère la granulation réactive avec un réactif contenant 2,5 moles d'urée par mole d'acide sulfurique, dans le but d'obtenir un taux de phosphore plus élevé dans le produit final et permettre un ajout de KCl afin de réaliser un engrais ternaire. Le calcul de la proportion nécessaire en réactif, compte tenu de ce qui a déjà été exposé, donne:

SO_4H_2	672 Kg
urée	1028 Kg

soit un total de mélange de 2700 Kg.

On ajoute 200 Kg de KCl dans le mélange au moment de la granulation. Après 10 opérations successives dans l'appareillage discontinu décrit sur la figure 2 et conformément à l'exemple 1, on obtient, par charge, environ 3 tonnes de marchandise granulée contenant:

P_2O_5 total	11,70%
P_2O_5 assimilable	11,34%
N total	15,20%
K_2O	12,50%

soit un engrais ternaire voisin de 12-15-12 particulièrement bien équilibré.

Exemple 5:

On opère dans une installation industrielle conforme à la figure 4 et conçue pour traiter 10 tonnes par heure de phosphate naturel pulvérulent. Le granulateur continu est alimenté à cette cadence et comporte une adduction de fines de recyclage prévu pour être ajusté entre 2 et 5 tonnes par heure de manière à harmoniser le processus de granulation avec la dimension souhaitée du produit final. Le réactif utilisé dans une proportion molaire de 3 moles d'urée pour 1 mole d'acide sulfurique a été préalablement fabriqué dans un dispositif conforme à la figure 2 à l'aide d'acide sulfurique industriel titrant 98% et d'urée industrielle granulée d'une pureté supérieure à 96%. Une quantité d'eau supplémentaire a été rajoutée dans une proportion de 5% par rapport au total de manière à assurer au réactif une stabilité sans cristallisation à la température de 25°C. L'ensemble réactionnel constitué dans le granulateur par un débit régulier des phosphates, de réactif et des produits recyclés s'établit à une température comprise entre 50 et 60°C du fait de l'exothermie de l'attaque réalisée à cette échelle dans des conditions quasi-adiabatiques.

Les grains sont introduits en continu, par le bord du granulateur dans un organe de maintien assurant au produit un séjour suffisant pour parfaire la prise des grains. Ceux-ci sont ensuite criblés en continu dans le tamis et séparés en trois parties. La fraction commercialisable constituée de grains compris entre 2 et 4 mm représente 70 à 80% du total tamisé. Le refus et les fines sont amenés au recyclage dans le granulateur à travers un organe de broyage et de stockage comme ~~organes~~ schématisé dans la figure 4. Le réglage de l'efficacité du broyage est réalisé de manière à ce que la fraction ramenée directement au tamis laisse suffisamment de marge au rajout utile de fines dans le granulateur pour en assurer un fonctionnement satisfaisant. Le produit ainsi obtenu titre en moyenne 12% de P_2O_5 assimilable et 13% de N total. Le phosphate se retrouve essentiellement sous forme mono-calcique et l'azote sous forme uréique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'engrais phospho-azotés granulés, caractérisé en ce qu'on traite, dans un granulateur du phosphate de calcium pulvérulent par un réactif sulfo-uréique contenant au moins une mole d'urée pour une mole d'acide sulfurique, la proportion de réactif étant suffisante pour transformer le phosphate de calcium en sulfate de calcium et en phosphate mono ou bi-calciqne, et on maintient la température du milieu réactionnel à une valeur comprise entre 20 et 80°C.
2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le phosphate de calcium est du phosphate de calcium naturel.
3. Procédé conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on procède au calibrage entre 1 et 5 mm du produit par tamisage et/ou concassage, les refus et les fines étant, après broyage, réintroduits dans le granulateur.
4. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité d'eau comprise entre 1 et 10% par rapport à la masse réactionnelle totale, cette quantité d'eau étant introduite dans le granulateur, soit en même temps que le phosphate, soit en mélange avec le réactif sulfo-uréique.
5. Procédé conforme à la revendication 3, caractérisé en ce qu'on réalise l'ensemble des opérations, à savoir la granulation, le tamisage des granulés, le broyage des refus et des fines, ainsi qu'un recyclage, d'une manière continue.
6. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on laisse reposer les granulés traités pendant une durée suffisante pour parfaire la transformation en phosphate mono ou bi-calciqne.
7. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on ajoute au milieu

réactionnel au moins un élément pulvérulent
complémentaire pour constituer un engrais ternaire.

8. Procédé conforme à la revendication 7,
caractérisé en ce que l'élément complémentaire est un sel
de potassium.

PL1/4

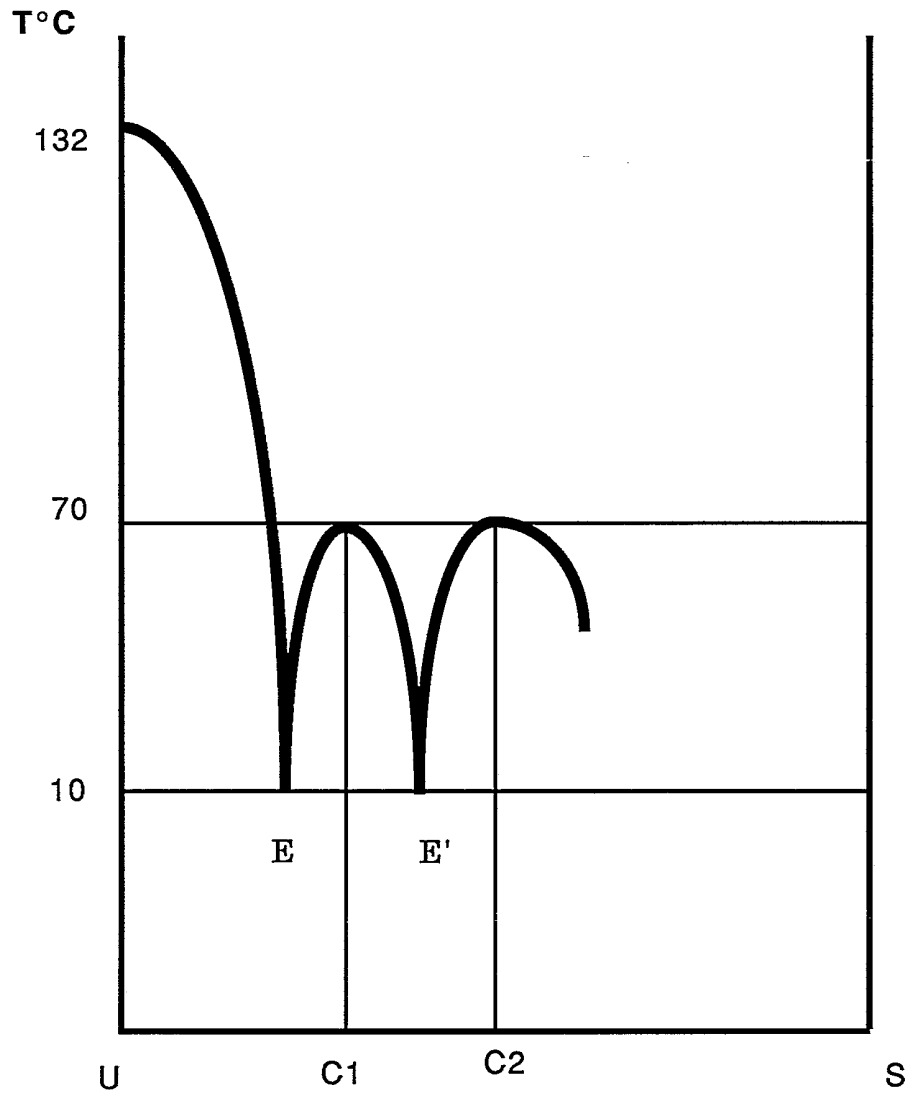


Figure 1

PL2/4

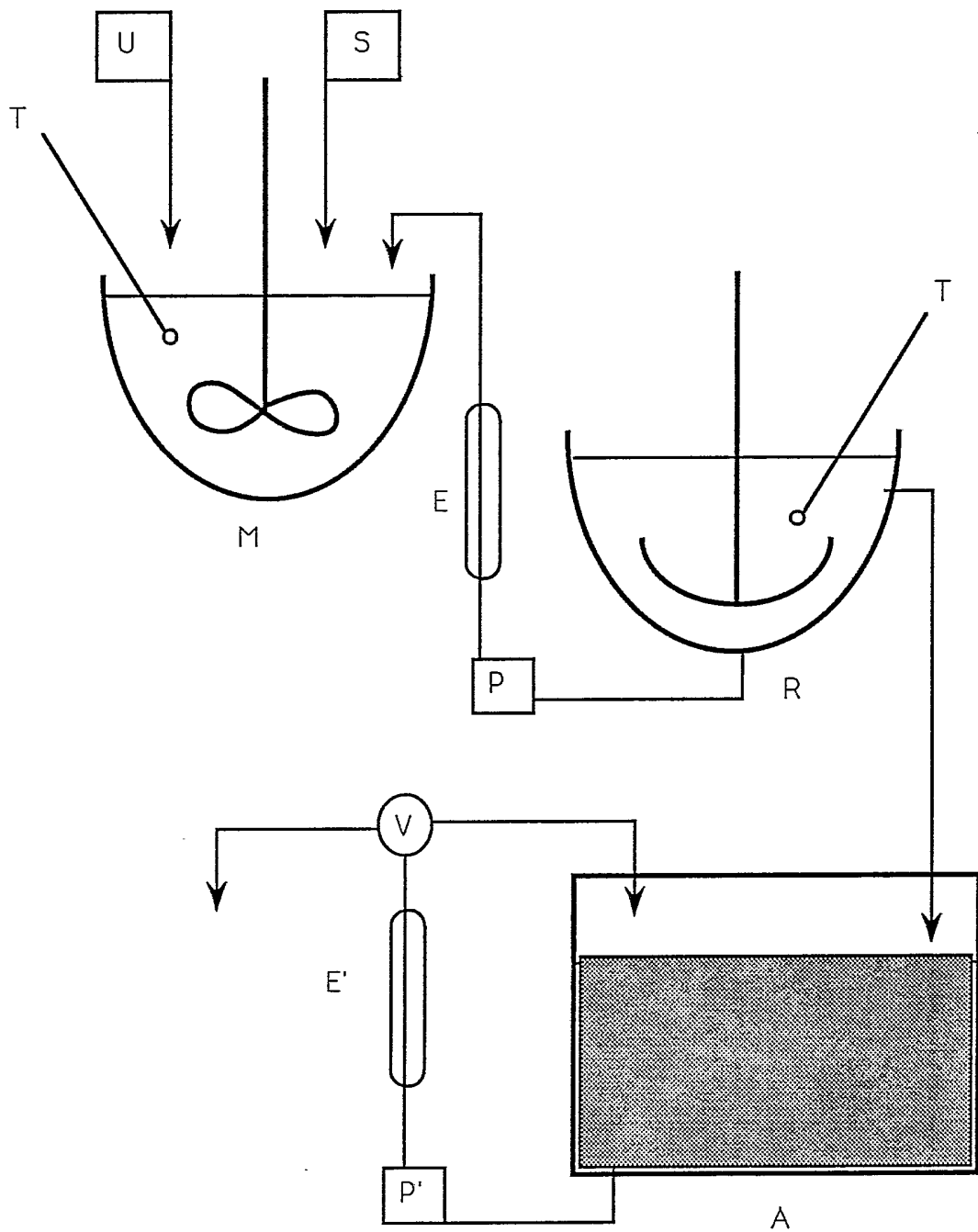


Figure 2

PL3/4

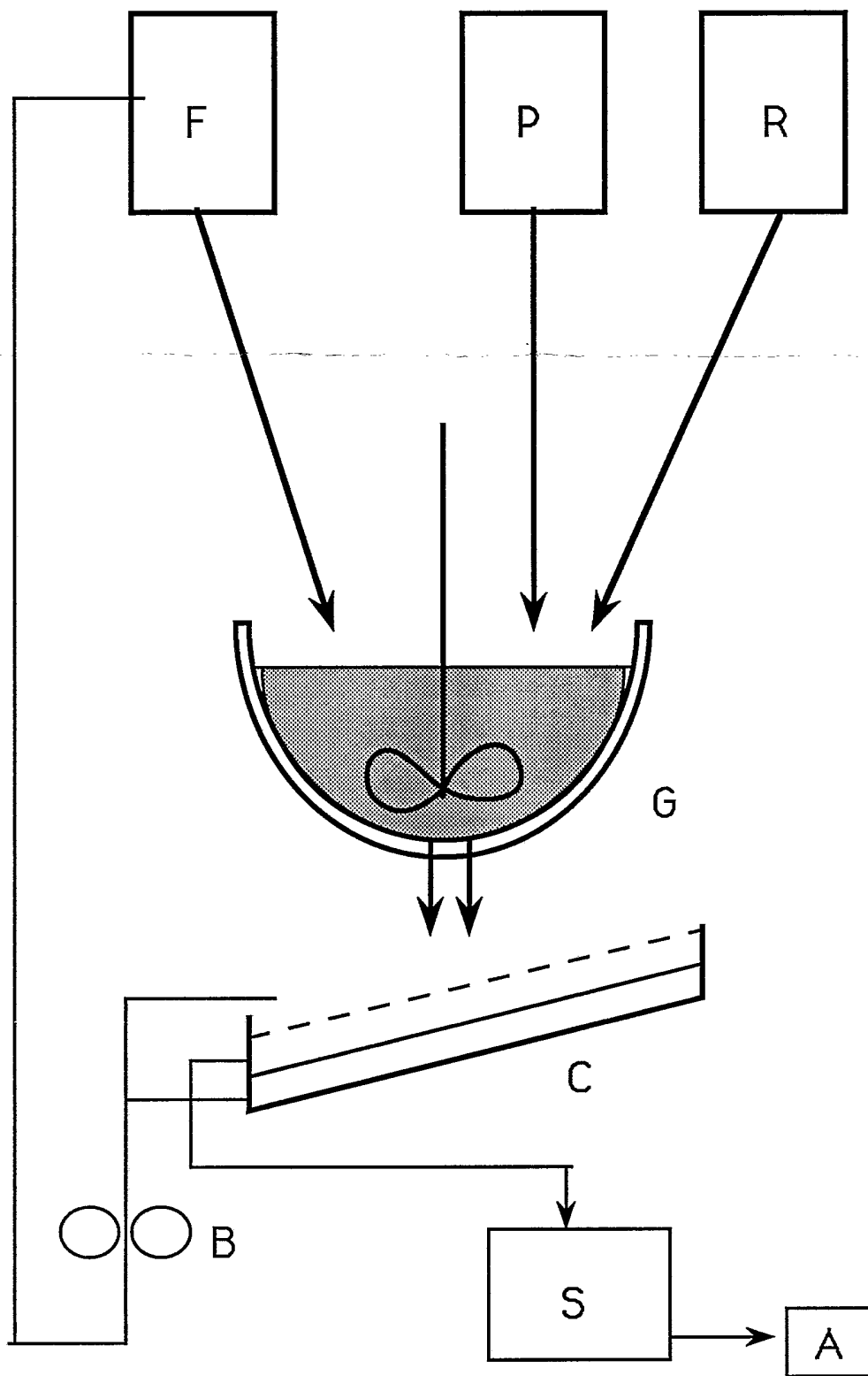


Figure 3

PL4/4

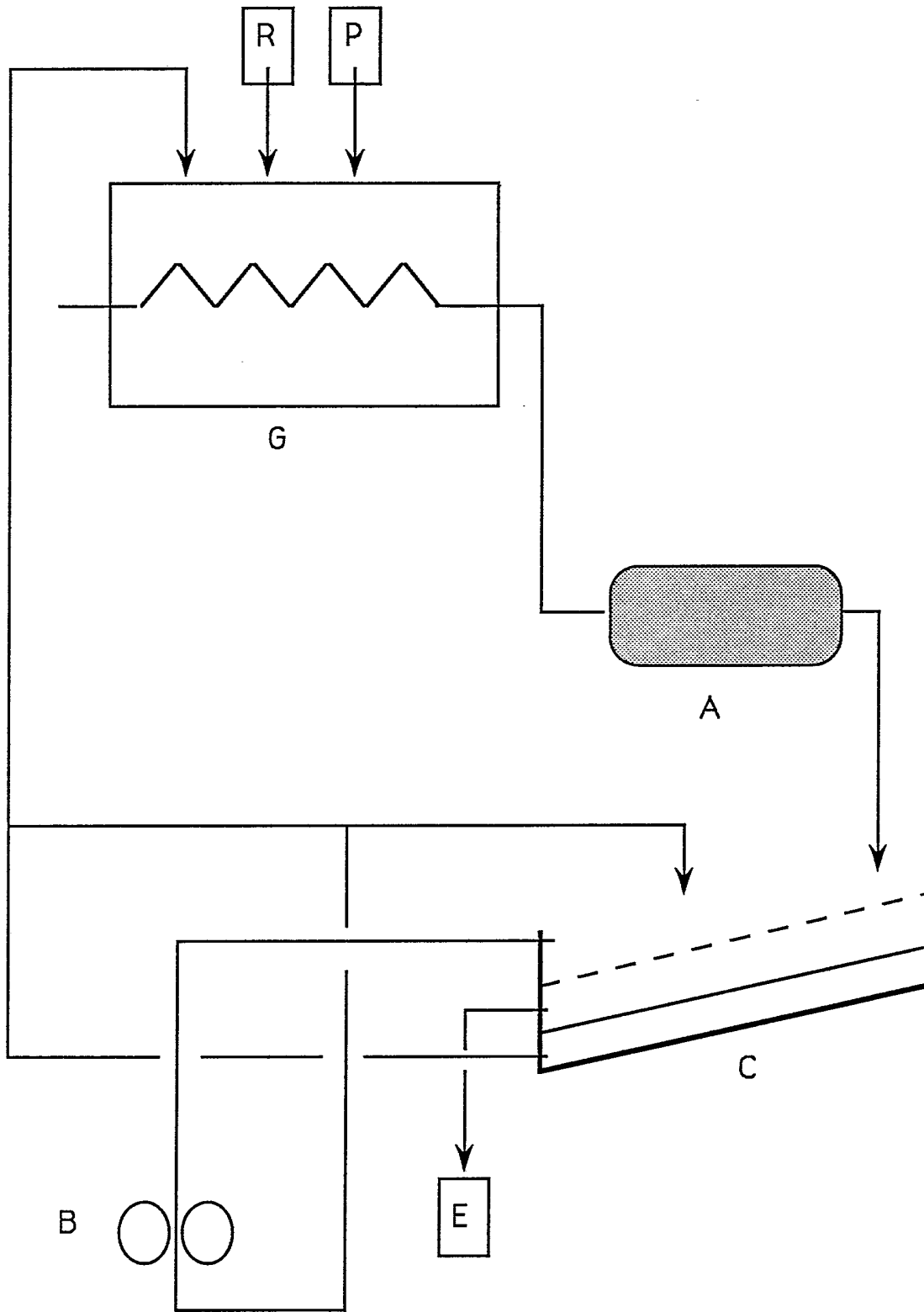


Figure 4