

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.122.463

Classification internationale :

C 01 b



Procédé de fabrication d'acide phosphorique.

Société anonyme dite : SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET D'ENGRAIS (S. I. A. P. E.) résidant en Tunisie.

Demandé le 2 mars 1955, à 15 heures, à Paris.

Délivré le 22 mai 1956. — Publié le 7 septembre 1956.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention est relative à la fabrication par voie humide d'acide phosphorique de concentration moyenne (30 à 38 % de P₂O₅) à partir du phosphate naturel et de l'acide sulfurique concentré.

Il est classique de produire de l'acide phosphorique en mélangeant du phosphate naturel, de l'acide sulfurique et de l'eau, et en filtrant le mélange obtenu d'acide phosphorique et de sulfate de chaux précipité.

Dans ce procédé, la difficulté réside dans la nécessité d'obtenir des cristaux de sulfate de chaux dont les dimensions et la forme soient telles qu'ils puissent être facilement séparés par filtration.

En effet, ce sulfate de chaux peut se présenter soit sous forme de bihydrate SO₄Ca·2H₂O, soit sous forme de semi-hydrate SO₄Ca·1/2H₂O, soit sous forme d'anhydrite SO₄Ca, suivant les conditions de température et de concentration en P₂O₅ de la liqueur phosphorique dans les cuves de réaction. Mais, de ces trois formes cristallines, seul le bihydrate est pratiquement stable une fois formé et donne un précipité filtrable et lavable.

On essaie donc presque toujours de maintenir dans les cuves de réaction une température et une concentration en P₂O₅ suffisamment basses pour obtenir avec certitude une précipitation de bihydrate.

Il n'y a pas de difficulté à maintenir la concentration en P₂O₅ à la valeur désirée, mais il n'en est pas de même en ce qui concerne la température, surtout lorsqu'on utilise de l'acide sulfurique concentré dont la dilution dans les cuves de réaction détermine un dégagement abondant de calories.

D'autre part, il est admis que la précipitation du sulfate de chaux est d'autant plus régulière et donne des cristaux d'autant plus facilement filtrables que la dispersion de l'acide sulfurique dans la bouillie en réaction est plus rapide. Aussi opère-t-on en général le mélange de la bouillie phosphorique et de l'acide sulfurique en agitant aussi violemment que possible.

La présente invention a pour objet un procédé qui, par des moyens simples et en utilisant un dispositif unique, permet simultanément d'effectuer les opérations de mélange intime et de régler à la valeur voulue la température à laquelle se déroule la réaction. Elle a également pour objet l'appareillage pour la mise en œuvre de ce procédé.

Le procédé conforme à l'invention consiste fondamentalement à mettre en présence la bouillie phosphorique en réaction avec l'acide sulfurique — la composition de la bouillie et la quantité d'acide sulfurique étant déterminées pour obtenir la teneur désirée en P₂O₅ dans le mélange résultant —, dans une enceinte étanche de volume relativement très grand par rapport à la quantité de mélange de bouillie de phosphate et d'acide sulfurique traitée à chaque instant et à brasser le mélange ainsi obtenu de façon suffisamment énergique pour déterminer sa projection sous forme de gouttelettes dans l'atmosphère surmontant ledit mélange dans l'enceinte tout en renouvelant de façon continue cette atmosphère par circulation d'un courant d'air dont le débit est d'autant plus grand que la température désirée pour la réaction est plus basse, l'introduction et l'évacuation du mélange réactionnel dans et hors de l'enceinte, respectivement, étant opérée de préférence de façon continue avec un débit prédéterminé pour assurer une réaction aussi complète que possible dans l'enceinte.

La projection du mélange réactionnel sous forme de gouttelettes permet d'assurer un contact aussi grand que possible entre ledit mélange et l'air qui se trouve dans la partie supérieure de l'enceinte. Simultanément, la circulation d'air dans cette partie supérieure entraîne la vapeur d'eau qui se dégage.

La circulation d'air à la partie supérieure de l'enceinte peut être réalisée au moyen d'un ventilateur extérieur donnant un débit plus ou moins important mais, en donnant des caractéristiques convenables au dispositif assurant la dispersion en surface de la

bouillie, on peut lui faire jouer simultanément le rôle de ventilateur qui aspire l'air à l'extérieur de l'enceinte, le brasse dans sa zone axiale, pour améliorer son contact avec les gouttelettes de liquide et le refoule, chargé de vapeur d'eau, à l'extérieur.

La régulation de la température, dans ce dernier cas, est obtenue en étranglant plus ou moins, au moyen d'un registre, l'orifice d'entrée d'air dans l'enceinte.

Il résulte de ce qui précède que l'évacuation des calories excédentaires est effectuée au moment et à l'endroit mêmes où elles se produisent, soit par la dilution de l'acide sulfurique dans la bouillie en réaction, soit par cette dilution et par l'attaque du phosphate par l'acide phosphorique et l'acide sulfurique. Comme, d'autre part, le mélange est très énergiquement agité, sa composition et sa température sont très homogènes.

En outre, il se produit une auto-régulation en ce qui concerne la dissipation de chaleur. En effet, si, pour une cause accidentelle, la température de la bouillie a tendance à croître, sa tension de vapeur augmente ainsi que l'évaporation dans le courant d'air, ce qui détermine un accroissement du refroidissement de la bouillie.

Un avantage accessoire du procédé résulte du fait que, par évaporation, la solution d'acide phosphorique se concentre. Pour une teneur finale en P2O5 donnée, il est donc possible d'introduire dans l'enceinte de réaction une quantité d'eau supérieure à celle qui est nécessaire. Comme cette eau provient normalement du lavage du précipité de sulfate de chaux précédemment produit, ce lavage en sera amélioré d'autant.

Un autre avantage accessoire du procédé conforme à l'invention consiste dans la destruction des mousses qui ont tendance à se former principalement dans l'attaque de phosphates fortement chargés en matières organiques.

La bouillie de phosphate, éventuellement additionnée d'acide phosphorique recyclé provenant d'une opération précédente peut, soit être préparée avant son introduction dans l'enceinte de réaction, soit être formée dans cette enceinte même, dans laquelle on introduit alors simultanément le phosphate, l'eau, provenant de préférence du lavage du sulfate de chaux précédemment produit, éventuellement l'acide phosphorique de recyclage et l'acide sulfurique.

Compte tenu de ce qui a été exposé ci-dessus au sujet de la constitution particulière qui peut être donnée à l'agitateur, l'invention permet de réaliser les opérations fondamentales de fabrication de l'acide phosphorique dans un seul appareil, c'est-à-dire avec un minimum d'investissements et d'entretien, cet appareil formant à lui seul :

1^o Un appareil de mélange solide et liquide de compositions différentes;

2^o Un appareil de brassage du liquide dans lequel se dégagent des calories avec de l'air froid renouvelé;

3^o Un ventilateur assurant le renouvellement de l'air (prenant l'air froid dans la zone axiale de la cuve et le rejetant chargé de vapeur sur sa périphérie;

4^o Un brise-mousses détruisant les mousses qui se forment par action de l'acide sulfurique sur les matières organiques de phosphate, au fur et à mesure de leur formation et à l'occasion notamment du dégagement de CO₂.

Pour permettre la marche continue, les moyens d'évacuation du mélange réactionnel hors de l'enceinte de réaction sont de préférence constitués par un trop-plein de large section prenant en profondeur par une cheminée.

En particulier, dans le cas où la formation de la bouillie phosphorique a lieu dans la cuve même de réaction, l'arbre portant le disque agitateur est avantageusement muni, à un niveau inférieur à celui prévu pour le mélange réactionnel, d'un second agitateur agencé pour brasser ledit mélange en profondeur.

Si la bouillie est préparée à part, la cuve ci-dessus définie peut être associée à une seconde cuve dans laquelle est opérée la préparation de la bouillie et qui est elle-même munie d'un agitateur.

Les dessins annexés représentent deux exemples de réalisation du dispositif pour la mise en œuvre de l'invention sans ventilateur extérieur. Dans ces dessins :

Fig. 1 est une coupe verticale schématique d'un dispositif utilisable dans le cas où la bouillie est formée dans l'enceinte même de réaction;

Fig. 2 est une vue analogue d'un dispositif prévu pour le cas où la bouillie est formée au préalable.

Tel qu'il est représenté à la fig. 1, le dispositif comporte une cuve fermée 1, plombée et briquetée intérieurement. Cette cuve comporte, à sa partie supérieure, une gaine d'arrivée d'air 2 et une cheminée d'évacuation 3, et est munie de conduites 4, 5 et 6 représentées schématiquement et destinées respectivement à l'introduction de phosphate, d'acide sulfurique et d'eau provenant du lavage du sulfate de chaux séparé par filtration au cours d'opérations précédentes. Un trop-plein 7, de large section, alimenté par une cheminée 7a, permet d'évacuer de façon continue le mélange réactionnel vers une cuve 8, munie d'un agitateur rotatif 9 et dans laquelle la réaction est parachevée, ladite cuve 8 étant elle-même munie d'un trop-plein 10 alimenté à travers une cheminée 10a et par lequel les produits de la réaction sont dirigés vers les appareils réalisant les opérations subséquentes comprenant au premier chef la séparation par filtration et lavages du sulfate de chaux précipité au cours de la réaction.

Dans la cuve 1 est en outre monté à rotation un

arbre 11, entraîné par un moteur, non représenté, et portant, d'une part, au niveau du seuil du trop-plein 7, un agitateur constitué par un disque horizontal 12 muni, à sa périphérie, de palettes 13 et, d'autre part, au-dessous de ce niveau, un agitateur usuel à palettes 14.

L'arbre 11 est entraîné à une vitesse suffisamment élevée pour que l'agitateur 12-13 détermine la projection de la bouillie 15, sous forme de gouttelettes, dans la partie supérieure de la cuve 1, en même temps que le courant d'air provoqué par la rotation de l'agitateur 12 assure l'entraînement par la cheminée 3 de la vapeur d'eau qui se forme. Un registre 2a, disposé sur la gaine 2, permet de régler le débit de l'air ainsi mis en circulation, ce registre devant être d'autant plus ouvert, et en conséquence le débit d'air étant d'autant plus élevé que la température de réaction que l'on désire maintenir est plus basse. L'agitateur 14 assure un brassage en profondeur de la bouillie.

A titre d'exemple, pour une production de 300 m³ par jour d'acide phosphorique à 38 % de P₂O₅, on a utilisé une installation présentant les caractéristiques suivantes :

Cuve 1 :

Diamètre, 5 m;
Hauteur, 5 m;
Niveau inférieur trop-plein 7, 2,75 m.

Agitateur 12-13 :

Diamètre du disque 12, 1,30 m;
Hauteur totale des palettes 13, 0,70 m;
Hauteur au-dessus du disque 12, 0,60 m;
Hauteur au-dessous du disque 12, 0,10 m;
Largeur des palettes 13, 0,25 m;
Diamètre hors-tout, 1,50 m;

Inclinaison des palettes sur le plan du disque 12, 75°;

Vitesse de rotation, 60 t/mn.

Circulation d'air :

Diamètre de la gaine 2, 0,80 m;
Section de la cheminée 3, 5 m².

Conditions opératoires :

Débit d'introduction de phosphate 65 % (PO₄)₂ Ca₃, 25 t/h;

Débit d'introduction du SO₄H₂ 98 %, 20 t/h;

Débit d'introduction de l'eau à 30 % de PO₄H₃ environ, 26 m³/h;

Débit d'introduction d'air, suffisant pour maintenir la température à 75° C, 130 000 m³/h.

Le dispositif représenté à la fig. 2 comporte une cuve 1 analogue à celle de la fig. 1, avec cette différence que l'arbre porte un seul agitateur 12-13 et que seule subsiste la conduite 5 d'introduction d'acide sulfurique, tandis que dans la cuve 1, du côté opposé au trop-plein 7, débouche une conduite raccordée au trop-plein 16 d'une cuve 17 munie d'un agitateur rotatif 18 et de conduites 4a d'arrivée de phosphate, 6a d'arrivée d'eau de lavage du sul-

fate de chaux et 19 d'arrivée de bouillie prélevée à la sortie de la cuve 8, non représentée à la fig. 2 mais à laquelle aboutit le trop-plein 7, comme dans l'exemple de la fig. 1.

A titre d'exemple, pour une production de 300 m³ par jour d'acide phosphorique à 38 % de P₂O₅, on a utilisé une installation présentant les caractéristiques suivantes :

Cuve 1 :

Diamètre, 4 m;
Hauteur, 4 m;
Niveau seuil trop-plein 7, 0,80 m.

Agitateur 12-13 :

Diamètre du disque 12, 0,70 m;
Hauteur totale des palettes 13, 0,70 m;
Hauteur au-dessus du disque 12, 0,60 m;
Hauteur au-dessous du disque 12, 0,10 m;
Largeur des palettes 13, 0,20 m;
Diamètre hors-tout, 0,90 m;
Vitesse de rotation, 100 t/mn.

Cuve 17 :

Diamètre, 4 m;
Hauteur, 4 m;
Niveau seuil trop-plein 16, 2,75 m.

Agitateur 18 :

Hauteur des palettes, 0,20 m;
Largeur des palettes, 0,25 m;
Diamètre hors-tout, 1 m;
Vitesse de rotation, 100 t/mn.

Circulation d'air :

Diamètre de la gaine 2, 0,80 m;
Section de la cheminée 3, 4 m².

Conditions opératoires :

Débit d'introduction de phosphate 65 % (PO₄)₂ Ca₃, 25 t/h;

Débit d'introduction de SO₄H₂ 98 %, 20 t/h;

Débit d'introduction de l'eau à 30 % de PO₄H₃ environ, 26 m³/h;

Débit d'introduction d'air suffisant pour maintenir la température à 75° C, 130 000 m³.

On conçoit que le procédé et le dispositif conformes à l'invention peuvent s'appliquer dans tous les cas où il est nécessaire d'effectuer le refroidissement d'un liquide ou d'une bouillie :

Soit pour évacuer les calories excédentaires dans la réalisation de réactions exothermiques telles que la dilution par l'eau de l'acide sulfurique blanc du commerce, la fabrication du superphosphate par action de l'acide nitrique ou du mélange sulfonitrique sur le phosphate tricalcique, la nitration par le mélange sulfonitrique des matières premières servant habituellement à la fabrication des explosifs ou des matières colorantes telles que nitrobenzène, nitro-naphtalène, nitrotoluène, etc.;

Soit en dehors des réactions exothermiques, pour refroidir un liquide ou une bouillie chauffés dans une opération antérieure, par exemple pour refroidir

de l'eau à la sortie des condenseurs par surface ou par mélange.

Ce procédé est particulièrement avantageux dans le cas où le produit à refroidir est volatil ou en solution dans un liquide volatil à la température d'introduction dans l'enceinte, par exemple de l'eau. La mise en contact intime de l'atmosphère gazeuse (choisie suivant la nature des produits à refroidir) avec le liquide volatil en favorise l'évaporation qui intensifie le refroidissement. Simultanément, dans le cas d'une solution, il se produit une concentration, phénomène parfois recherché.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1^o Un procédé de fabrication d'acide phosphorique par mélange de phosphate naturel, d'acide sulfurique et d'eau, puis séparation, par filtration, de l'acide phosphorique et du sulfate de chaux formés, consistant fondamentalement à mettre en présence une bouillie de phosphate étendu d'eau, de préférence de l'eau chargée d'acide phosphorique et provenant du lavage du sulfate de chaux obtenu lors d'une opération précédente, et de l'acide sulfurique, en quantités respectives calculées pour maintenir la teneur désirée en P₂O₅ dans le mélange réactionnel, dans une enceinte à couvercle sensiblement étanche, de volume relativement très grand par rapport à la quantité de mélange de bouillie de phosphate et d'acide phosphorique traitée à chaque instant, et à brasser le mélange réactionnel de façon suffisamment énergique pour déterminer sa projection sous forme de gouttelettes dans l'atmosphère surmontant ledit mélange dans l'enceinte tout en renouvelant de façon continue cette atmosphère par circulation d'un courant d'air dont le débit est d'autant plus grand que la température désirée pour la réaction est plus basse, l'introduction et l'évacuation du mélange réactionnel dans et hors de l'enceinte, respectivement, étant opérées de préférence de façon continue avec un débit prédéterminé pour assurer une réaction aussi complète que possible dans l'enceinte.

2^o Dans un tel procédé, le fait que :

a. La bouillie de phosphate, éventuellement additionnée d'acide phosphorique recyclé provenant d'une opération précédente est préparée avant son introduction dans l'enceinte de réaction;

b. La bouillie de phosphate est formée dans l'enceinte même de réaction, en introduisant simultanément dans cette dernière le phosphate, l'eau, provenant de préférence du lavage du sulfate de chaux précédemment produit, éventuellement l'acide phosphorique de recyclage, et l'acide sulfurique.

3^o Un dispositif pour la mise en œuvre du procédé défini au paragraphe 1^o et 2^o ci-dessus, comportant principalement une cuve de réaction à couvercle sensiblement étanche, munie de moyens pour introduire, de préférence de façon continue au voisinage de sa partie inférieure, les matières constituant le mélange réactionnel, et pour évacuer de façon continue ledit mélange, ainsi que de conduites d'arrivée et d'évacuation d'air, débouchant au voisinage de la partie supérieure de ladite cuve, agencée pour être entraînée en rotation et portant, au niveau auquel le mélange réactionnel est maintenu dans la cuve, un agitateur constitué par un disque muni de palettes périphériques coupant ce disque suivant une direction sensiblement radiale.

4^o Dans un tel dispositif, les caractéristiques complémentaires ci-après considérées isolément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

a. Les moyens d'évacuation continue du mélange réactionnel sont constitués par un trop-plein de large section;

b. Les palettes du disque agitateur sont perpendiculaires au plan du disque ou plus ou moins inclinées par rapport à ce plan;

c. L'arbre portant le disque agitateur est muni, à un niveau inférieur à celui prévu pour le mélange réactionnel, d'un second agitateur agencé pour brasser ledit mélange en profondeur;

d. La cuve de réaction est associée à une seconde cuve dans laquelle est opérée la préparation de la bouillie et qui est elle-même munie d'un agitateur;

e. Un ventilateur est disposé pour assurer la circulation de l'air, de préférence dans ou au voisinage immédiat du conduit d'arrivée de l'air.

Société anonyme dite : SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE
D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET D'ENGRAIS

(S. I. A. P. E.).

Par procuration :

HARLÉ et LÉCHOPIEZ.

Fig.1

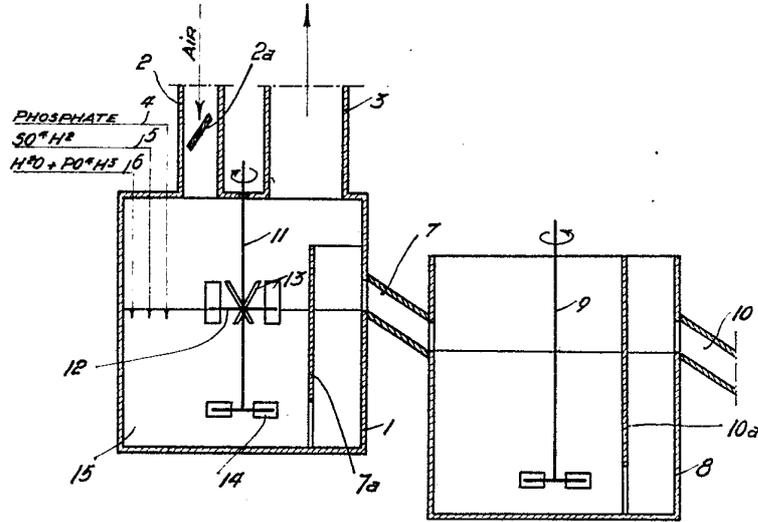


Fig.2

