

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE  
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL  
ET SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



① 1.592.005

## BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt . . . . . 174.147 - Paris.
- ②② Date de dépôt . . . . . 18 novembre 1968, à 14 h 22 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance . . . . . 4 mai 1970.
- ④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle.* 12 juin 1970 (n° 24).
- ⑤① Classification internationale . . . . . **C 01 b.**
- ⑤④ **Réacteur pour la fabrication d'acide phosphorique par voie humide et mode de mise en œuvre dudit réacteur.**
- ⑦② Invention :
- ⑦① Déposant : Société Anonyme dite : SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE D'ACIDE PHOSPHORIQUE  
ET D'ENGRAIS (S.I.A.P.E.), résidant en Tunisie.
- Mandataire : Harlé & Léchopiez.
- ③① Priorité conventionnelle :
- ③② ③③ ③① *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 un réacteur permettant de fabriquer de l'acide phosphorique par voie humide, à partir de phosphate naturel et d'acide sulfurique concentré ou dilué.

Il est classique de produire de l'acide phosphorique en attaquant  
5 le phosphate naturel en phase liquide aqueuse par de l'acide sulfurique et en filtrant le mélange obtenu d'acide phosphorique et de sulfate de calcium 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  
10 telles qu'ils puissent être facilement séparés par filtration. On sait que les cristaux de gypse ou bihydrate  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se prêtent le mieux à la filtration et au lavage. On essaie donc en général de maintenir dans les cuves de réaction une température et une concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$  suffisamment basses pour obtenir avec certitude une précipitation  
15 de bihydrate. 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  
20 agitant aussi violemment que possible.

La présente invention propose un réacteur qui permet de répondre simultanément aux trois objets ci-après :

- obtention d'un mélange intime des constituants et ce dans une courte période de temps,
  - 25 -évacuation efficace de la chaleur de réaction, ce qui permet de contrôler la température du milieu réactionnel,
  - réalisation d'une circulation intense du milieu réactionnel, ce qui permet une dispersion rapide des phases liquides tendant à se sursaturer au contact des produits frais introduits.
- 30 Ainsi, le réacteur selon l'invention répond essentiellement aux besoins d'une production en continu et sur une grande échelle d'acide phosphorique par le procédé de voie humide.

La conception du nouveau réacteur en cause met à profit certains des enseignements du brevet français n°1.122.463. Le procédé de fabrication d'acide phosphorique décrit dans ce brevet consiste 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  
35 la teneur désirée en  $\text{P}_2\text{O}_5$  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. Le brevet français n°1.122.463 décrit également un dispositif pour la mise en oeuvre d'un tel procédé qui comporte en particulier, en plus des moyens d'introduction et d'évacuation des réactifs, un agitateur constitué par un disque muni de palettes périphériques et déterminant la projection de la bouillie sous forme de gouttelettes, ainsi que des conduites d'arrivée et d'évacuation d'air, débouchant au voisinage de la partie supérieure de la cuve.

Le réacteur qui fait l'objet de la présente invention, se présente sous la forme générale d'un récipient cylindrique à couvercle sensiblement étanche avec des moyens pour y faire circuler de l'air au voisinage de la partie supérieure, et il comprend essentiellement:

(1) une première cuve cylindrique  
(2) une deuxième cuve cylindrique, située à l'intérieur de la première cuve et dont l'axe est parallèle à celui de cette dernière mais dans une position excentrée, ce qui délimite dans le réacteur une première zone, correspondant à l'intérieur de la deuxième cuve et une deuxième zone, annulaire, située entre la première et la deuxième cuves et ayant une section en forme de croissant, les moyens d'introduction des réactifs (phosphate, acide sulfurique, eau provenant de préférence des eaux de lavage du gypse produit par une opération précédente) débouchant au sommet de ladite deuxième cuve, laquelle possède à la base au moins une ouverture communiquant avec la première cuve et, à un certain niveau, correspondant à celui des réactifs, au moins une autre ouverture pour l'évacuation du milieu réactionnel,

(3) deux parois radiales de séparation s'étendant entre la première et la deuxième cuves, dans la partie de la zone en forme de croissant où la distance entre la première et la deuxième cuves est voisine du minimum, ce qui délimite dans le réacteur une troisième zone comprise entre lesdites parois et la périphérie de chaque cuve, l'une desdites parois possédant au moins une ouverture communiquant avec la deuxième zone,

(4) au moins un rotor principal constitué d'un agitateur à pales verticales et disposé sensiblement dans l'axe de la deuxième cuve

(5) une pluralité d'agitateurs répartis dans la deuxième zone annulaire,

(6) au moins un agitateur disposé dans la troisième zone pour l'évacuation du mélange d'acide phosphorique et de gypse.

Le volume total de la première cuve est évidemment déterminé en fonction de la quantité d'acide phosphorique à produire.

Le rotor principal agit comme une pompe centrifuge. Il présente par exemple quatre pales verticales. L'arbre du rotor peut être prolongé  
5 par un agitateur en forme d'hélice qui brasse en profondeur la masse du milieu en cours de réaction.

La masse réactionnelle, qui se présente sous forme d'une phase liquide grossière, pénètre dans la deuxième cuve par une ou plusieurs ouvertures, par exemple deux, situées à la base de cette cuve. Grâce au travail  
10 de pompage accompli par le rotor, la masse circule globalement de bas en haut à travers la deuxième cuve et sort en trop-plein par une ouverture débouchant dans la deuxième zone. Des volets ou registres de réglage peuvent équiper la paroi de la deuxième cuve, à l'entrée et à la sortie des réactifs. Les agitateurs répartis dans la deuxième zone sont  
15 avantageusement du type à double turbine, l'une des turbines étant immergée tandis que l'autre est semi-immersée, à l'exception du dernier agitateur (lorsqu'on les compte dans le sens de la circulation des réactifs), ledit agitateur étant disposé en vis à vis de l'ouverture pratiquée à la base de la deuxième cuve et ne possédant qu'une turbine semi-  
20 immergée de vitesse réglable.

Selon une autre caractéristique complémentaire et avantageuse de l'invention, l'espace compris entre le niveau du liquide et le couvercle du réacteur est maintenu à une valeur faible, ceci afin d'accroître la vitesse de circulation d'air.

25 L'invention sera illustrée plus en détails en référence aux dessins schématiques annexés pour lesquels:

Fig. 1 est une vue en plan schématique de la disposition générale du réacteur;

Fig. 2 représente d'une façon plus détaillée, la deuxième cuve avec le  
30 couvercle et le rotor principal, ainsi que la deuxième zone du réacteur se trouvant au niveau de la sortie des réactifs de la deuxième cuve.

Pour la commodité de l'exposé, les caractéristiques de structure des divers organes du réacteur seront décrits en même temps que leur fonction, ce qui permettra de préciser le rôle des moyens de l'invention.

35 En référence aux dessins annexés, le réacteur est essentiellement constitué par une grande cuve cylindrique 1 dont le volume total est fonction du tonnage journalier prévu pour le réacteur. La cuve 1 est obturée à sa partie supérieure par un couvercle sensiblement étanche 11. A l'intérieur de cette cuve cylindrique 1, se trouve une deuxième  
40 cuve 2 également cylindrique et qui se trouve placée en dehors du centre de la première cuve. Par conséquent, le volume de la grande cuve 1 est réparti en deux zones dont l'une 3, la plus petite, est cylindrique et la deuxième 4 en forme de croissant. Ce croissant 4 ou

couloir annulaire est cloisonné dans la partie la plus étroite par deux murs 5,6 de séparation qui forment une troisième zone 7. Cette dernière, la plus petite, servira de bac de pompage pour l'évacuation.

Dans la partie cylindrique 3 intérieure se trouve le rotor 8 tel  
5 qu'il est représenté à la figure 2, le rotor 8 est constitué par un agitateur 9 à quatre pales verticales 10. En tournant dans la cuve cylindrique 2 le rotor 8 agit comme pompe centrifuge. A la base du cylindre intérieur 2, se trouve une ouverture 11 qui permet l'entrée des produits réactionnels recyclés. Une autre ouverture 12 peut également  
10 avec avantage être ménagée à la base du cylindre 2, dans le même but, pour favoriser la répartition des produits recyclés. A la hauteur, du niveau du liquide dans la cuve 2, se trouve une deuxième ouverture 13 qui permet la sortie de la bouillie ainsi pompée par le rotor 8. Le milieu liquide refoulé au niveau supérieur de la cuve cylindrique 2  
15 est évacué dans la zone du couloir 4 en forme de croissant et, après avoir parcouru celui-ci, revient dans la zone cylindrique par l'ouverture 11,12 de la base mentionnée plus haut (voir flèches de circulation portées sur les figures 1 et 2).

L'alimentation en phosphate, en acide sulfurique et en eau de lavage  
20 revenant de l'opération de filtration de gypse, se fait dans la partie cylindrique centrale 2, c'est-à-dire, dans la pompe même du réacteur. Le travail intense du rotor 8 provoque un mélange intime des réactifs. La formation de mousse provoquée par la présence de carbonate contenu dans le phosphate naturel abaisse le poids spécifique du li-  
25 quide à cet endroit. Le travail de pompage par le rotor 8 est donc encore intensifié par l'effet de la différence de densité puisque la colonne du liquide de la partie du couloir 4 en forme de croissant aura une pression plus forte que celle contenue dans le cylindre intérieur 2. Par ce fait, le débordement depuis le cylindre intérieur 2 vers le  
30 couloir 4 par l'ouverture 13 s'en trouve encore accéléré. Deux volets de réglage (non représentés) à l'entrée 11 et à la sortie 13 de la cuve cylindrique 2 permettent de freiner le débit de circulation afin d'obtenir les meilleures conditions suivant le phosphate utilisé. Les réactifs ainsi alimentés se trouvent énergiquement dispersés dans un  
35 milieu en circulation intense, ce qui permet de les dissiper très rapidement dans un volume très grand et d'éviter au maximum des valeurs de sursaturation élevées. En même temps, et, comme les pales 10 de rotor travaillent en immersion incomplète, une projection intense 14 de bouillie et d'émulsion est réalisée à travers la partie supérieure  
40 du volume cylindrique. Celle-ci étant traversée par un courant d'air aspiré par un ventilateur 15 extérieur, un refroidissement intense du milieu liquide est réalisé.

La même opération provoque également la destruction partielle des mousses formées au cours de la réaction.

La réaction ainsi que la démulsi-  
fication de la bouillie sont pour-  
suivies dans le couloir 4 en forme de croissant grâce à des agitateurs  
5 16 à double turbine disposés dans cette zone , chaque agitateur étant  
muni d'une turbine immergée et d'une turbine semi-immergée. À la fin  
de ce volume de réaction secondaire formé par le couloir 4 en forme de  
croissant, se trouve dans la partie la plus étroite, un agitateur 17  
comportant seulement la turbine inférieure mais de vitesse réglable .  
10 Cet agitateur 17, placé en face de l'entrée 11, 12 à la base du cylin-  
dre 2 intérieur, permet d'augmenter et de régler la pression d'entrée  
dans ce cylindre, c'est-à-dire d'ajouter un facteur de réglage au dé-  
bit de circulation. Lors du retour du circuit liquide dans la partie  
inférieure du volume cylindrique 3, il faut évidemment qu'il n'y ait  
15 pas de rotation centrifuge qui agirait dans le sens contraire à la cir-  
culation. D'ailleurs à cet effet, on prévoit à la base de cette par-  
tie cylindrique 2 des brise-courants 18 qui évitent un tel mouvement.  
Afin d'éviter des décantations dans cette partie, un agitateur 19 en  
forme d'hélice, qui est fixé sur le prolongement de l'arbre du rotor  
20 8 permet de maintenir le solide en suspension et de faciliter le mouve-  
ment ascendant dans cette zone 3. La bouillie du couloir 4 passe par  
débordement au-dessus de la paroi 5 et parvient dans la zone d'évacua-  
tion 7 où elle est brassée par un agitateur 18 et pompée en 19 pour  
parvenir à l'installation de filtration.

25 Afin d'obtenir un maximum d'efficacité du point de vue refroidisse-  
ment, l'espace 20 compris entre le niveau du liquide 3 et le couvercle  
21 du réacteur est maintenu dans des limites très restreintes . Ainsi  
le niveau moyen du liquide, en régime permanent, se trouve à peu de dis-  
tance du couvercle 21 qui obture de façon sensiblement étanche le réac-  
30 teur . On augmente ainsi la vitesse de l'air circulant en cet endroit.  
Le courant d'air est également aspiré à travers le couloir 4 en for-  
me de croissant où le refroidissement se poursuit . On peut aussi at-  
teindre et maintenir le palier de températures entre le point d'ad-  
dition des réactifs et la bouillie de retour , ce qui favorise la cris-  
35 tallisation . La forme en croissant du couloir 4 est particulièrement  
adaptée pour éviter des court-circuitages au sein du liquide, qui au-  
raient pour effet d'espacer le temps de séjour statistique des parti-  
cules en circuit fermé ainsi que de celles qui vont à la filtration  
par le débordement dans la zone 7 . En effet, dans un réacteur de cris-  
40 tallisation, on sait que la répartition statistique des âges moyens  
de différentes particules varie selon les dispositions intérieures et  
des court-circuitages possibles. Le retrécissement du couloir 4 en for-  
me de croissant permet de réduire des effets de court-circuitages au  
sein du circuit intérieur . La disposition des ouvertures 11, 12 par la

recirculation qui peuvent être réglées et variées ainsi que le débit de recirculation qui peut être contrôlé permettent d'agir sur le temps de séjour statistique des cristaux dans ce réacteur.

Grâce à l'agencement de ce nouveau réacteur, l'invention permet de réaliser les conditions fondamentales d'une bonne cristallisation dans la fabrication d'acide phosphorique. Le rotor principal 8 constitue à lui seul :

- 1°) Un appareil de mélange intime solide-liquide.
- 2°) Une pompe centrifuge à grand débit travaillant dans la bouillie émulsionnée.
- 3°) Un refroidisseur de bouillie par projection à travers le volume supérieur du réacteur.
- 4°) Un brise-mousse détruisant les mousses formées lors de l'attaque par le dégagement de gaz carbonique et la présence de matières organiques.

Ces quatre fonctions réunies en une seule, permettent l'introduction de tous les réactifs dans la même zone (zone 3).

En outre la disposition excentrique des deux cylindres 1 et 2 l'un par rapport à l'autre, permet, par l'intermédiaire d'un agitateur 17 à 20 vitesses réglable, d'intensifier la circulation et de contrôler le séjour statistique des particules traversant le réacteur.

A titre d'exemple, on a mis en oeuvre un réacteur du type représenté aux figures 1 et 2, dans les conditions ci-après :

- |    |  |  |
|----|--|--|
|    | -Volume du cylindre intérieur 2  | : 3,500 m <sup>3</sup>                           |
| 25 | -Volume du couloir 4 en forme de croissant   | : 20,500 m <sup>3</sup>                          |
|    | -Volume de recirculation horaire réglable  | : 80 - 200 m <sup>3</sup>                        |
|    | -Production horaire de la bouillie   | : 6 m <sup>3</sup>                               |
|    | Ces chiffres correspondent à environ 15 tonnes/jour de production de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .   |  |
| 30 | -Acide sulfurique ajouté   | : 1 m <sup>3</sup> /h                            |
|    | -Phosphate ajouté  | : 2,25 t/h à 29,3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|    | -Températures maintenues dans le compartiment 3 d'attaque  | : 75°C   |
|    | -Température de sortie de la bouillie  | : 70°C   |
| 35 | -Quantité d'air aspiré à travers le système  | : 4500 à 5000 m <sup>3</sup> normaux             |
|    | -Densité de la bouillie sortant du système 1,5 à 1,6 ce qui indique le désémulsionnement de celle-ci, la densité de la bouillie en début de réaction variant de 1 à 1,2 dans le compartiment d'attaque 3 suivant la qualité du phosphate |  |
| 40 |  |  |

- Le phosphate inattaqué représente une quantité inférieure à 0,5% du  $P_2O_5$  total mis en oeuvre à ce régime d'attaque, ce qui correspond à une production journalière de 1 tonne de  $P_2O_5$  pour un volume unitaire de  $1,6 m^3$  de mélange réactionnel .

5

- R E S U M E -

L'invention a pour objet :

1°) Un réacteur pour la fabrication, de préférence en continu, d'acide phosphorique par voie humide, se présentant sous la forme générale d'un récipient cylindrique à couvercle sensiblement étanche avec des  
10 moyens pour y faire circuler de l'air au voisinage de la partie supérieure, et comprenant essentiellement :

(1) une première cuve cylindrique

(2) une deuxième cuve cylindrique, située à l'intérieur de la première cuve et dont l'axe est parallèle à celui de cette dernière mais  
15 dans une position excentrée, ce qui délimite dans le réacteur une première zone, correspondant à l'intérieur de la deuxième cuve et une deuxième zone, annulaire, située entre la première et la deuxième cuves et ayant une section en forme de croissant, les moyens d'introduction des réactifs (phosphate, acide sulfurique, eau provenant de préférence  
20 des eaux de lavage du gypse produit par une opération précédente) débouchant au sommet de ladite deuxième cuve, laquelle possède à la base au moins une ouverture communiquant avec la première cuve et, à un certain niveau, correspondant à celui des réactifs, au moins une autre ouverture pour l'évacuation du milieu réactionnel.

(3) deux parois radiales de séparation s'étendant entre la première et la deuxième cuves, dans la partie de la zone en forme de croissant où la distance entre la première et la deuxième cuves est voisine  
25 du minimum, ce qui délimite dans le réacteur une troisième zone comprise entre lesdites parois et la périphérie de chaque cuve, l'une des dites parois possédant au moins une ouverture communiquant avec la deuxième zone,

(4) au moins un rotor principal constitué d'un agitateur à pales verticales et disposé sensiblement dans l'axe de la deuxième cuve,

(5) une pluralité d'agitateurs répartis dans la deuxième zone annulaire;  
35

(6) au moins un agitateur disposé dans la troisième zone pour l'évacuation du mélange d'acide phosphorique et de gypse.

2°) Dans un tel réacteur, les caractéristiques complémentaires suivantes considérées isolément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement  
40 possibles :

a) le volume total de la première cuve est déterminé en fonction de la quantité d'acide phosphorique à produire;

b) le rotor à pales verticales, au nombre de quatre par exemple, joue le rôle de pompe centrifuge et son arbre est prolongé vers le bas par un agitateur en forme d'hélice qui brasse en profondeur la masse du milieu en cours de réaction;

5 c) la deuxième cuve présente, à sa base, deux ouvertures pour l'entrée des réactifs provenant de la deuxième zone et une ouverture pour la sortie en trop-plein des réactifs dans la deuxième zone où ils sont soumis à une circulation forcée;

d) des volets ou registres de réglage équipent la paroi de la deux  
10 xième cuve, à l'entrée et à la sortie des réactifs;

e) les agitateurs répartis dans la deuxième zone sont du type à double turbine, l'une des turbines étant immergée tandis que l'autre est semi-immersée, à l'exception du dernier agitateur (lorsqu'on les compte dans le sens de la circulation des réactifs), ledit agitateur étant  
15 disposé en vis-à-vis de l'ouverture pratiquée à la base de la deuxième cuve et ne possédant qu'une turbine semi-immersée de vitesse réglable;

f) l'espace compris entre le niveau du liquide et le couvercle du réacteur est maintenu à une valeur faible, ceci afin d'accroître la vitesse de circulation d'air.

