



**TOGETHER**  
*for a sustainable future*

## OCCASION

This publication has been made available to the public on the occasion of the 50<sup>th</sup> anniversary of the United Nations Industrial Development Organisation.



**TOGETHER**  
*for a sustainable future*

## DISCLAIMER

This document has been produced without formal United Nations editing. The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) concerning the legal status of any country, territory, city or area or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries, or its economic system or degree of development. Designations such as “developed”, “industrialized” and “developing” are intended for statistical convenience and do not necessarily express a judgment about the stage reached by a particular country or area in the development process. Mention of firm names or commercial products does not constitute an endorsement by UNIDO.

## FAIR USE POLICY

Any part of this publication may be quoted and referenced for educational and research purposes without additional permission from UNIDO. However, those who make use of quoting and referencing this publication are requested to follow the Fair Use Policy of giving due credit to UNIDO.

## CONTACT

Please contact [publications@unido.org](mailto:publications@unido.org) for further information concerning UNIDO publications.

For more information about UNIDO, please visit us at [www.unido.org](http://www.unido.org)

08431 - F

ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR LE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL

Série "Mise au point et transfert des techniques"

N° 8

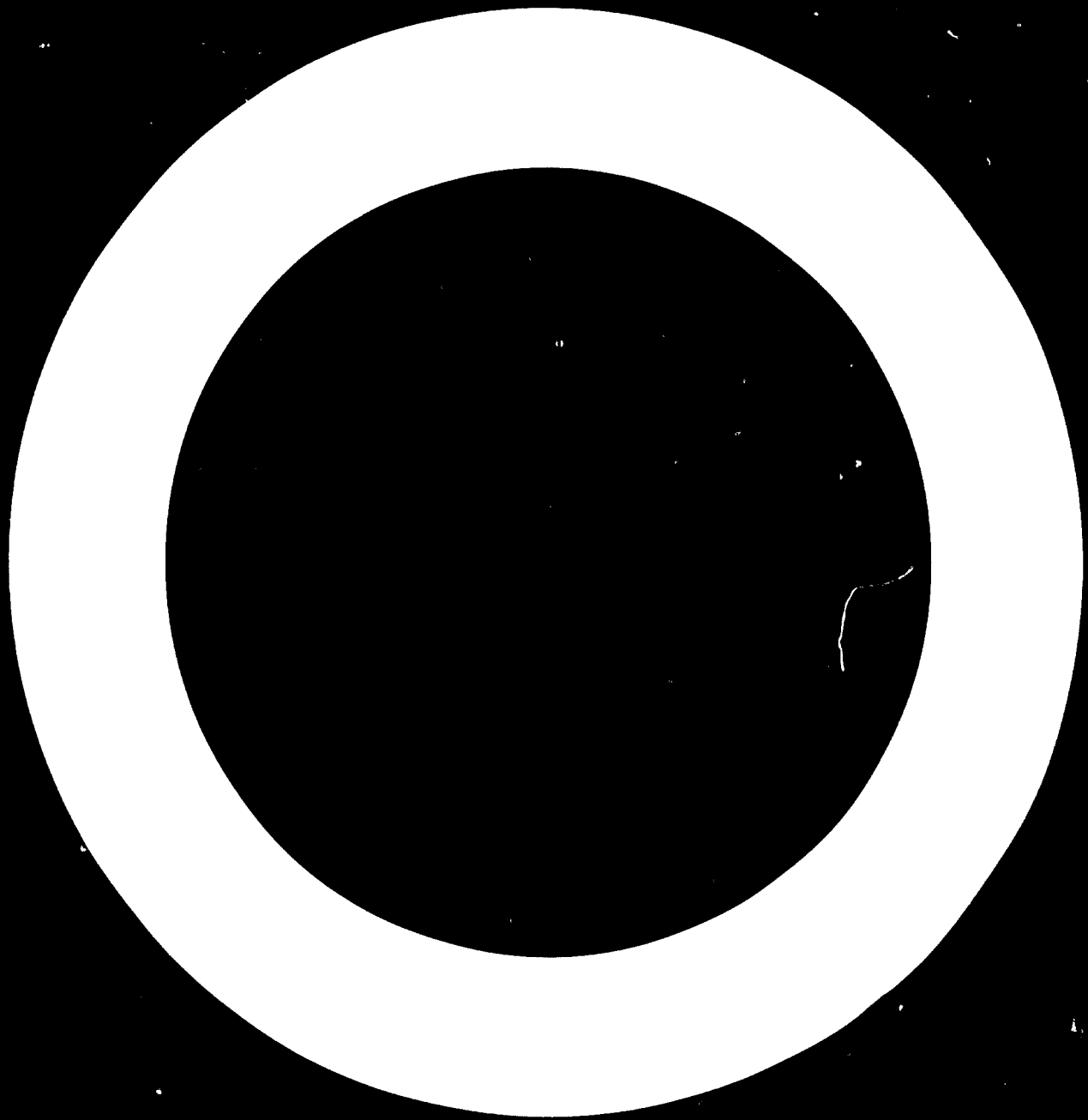
**PROCEDES  
DE FABRICATION  
DES ENGRAIS  
PHOSPHATES**

000200



NATIONS UNIES

**PROCEDES DE FABRICATION DES ENGRAIS PHOSPHATES**



ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR LE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL  
Vienne

Série "Mise au point et transfert des techniques"  
Numéro 8

# **PROCEDES DE FABRICATION DES ENGRAIS PHOSPHATES**



**NATIONS UNIES**  
New York, 1980

Les appellations employées dans cette publication et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du Secrétariat de l'Organisation des Nations Unies aucune prise de position quant au statut juridique de tel ou tel pays, territoire, ville ou région, ou de ses autorités, ni quant au tracé de ses frontières.

La mention dans le texte de la raison sociale, des produits ou des procédés d'une société n'implique aucune prise de position en leur faveur de la part de l'Organisation des Nations Unies pour le développement industriel, et l'absence de mention d'une raison sociale, d'un produit ou d'un procédé à propos des techniques décrites dans le présent volume ne doit pas être interprétée comme une critique.

La reproduction, en tout ou en partie, du texte de la présente publication, est autorisée. Le Secrétariat de l'Organisation des Nations Unies souhaiterait qu'en pareil cas, il soit fait mention de la source et que lui soit communiqué un exemplaire de l'ouvrage où est reproduit l'extrait cité.

## Préface

Ce volume et celui qui l'accompagne dans la série "Mise au point et transfert des techniques", *Procédés de fabrication des engrais azotés*, sont les deux premiers documents publiés par la Banque d'informations industrielles et technologiques (INTIB) de l'Organisation des Nations Unies pour le développement industriel (ONUDI). L'INTIB, qui entre dans le cadre du programme de l'ONUDI pour le développement des technologies, a été créée en juillet 1977 à titre d'essai pour une période de 18 mois. Elle se consacre à quatre secteurs industriels: sidérurgie, engrais, agro-industries, machines et instruments agricoles, dont chacun est prioritaire dans d'autres domaines d'activités de l'ONUDI: études sectorielles, consultations, négociations et projets d'assistance technique.

Les principes de l'INTIB reposent sur la Déclaration et le Plan d'action de Lima, adoptés à la deuxième Conférence générale de l'ONUDI en 1975, et sur plusieurs résolutions de l'Assemblée générale des Nations Unies, qui toutes considèrent ce service comme un instrument essentiel de transfert, de développement et d'adaptation de technologies appropriées. Pour atteindre l'objectif fixé par la Conférence de Lima, à savoir porter la part des pays en développement dans la production industrielle mondiale de 7 % en 1975 à 25 % en l'an 2000, il faut que les responsables des décisions disposent de l'information nécessaire en vue de nouveaux investissements. Ceux qui les conseillent: centres nationaux d'information industrielle, instituts de développement technologique et banques d'investissement, doivent également en disposer.

Ce qui fait la nouveauté des services de l'INTIB par rapport à ceux que l'ONUDI a rendus jusqu'à présent, c'est qu'ils portent sur le choix de la technologie avant son acquisition. L'INTIB a recours non seulement aux services de la Section de l'information industrielle, où elle a son siège, mais aussi à la compétence des spécialistes de la Division des opérations industrielles de l'ONUDI ainsi qu'à celle d'experts extérieurs pour traiter les informations recueillies au sein de l'ONUDI et ailleurs concernant le choix des technologies. Ces activités permettent à l'ONUDI de fournir des informations qui non seulement répondent aux demandes mais encore anticipent sur elles. On en trouve un exemple dans la série de profils et de monographies technologiques en cours de réalisation, série à laquelle appartient ce volume, qui expose les problèmes à envisager lorsqu'il s'agit de choisir entre diverses technologies.

Les "clients" tout désignés de l'INTIB sont les ministères de l'industrie, les instituts de planification et de développement industriel, les établissements technologiques pluridisciplinaires, et les organismes qui s'occupent du transfert des technologies. L'INTIB entend se mettre au service de tous ceux qui, par leurs conseils ou leurs décisions, ont à intervenir dans le choix des technologies dans les quatre secteurs industriels qui lui sont affectés pour cette première phase.

Pour tous renseignements complémentaires sur l'INTIB et ses activités, prière de s'adresser par écrit au Chef de la Section de l'information industrielle, ONUDI, boîte postale 300, A-1400 Vienne (Autriche).

La présente étude sur les procédés de fabrication des engrais phosphatés a été établie par M. K. R. Krishnaswami, consultant de l'ONUDI; les opinions qui y sont exprimées sont celles de ce consultant et ne reflètent pas nécessairement celles du Secrétariat de l'ONUDI.

### Notes explicatives

Le terme "dollar" désigne le dollar des Etats-Unis d'Amérique.

Les désignations des qualités d'engrais sont celles du système normalisé NPK. Par exemple un engrais 10-15-12 contient, sous les formes usuelles, 10 % d'azote, 15 % de phosphore exprimé en  $P_2O_5$  et 12% de potassium exprimé en  $K_2O$ .

Les unités sont celles établies ou admises par le Système International (SI), notamment :

t tonne (tonne métrique, 1 t = 1 000 kg)  
t/j tonne par jour  
bar bar (1 bar =  $10^5$  Pa = 0,987 atm = 1,02 kgf/cm<sup>2</sup>)

On a aussi employé les abréviations suivantes :

BPL phosphate d'os (tricalcique)  
tr/min tour par minute  
TVA Tennessee Valley Authority



## TABLE DES MATIERES

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION . . . . .	1
<b>ACIDE SULFURIQUE . . . . .</b>	<b>3</b>
Procédé par contact – version normale . . . . .	3
Procédé par contact – version à haute pression . . . . .	4
Fabrication à partir des pyrites . . . . .	4
Procédé Müller-Kühne . . . . .	5
<b>ACIDE PHOSPHORIQUE . . . . .</b>	<b>7</b>
Procédé Nissan (semi-hydrate, dihydrate) classique . . . . .	7
Procédé Fisons (hémi-hydrate) . . . . .	9
Procédé Prayon (dihydrate) classique . . . . .	10
Procédé Central Glass/Prayon (dihydrate, hémi-hydrate) . . . . .	11
Procédé isothermique Gulf Design (dihydrate) . . . . .	12
Procédé Dorr Oliver à fort rendement et forte teneur (HYS) . . . . .	13
Procédé d'extraction par l'acide chlorhydrique . . . . .	14
Procédé au four électrique . . . . .	15
<b>ACIDE SUPERPHOSPHORIQUE . . . . .</b>	<b>17</b>
Concentration de l'acide obtenu par voie humide . . . . .	17
Concentration d'acide au four . . . . .	19
<b>SUPERPHOSPHATE ORDINAIRE (SSP) . . . . .</b>	<b>20</b>
<b>SUPERPHOSPHATE TRIPLE (TSP) . . . . .</b>	<b>22</b>
<b>PHOSPHATE MONOAMMONIQUE (MAP) . . . . .</b>	<b>24</b>
Procédé Fisons (poudre) . . . . .	24
Procédé PhoSAI (poudre) . . . . .	25
Procédé par traitement des boues (granules) . . . . .	25
<b>PHOSPHATE DIAMMONIQUE (DAP) . . . . .</b>	<b>27</b>
<b>SULFATE PHOSPHATE D'AMMONIUM . . . . .</b>	<b>29</b>
<b>PHOSPHATE NITRATE D'AMMONIUM (avec potasse) . . . . .</b>	<b>31</b>
<b>UREE PHOSPHATE D'AMMONIUM (UAP) . . . . .</b>	<b>33</b>
Procédé classique par traitement des boues . . . . .	33
Procédé par masse fondue . . . . .	34
Procédé par éléments secs . . . . .	36
Procédé par masse fondue à refroidissement par l'huile . . . . .	37

	<i>Pages</i>
<b>NITROPHOSPHATES</b> . . . . .	39
Procédé Odda . . . . .	39
Procédé sulfonitrique . . . . .	41
Procédé phosphonitrique . . . . .	42
Procédé carbonitrique . . . . .	44
 <i>Annexe</i> – Liste d'entreprises . . . . .	 45
<i>Bibliographie</i> . . . . .	49

# Introduction

En présentant ici les principaux procédés de fabrication d'engrais phosphatés, on a entendu guider dans leur choix les pays en développement qui s'intéressent à en entreprendre la production. Les procédés sont groupés par produits, et l'on trouvera dans chaque cas les informations suivantes:

Description des opérations que comporte le procédé

Schéma des opérations

Avantages et inconvénients par rapport aux autres procédés de fabrication du même produit

Propriétaires, lorsqu'il s'agit de procédés exclusifs

Licences de fabrication, s'il en est

Coût de construction d'une usine type

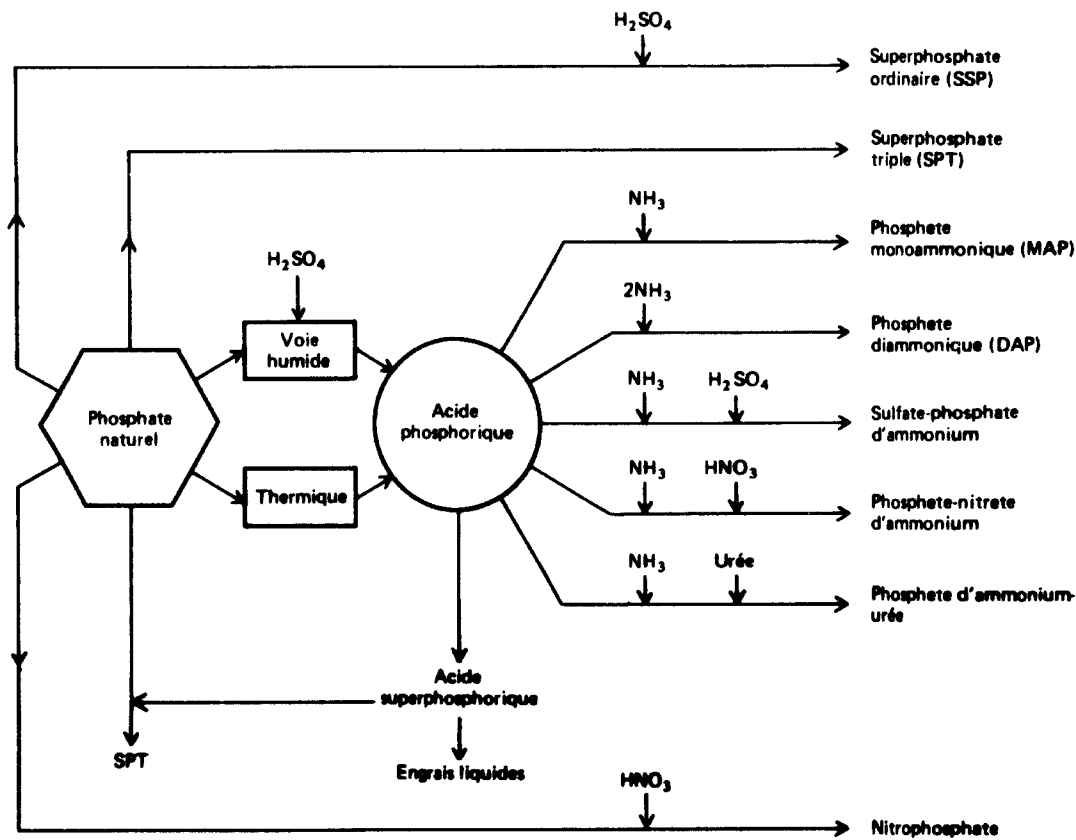
Sauf indication contraire, les redevances à payer pour la communication des tours de main des procédés exclusifs se montent à environ 10 % du prix f.o.b. ou sur wagon du matériel et de l'équipement.

Les estimations du coût de construction sont basées sur les prix de 1977.

On trouvera des renseignements plus détaillés dans les publications énumérées dans la bibliographie et chez les sociétés mentionnées dans les descriptions et dont les adresses sont données en annexe. La liste des entreprises (dont les noms ont été communiqués par le consultant) ne saurait être considérée comme exhaustive, et l'omission de l'une d'elles n'implique aucune désapprobation, sa présence sur la liste n'impliquant d'ailleurs aucune recommandation.

Tous les procédés décrits ici reposent sur l'emploi comme matière première du phosphate naturel. Le diagramme ci-dessous donne un aperçu des diverses étapes du traitement du phosphate naturel pour la fabrication des engrais.

Les principaux minerais contenus dans le phosphate naturel sont la fluorapatite  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  et l'hydroxyapatite  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ . Ils four-



nissent l'essentiel du phosphore que contiennent les engrais fabriqués dans le monde entier. La roche en poudre elle-même ne peut toutefois servir d'engrais parce que le phosphore qu'elle contient n'a pas la solubilité dans l'eau qui lui permettrait d'être absorbé par les plantes. En attaquant la roche par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), nitrique ( $HNO_3$ ) ou chlorhydrique ( $HCl$ ) on obtient les acides phosphorique et superphosphorique, intermédiaires nécessaires à la production des engrais phosphatés. L'acide sulfurique est l'un des plus fréquemment employés en raison des avantages particuliers qu'il présente.

Dans les engrais NP, la combinaison de l'azote (N) et du phosphore (P) est assurée au moyen de procédés spécialement réglés qui comportent l'addition à l'acide phosphorique de composés de l'azote

tels que l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'urée ( $NH_2CONH_2$ ) et l'acide nitrique. On fabrique des engrais qui contiennent aussi le troisième grand élément nutritif, le potassium (K), par addition physique aux engrais NP de composés tels que le chlorure de potassium (KCl) et le sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ). On granule ensuite le mélange pour le rendre homogène. On fait également quelques variétés de ces compositions NPK en mélangeant en vrac plusieurs engrais contenant un ou plusieurs de ces éléments nutritifs.

Vu l'importance de l'acide sulfurique dans la fabrication de l'acide phosphorique, et celle de l'ammoniac qui fournit aux engrais l'azote nécessaire, nous avons décrit ici la production de l'acide sulfurique, et celle de l'ammoniac dans l'autre ouvrage : *Procédés de fabrication des engrais azotés.*

# Acide sulfurique

Les trois procédés ci-dessous de fabrication de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) partent de matières premières différentes :

- le soufre élémentaire, y compris celui qu'on récupère par le procédé Frasch, le soufre natif raffiné, ou le soufre récupéré à d'autres sources (par exemple, les raffineries de pétrole). Ces matières sont surtout traitées par grillage;
- les minerais de sulfure de fer (pyrites), traités par grillage;
- les sulfates de calcium, y compris le gypse naturel, traités par la méthode Müller-Kühnc.

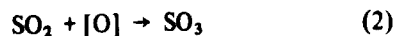
## Procédé par contact – version normale

Le procédé par contact emploie comme matière première le soufre élémentaire, d'une pureté de 99,5 %, exempt d'arsenic, de chlorure et de fluorure, contenant moins de 0,2 ou 0,25 % de carbone. Livré à l'usine fondu ou en morceaux, il est brûlé dans un excès d'air sec pour former de l'anhydride sulfureux

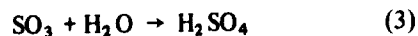


Les gaz contenant le  $SO_2$  sont refroidis dans une chaudière à récupération de chaleur et ramenés à 400-600 °C; ils passent ensuite sur un catalyseur au

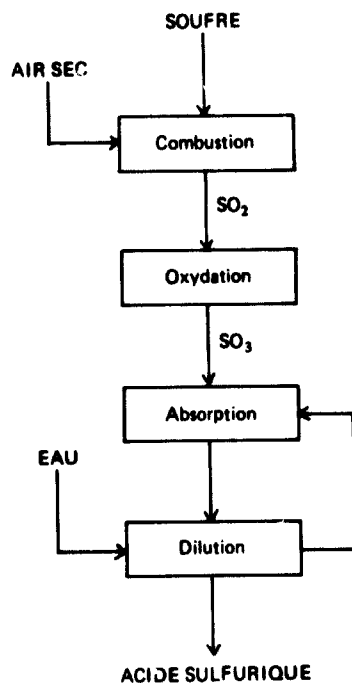
pentaoxyde de vanadium chargé dans un convertisseur où se produit l'oxydation du  $SO_2$



Les gaz sont refroidis et envoyés à une tour d'absorption. On fait repasser dans la tour de l'acide sulfurique à 98 % et le  $SO_3$  est absorbé pour donner de l'acide fort



On ajoute de l'eau à l'acide fort pour lui rendre sa force première et on extrait l'acide obtenu. Les gaz non absorbés sont rejetés dans l'atmosphère.



Production d'acide sulfurique à partir du soufre par contact

On a essayé par plusieurs moyens d'intensifier la conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , entre autres par le procédé DC/DA (double catalyse/double absorption), modification qui consiste, après le deuxième ou troisième passage au convertisseur, à extraire les gaz et à les faire passer par l'absorbeur pour éliminer  $\text{SO}_3$ .

On réchauffe les gaz restants et on les envoie une dernière fois au catalyseur où ils subissent une nouvelle absorption, ce qui porte la conversion à 99,5-99,7%. Le pentoxyde de vanadium est un bon catalyseur normalisé qui permet d'obtenir, dans les installations DC/DA, une conversion du  $\text{SO}_2$  jusqu'à la teneur de 99,9%.

#### Avantages

La conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  est poussée jusqu'à 99,9%.

Possibilité de pousser la concentration du  $\text{SO}_2$  introduit, ce qui permet d'augmenter dans une certaine mesure la capacité de l'usine.

La faible teneur des gaz de cheminée en oxydes de soufre non absorbés permet d'observer la réglementation contre la pollution.

#### Inconvénients

Coût élevé de l'installation.

#### Propriétaires de procédés

Farbenfabriken Bayer AG.  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.  
PEC-Engineering.  
Produits chimiques Pechiney-Saint-Gobain.  
Ugine Kuhlmann SA.

#### Licences de fabrication

Chemical Construction Corporation (Chemico).  
Davy Powergas GmbH.  
Davy Powergas Ltd.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
Heurtey Industries.  
Humphrey and Glasgow Ltd.  
Krebs et Cie SA.  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.  
Monsanto Enviro-Chem Systems Inc.  
Nissan Chemical Industries Ltd.  
Sin-Chem Division, Simon-Carves Ltd.

#### Coût d'une installation

Une usine de 500 t/j coûte 8 millions de dollars, y compris les installations de manutention et de stockage du soufre. Il faut compter de 12 à 14 mil-

lions de dollars pour une capacité de 1 000 t/j et de 15 à 18 millions pour une capacité de 1 500 t/j. Une usine équipée du système DC/DA peut coûter 15% de plus.

#### Procédé par contact – version à haute pression

On comprime de l'air jusqu'à 7 bar, on le sèche et on recomprime jusqu'à 22 bar avant introduction dans le four. Les gaz de sortie du convertisseur passent par une chaudière à récupération de chaleur, un convertisseur, un économiseur et un absorbeur.

#### Avantages

Fort rendement de la conversion, qui permet d'obtenir 99,8%.

Réduction de la teneur en oxydes de soufre des gaz de cheminée.

#### Inconvénients

La compression exige un supplément d'énergie, mais on peut en récupérer une partie dans une turbine à expansion.

#### Propriétaires de procédés

Ugine Kuhlmann SA.

#### Licences de fabrication

Canadian Industries Ltd.

#### Coût d'une installation

Une usine de 650 t/j coûte de 14 à 16 millions de dollars.

#### Fabrication à partir des pyrites

On produit de gros tonnages d'acide sulfurique à partir de pyrites ( $\text{FeS}_2$ ) et de pyrrhotite ( $\text{FeS}$ ), minerais contenant respectivement 45-48% et 30-32% de soufre.

Le minerai est broyé et grillé dans un four à foyers multiples équipé de réseaux, ou grillé dans un calcinateur à lit fluidisé. Les poussières et autres impuretés telles que chlore, fluor et arsenic sont éliminées des gaz d'échappement au moyen de précipitateurs et d'épurateurs. Le  $\text{SO}_2$  est converti en  $\text{SO}_3$  et absorbé pour former  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par contact (voir ci-dessus).

Le grillage donne comme sous-produit de l'oxyde de fer qui est vendu aux aciéries, ce qui réduit le coût de fabrication de l'acide sulfurique.

**Avantages**

On évite d'employer le soufre élémentaire.

**Inconvénients**

L'installation coûte plus cher.

**Propriétaires de procédés**

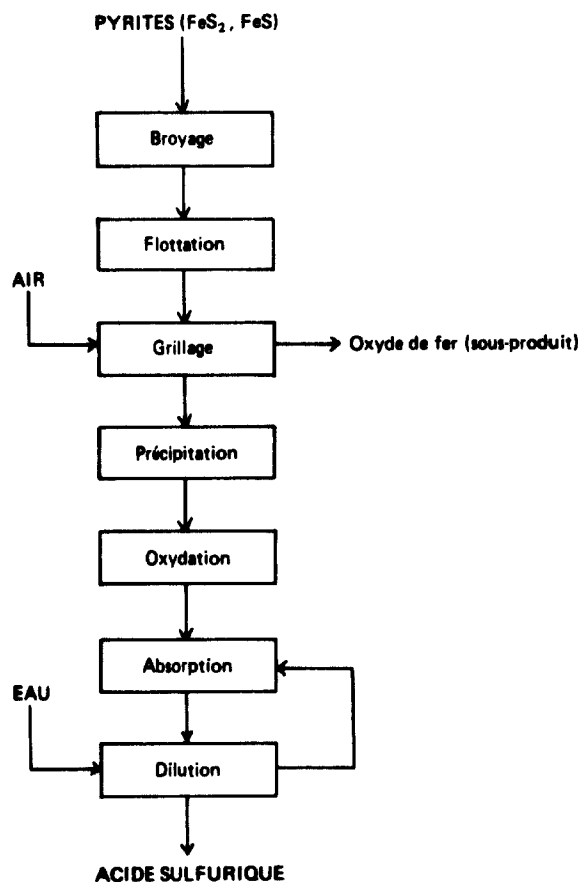
BASF Aktiengesellschaft.  
Montedison SpA.  
Outokumpu Oy.

**Licences de fabrication**

AB Celleco.  
Chemical Construction Corporation (Chemico).  
Haines and Associates, Inc.  
Jacobs Engineering Company.  
The Lummus Company.

**Coût d'une installation**

Une usine de 1 000 t/j peut coûter environ 20 millions de dollars.



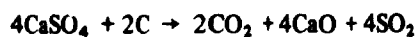
Production de l'acide sulfurique  
à partir des pyrites

**Procédé Müller-Kühne**

La méthode Müller-Kühne de fabrication de l'acide sulfurique à partir du sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) comporte les réactions suivantes :



et peut s'exprimer d'une façon générale par l'équation :



La matière première peut être du gypse naturel ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de l'anhydrite naturel ( $\text{CaSO}_4$ ) ou du gypse sous-produit dans la fabrication de l'acide phosphorique (voir plus loin). La réaction 1, qui donne l'intermédiaire CaS, a lieu à 700 °C et la réaction 2 à 900 °C. La calcination s'effectue dans un four rotatif. Le CaO entre en réaction avec les additifs qui sont l'argile ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ce qui donne des scories. Après addition de gypse pour obtenir un effet retardateur, on broie les scories pour en faire du ciment. On purifie le  $\text{SO}_2$  libéré pendant la réaction et on le convertit en acide sulfurique par contact (voir plus haut).

**Avantages**

Possibilité d'employer des matières premières diverses : anhydrite, gypse naturel ou sous-produit.

Le procédé permet le plus souvent de se passer de soufre élémentaire.

Les frais de fabrication sont peu élevés.

**Inconvénients**

Coût initial élevé.

Le gypse sous-produit utilisé doit être de bonne qualité.

**Propriétaires de procédés**

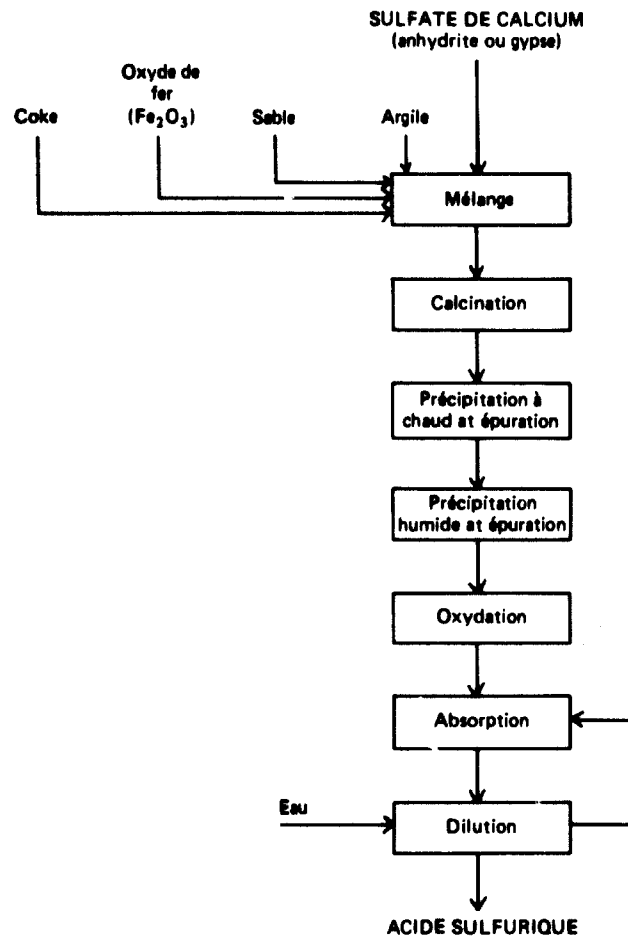
Chemie Linz AG.  
Groupe Rhône-Poulenc.

**Licences de fabrication**

Büttner Scheide Haas GmbH.  
Fried. Krupp GmbH.  
Friedrich Uhde GmbH.  
Krebs et Cie SA.  
Sim-Chem Division. Simon-Carves Ltd.  
Société de Prayon.  
Swindell Dressler Company.  
VEB Chemieanlagenbau Magdeburg.

**Coût d'une installation**

Les investissements sont le double de ceux que nécessite une usine qui brûle du soufre. Le coût est d'environ 28 millions de dollars pour une usine de 1 000 t/j.



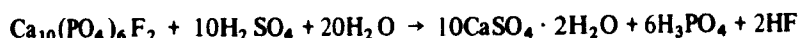
Fabrication de l'acide sulfurique à partir de sulfate de calcium par le procédé Müller-Kühne



# Acide phosphorique

L'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), principal intermédiaire de la fabrication de tous les engrais phosphatés à l'exception du superphosphate ordinaire et des nitrophosphates, est produit à partir de phosphates naturels au moyen de deux grandes catégories de procédés : le procédé par voie humide et les procédés thermiques. Ces derniers donnent un acide d'une plus grande pureté.

Dans le procédé par voie humide, le phosphate naturel est digéré par un acide. La réaction, obtenue par l'acide sulfurique, donne comme sous-produits du gypse et du fluorure d'hydrogène :



La réaction elle-même est rapide, mais les cristaux de gypse se forment assez lentement et  $P_2O_5$  a tendance à s'introduire dans le réseau.

Les divers procédés industriels mis au point visent essentiellement :

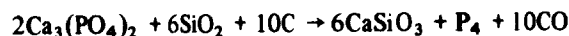
a) à faire passer le plus possible de  $P_2O_5$  du phosphate naturel dans l'acide produit, en d'autres termes à faire en sorte que le moins possible de  $P_2O_5$  se perde dans le gâteau de gypse;

b) à obtenir la plus forte teneur possible de  $P_2O_5$  (45 à 50 %) dans l'acide produit;

c) à obtenir le gypse sous-produit sous une forme qui se prête au filtrage et d'une qualité qui en permette l'utilisation ultérieure.

On trouvera ici la description de sept procédés par voie humide, dont l'un au moyen d'acide chlorhydrique.

La principale méthode thermique de conversion du phosphore de la roche en acide phosphorique est le procédé au four électrique. On charge le four de phosphate naturel, de coke et de particules de silice. Lorsqu'on chauffe la charge, la réaction ci-dessous se produit :



Le reste du procédé est analogue à celui de la fabrication de l'acide sulfurique par contact: le phosphore élémentaire est consommé et ses acides sont absorbés dans l'eau pour former l'acide.

On trouvera en fin de ce chapitre la description du procédé au four électrique.

## Procédé Nissan (semi-hydrate, dihydrate) classique

Le phosphate naturel, ordinairement à 75 % BPL, teneur caractéristique du produit marocain, est broyé de manière à ce que 90 % passent au tamis 100. On l'introduit, avec de l'acide sulfurique dilué à 60 %, selon un débit déterminé à l'avance dans le premier des deux digesteurs munis d'agitateurs. Le rapport entre les poids de phosphate et ceux d'acide sulfurique (mesuré en 100 % de  $H_2SO_4$ ) est de 1,1 à 1,2 selon la qualité de la roche. L'acide phosphorique faible venant de la section filtration (située à la queue

de l'installation) est renvoyé pour recyclage au premier digesteur, cependant que les boues de ce digesteur sont envoyées au second. On maintient dans les digesteurs une température de 90 à 100 °C. Ce sont là les conditions favorables à la croissance des cristaux de sulfate de calcium (semi-hydrate) ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ).

Les boues de semi-hydrate du second digesteur vont à trois cristalliseurs montés en série qui contiennent déjà des cristaux hydratés. Le refroidissement s'effectue à l'air afin de maintenir une température de 60 à 65 °C. Dans ces conditions, les cristaux de

semi-hydrate se dissolvent en sorte que les inclusions de phosphate passent à l'acide. On laisse s'écouler un laps de temps suffisant pour permettre au germe cristallin de croître, et les boues contenant le dihydrate (gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont envoyées à la filtration ou bien recyclées en partie dans le premier cristalliseur pour assurer le maintien de conditions optimales. La filtration s'effectue dans un filtre à plateau basculant, et l'acide obtenu, qui n'est autre que le filtrat, a une teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 30 à 32 %. On envoie ce filtrat à des évaporateurs afin de porter la concentration à 45-54 %. Le gâteau filtré subit deux lavages à contre-courant dans le filtre avant d'être envoyé à la sortie de l'installation aux fins d'élimination ou de réemploi éventuel. Les effluents gazeux des digesteurs sont lavés dans un épurateur afin d'éliminer le fluor et les gaz épurés sont rejetés dans l'atmosphère avec ceux des cristalliseurs.

#### Avantages

Procédé éprouvé, en exploitation dans plus de 20 usines dans le monde entier.

Boues de gypse permettant une bonne filtration et présentant un minimum de difficultés dues à l'entartrage.

Bonne qualité du gâteau de gypse dont la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  est de 0,3 %.

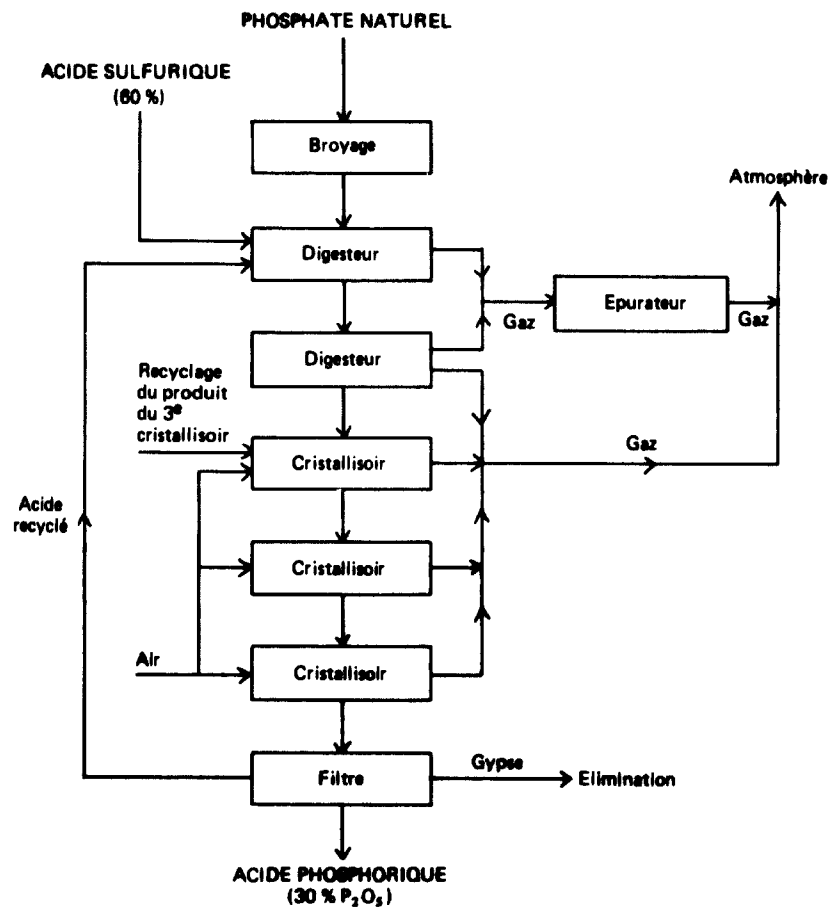
Rendement en  $\text{P}_2\text{O}_5$  atteignant 98 %.

#### Inconvénients

Nécessité de broyer le phosphate naturel (ce qui exige une consommation d'environ 15 kWh par tonne) et, dans la plupart des cas, de pousser la concentration de l'acide obtenu à 30-32 %, ce qui entraîne un supplément d'investissements et de frais d'exploitation.

#### Propriétaires de procédés

Fisons Ltd, Division Engrais.  
Mitsubishi Chemical Industries Ltd.  
Nissan Chemical Industries Ltd.



Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Nissan (semi-hydrate dihydrate) classique

**Licences de fabrication**

Friedrich Uhde GmbH.  
 Matthew Hall Engineering Ltd.  
 PEC - Engineering.  
 Sim-Chem Division, Simon Carves Ltd.

**Coût de l'installation**

Les investissements, y compris le broyage, la concentration sous vide et les installations extérieures nécessaires, mais à l'exclusion de l'atelier d'acide sulfurique, sont d'environ 8 millions de dollars pour une usine de 150 t/j de  $P_2O_5$  (environ 280 t/j d'acide à 54 % de  $P_2O_5$ ). Sur la même base, des installations de 300 et 600 t/j coûteraient respectivement 13 et 17 millions de dollars. Une usine de  $2 \times 1\,000$  t/j peut coûter de 43 à 44 millions de dollars.

**Procédé Fisons (héli-hydrate)**

On apporte au premier des deux réacteurs du phosphate naturel non broyé (d'ordinaire à 73-75 % BPL) passant à 100 % au tamis 10. On l'y mélange aux boues récupérées du deuxième réacteur qui passent par un refroidisseur instantané pour régler la température. Les boues débordent du premier réacteur dans le second. On apporte au deuxième réacteur de l'acide sulfurique à 93 %. Les deux

réacteurs sont équipés d'agitateurs à pales et comportent des chicanes intérieures destinées à assurer l'efficacité du mélange. On maintient à 98-102 °C la température des réacteurs et à 1,8-2,2 % le contenu en  $SO_4$  libre du second réacteur en réglant l'arrivée à ce réacteur du courant d'acide sulfurique et d'acide qui revient du filtre. Les boues débordent du second réacteur dans le bac d'alimentation du filtre. Elles sont alors envoyées par pompage à un filtre horizontal à plateau culbutant sous vide afin d'éliminer les cristaux d'hémi-hydrate ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ). L'acide obtenu, à 50 % de  $P_2O_5$ , est extrait du premier stade de filtration et une partie est envoyée pour recyclage au second réacteur en même temps que les filtrats des stades suivants. Le restant de l'acide est emmagasiné pour emploi ultérieur.

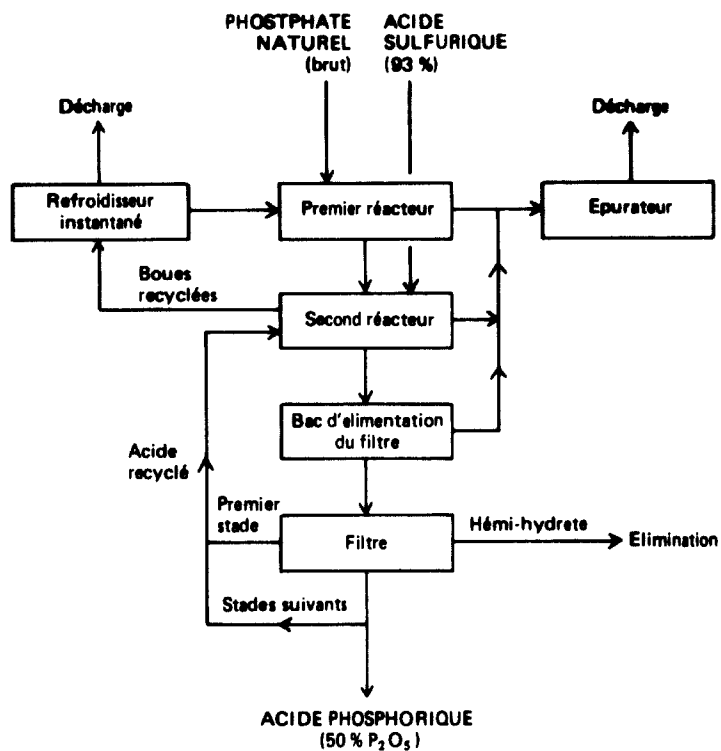
Les gaz qui sortent des réacteurs et du bac d'alimentation du filtre sont lavés dans un épurateur aux fins d'élimination des fluorures avant rejet dans l'atmosphère, en même temps que les effluents gazeux épurés du refroidisseur instantané.

**Avantages**

L'acide obtenu est fortement concentré (de 44 à 52 %  $P_2O_5$ ) et peut être employé tel quel sans nouvelle concentration.

Possibilité d'employer du phosphate naturel non broyé.

Faible coût initial de l'installation.



Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Fisons (héli-hydrate)

**Inconvénients**

Faible rendement de la récupération de  $P_2O_5$  (93-94 %), ce qui augmente les frais d'exploitation.

**Propriétaires du procédé**

Fisons Ltd., Division Engrais.

**Licences de fabrication**

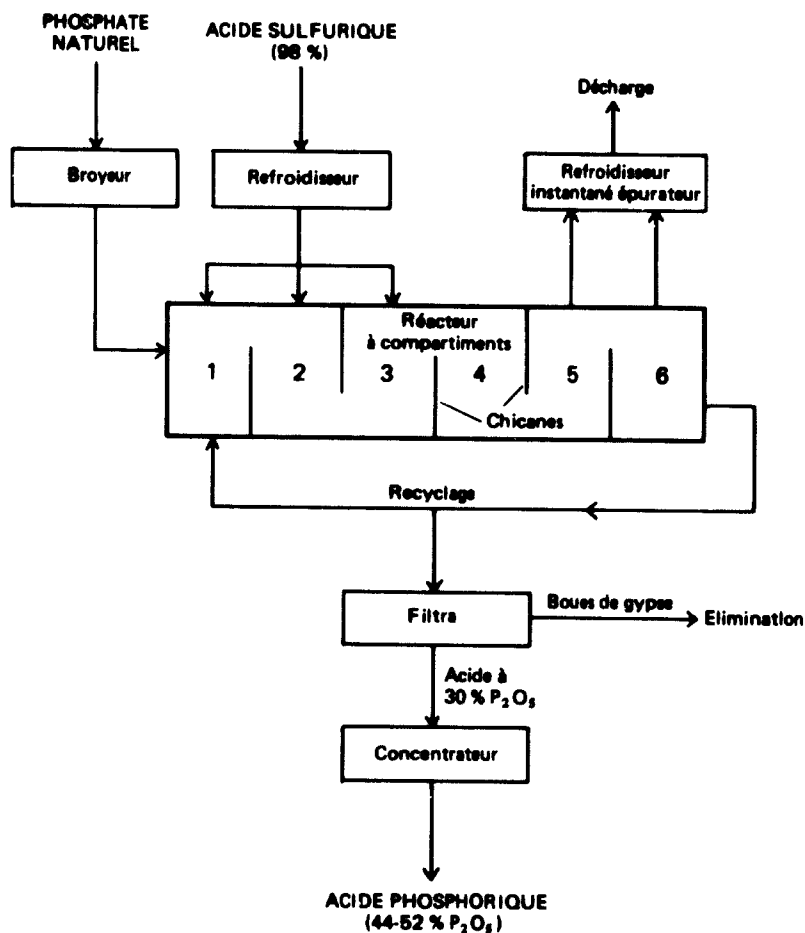
Davy Powergas Ltd.  
Foster Wheeler Corporation.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.

**Coût de l'installation**

Les investissements nécessaires pour une usine d'une capacité de 150 t/j de  $P_2O_5$ , à l'exclusion de l'atelier d'acide sulfurique, se montent à 7 millions de dollars. Pour une capacité de 300 et 600 t/j, ils seraient respectivement, sur la même base, de 12 et 15 millions de dollars environ. Une usine de 2 x 1 000 t/j coûterait de 38 à 40 millions de dollars.

**Procédé Prayon (dihydrate) classique**

Dans le procédé Prayon classique, les principaux éléments de l'installation sont le broyeur de phosphate naturel, le refroidisseur d'acide sulfurique, le filtre, le refroidisseur instantané, le système de recyclage des boues et l'épurateur des vapeurs. Le réacteur comporte de nombreux compartiments séparés par des chicanes et munis d'agitateurs. On introduit dans le premier compartiment du phosphate naturel (d'ordinaire à 75 % BPL) broyé en sorte que 60 % passent au tamis 200. On introduit dans les trois premiers compartiments de l'acide sulfurique dilué à 50-60 %. Les boues passent d'un compartiment à l'autre par-dessous ou par-dessus les chicanes. On maintient à 70-80 °C la température à l'intérieur du réacteur par refroidissement instantané des boues de l'avant-dernier compartiment et recyclage partiel vers le premier. Les boues restantes vont au bac de maintien et de là au filtrage, qui s'effectue au moyen du dispositif Prayon classique à plateau basculant. On recueille l'acide à 30-32 % obtenu et on l'envoie à l'évaporateur pour le concentrer à 45-54 %. Les boues de gypse sont envoyées à l'élimination. On a récemment apporté au procédé Prayon les perfectionne-



Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Prayon (dihydrate)

ments suivants : amélioration de l'agitation, amélioration de la distribution du vide dans le filtre, possibilité d'utiliser directement des roches plus brutes et de l'acide concentré (ce qui élimine le refroidisseur). Ce procédé, appelé procédé Prayon convertible, est également au dihydrate. Il permet d'améliorer la qualité du gypse en ajoutant quelques appareils peu coûteux. Il permettrait aussi d'augmenter de 25 % la capacité de l'installation.

#### Avantages

Procédé simple et qui a fait ses preuves.  
Faible coût initial.

#### Inconvénients

Faible concentration de l'acide obtenu : 28-32 %.  
Faible rendement en  $P_2O_5$  : 95-96 %.  
Le gypse n'est pas d'assez bonne qualité pour la fabrication de panneaux muraux et de ciment.

#### Propriétaires de procédés

Jacobs Engineering Company.  
Produits chimiques Pechiney-Saint-Gobain.  
Société de Prayon SA.

#### Licences de fabrication

Coppée-Rust SA.  
Davy Powergas, Inc.  
The Fertilizers and Chemicals, Travancore Ltd.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.

#### Coût de l'installation

Les investissements (y compris le broyage, la concentration et les installations extérieures nécessaires, mais à l'exclusion de l'atelier d'acide sulfurique) pour une installation de 150 t/j de  $P_2O_5$  (environ 280 t/j d'acide  $P_2O_5$  à 54 %) sont d'environ 8 millions de dollars. Les capacités de 300 et 600 t/j coûteraient respectivement, sur la même base, 13 et 17 millions de dollars. Une usine de  $2 \times 1\,000$  t/j coûterait environ 42 millions de dollars.

#### Procédé Central Glass/Prayon (dihydrate-hémi-hydrate)

Le procédé Central Glass/Prayon a ceci de particulier qu'il suit l'itinéraire du dihydrate recristallisé en hémi-hydrate. Les principaux éléments de l'installation sont : un réacteur acidulateur, des broyeurs, une centrifugeuse, des cristalliseurs d'hémi-hydrate, un filtre Prayon, un refroidisseur instantané et un concentrateur. Le phosphate naturel (75 % BPL), moyennement broyé (60 % passant au tamis

100), est acidulé au moyen d'acide sulfurique à 98 % dans le réacteur. On règle la température du réacteur à 70-80 °C par évaporation instantanée des boues. Les boues venant du réacteur sont centrifugées et l'acide à 30-35 % obtenu est extrait et envoyé à l'évaporation pour en porter la concentration à 48-52 %. Le gâteau sortant de la centrifugeuse, constitué par le dihydrate  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  est envoyé au recristalliseur, où on y ajoute un complément d'acide sulfurique avec de la vapeur chauffée. L'excédent de 10 à 15 % d'acide et la température de 85 °C permettent la cristallisation de l'hémi-hydrate  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . Les boues sont envoyées au filtre Prayon. L'acide faible que constitue la liqueur de lavage sortant du filtre est renvoyé à la réaction du premier stade afin d'améliorer le rendement en  $P_2O_5$ . Le gâteau d'hémi-hydrate est éliminé ou conservé en vue d'une utilisation ultérieure.

#### Avantages

Rendement élevé en  $P_2O_5$  : 98-99 %.  
Gypse de bonne qualité se prêtant à l'emploi ultérieur.

#### Inconvénients

Nécessité d'une nouvelle concentration de l'acide à 33-35 % obtenu.  
Investissement plus élevé.  
Nécessité d'un certain broyage.  
On a peu d'expérience du fonctionnement avec diverses qualités de phosphate naturel.

#### Propriétaires du procédé

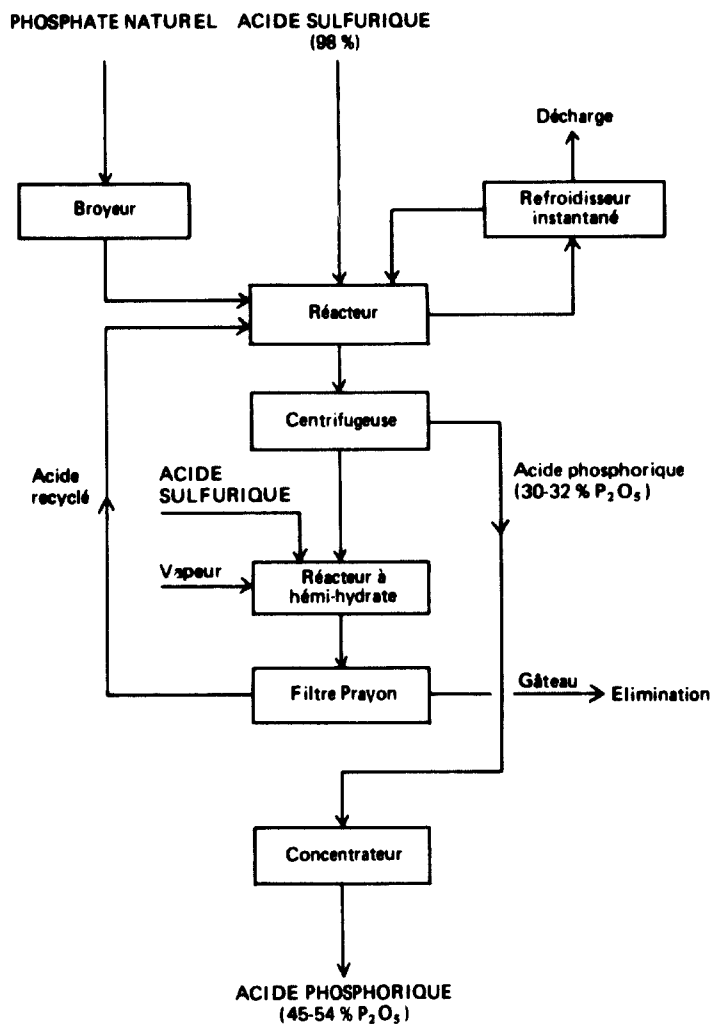
Société de Prayon SA.

#### Licences de fabrication

Coppée-Rust SA.  
Davy Powergas Inc.  
The Fertilizers and Chemicals, Travancore Ltd.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.

#### Coût d'une installation

Pour une usine de 150 t/j de  $P_2O_5$  (environ 280 t/j de  $P_2O_5$  à 54 %) les investissements, y compris le broyage, la concentration et les installations extérieures nécessaires, mais à l'exclusion de l'atelier d'acide sulfurique, se montent de 8 à 9 millions de dollars. Sur une même base, les capacités de 300 et 600 t/j peuvent coûter respectivement 14 et 18 millions. Une usine de  $2 \times 1\,000$  t/j coûterait environ 44 millions de dollars.



Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Central Glass/Prayon

### Procédé isothermique Gulf Design (dihydrate)

Le procédé isothermique Gulf Design, mis au point au cours des douze à quinze dernières années, comporte essentiellement un bac de prémélange, un réacteur isothermique unique du type à tube d'aspiration, un système à vide, un bac d'alimentation du filtre et un filtre.

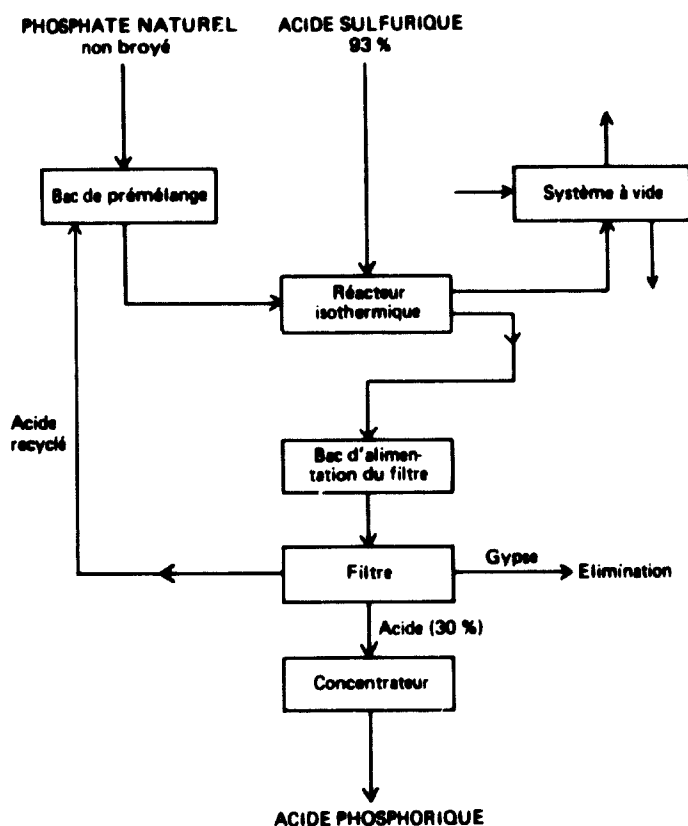
Le phosphate naturel non broyé (de Floride, à 72-75 % BPL) est mélangé à l'acide qui revient du filtre du bac de prémélange et envoyé sous forme de boues au réacteur isothermique du fond. Le réacteur comporte un tube d'aspiration central et un dispositif de circulation des boues de forte capacité, qui tourne à environ 40 tr/min et fait remonter les boues par le tube.

On arrose la surface des boues dans le réacteur au moyen d'acide sulfurique frais à 93 %. L'ensemble du réacteur est maintenu sous vide par un système d'injection de vapeur, les boues en circulation étant

ainsi constamment exposées au vide. La chaleur de la réaction qui se produit dans le réacteur et celle que produit la dilution de l'acide sont constamment évacuées par le système à vide. Ce système de réaction et de circulation permet paraît-il de maintenir la différence de température dans l'ensemble de l'enceinte du réacteur à un maximum de 0,3 °C. Les boues du réacteur, extraites au voisinage de la sortie du tube d'aspiration s'écoulent vers le bac d'alimentation et le filtre. L'acide à 30 % environ obtenu est envoyé à la concentration puis au stockage, cependant que l'acide faible retourne au bac de prémélange et que le gypse est envoyé à l'élimination.

### Avantages

- Faible investissement.
- Faible consommation d'énergie.
- Faible pollution.



Production d'acide phosphorique par le procédé isothermique Gulf Design

**Inconvénients**

- Faible concentration (environ 30 %  $P_2O_5$ ) de l'acide obtenu et nécessité d'une reconcentration.
- Peu d'expériences avec des roches différentes.
- La qualité du gypse ne permet pas la fabrication de panneaux muraux et de ciment.

**Propriétaires de procédés**

Whiting Corporation, Swenson Division.

**Licences de fabrication**

Gulf Design Company, Division Badger Company, Inc.

**Coût de l'installation**

L'investissement, y compris le broyage, la concentration et les installations extérieures nécessaires, mais à l'exclusion de l'atelier d'acide sulfurique, coûterait environ 11 millions de dollars pour une usine de 300 t/j et 15 millions pour une usine de 600 t/j. Une usine de 2 x 1 000 t/j peut coûter de 35 à 38 millions de dollars.

**Procédé Dorr Oliver à fort rendement et forte teneur (HYS)**

Le procédé Dorr Oliver consiste à faire digérer du phosphate naturel dans des récipients à bacs multiples au moyen d'acide sulfurique à 93-98 %, à haute température et sous forte concentration de  $P_2O_5$ . C'est dans ces conditions que se forment des cristaux d'hémi-hydrate ( $CaSO \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ). On maintient la température aux environs de 80-85 °C au moyen d'un refroidisseur instantané et du recyclage du filtrat de la filtration du second stade (dihydrate). On sépare l'acide concentré du filtre du premier stade sans laver le gâteau. Les cristaux d'hémi-hydrate sont envoyés à des réacteurs de recristallisation où l'on ajoute de l'acide sulfurique pour solubiliser le  $P_2O_5$  précipité avec le gâteau. Ce réacteur comporte un ou plusieurs bacs. Un refroidissement instantané élimine la chaleur de l'hydratation. On envoie ensuite par pompage les boues au filtre du second stade. Le filtrat est renvoyé pour recyclage au réacteur du premier stade, cependant qu'on rejette le gâteau dihydraté.

L'un des principaux perfectionnements apportés au matériel consiste en un filtre à double chute qui filtre le gâteau hémi-hydraté pendant une partie du cycle et le déshydrate dans l'autre. Après enlèvement

du dihydrate, on lave le plateau vide au moyen d'eau sous forte pression afin de nettoyer la toile et d'enlever le tartre.

Dorr a assorti ce procédé d'une addition de phosphate naturel à l'acide produit destinée à dégager par précipitation l'acide libre. On laisse l'acide obtenu se déposer et on envoie l'acide propre au réemploi. Les boues déposées sont renvoyées à l'atelier d'hémi-hydrate pour récupération du  $P_2O_5$ .

#### Avantages

- Acide à forte teneur (45 %  $P_2O_5$ ).
- Fort rendement de  $P_2O_5$  (98 à 98,5 %).
- Qualité du gypse propre à la fabrication de panneaux muraux et de ciment.

#### Inconvénients

- Coût initial élevé de l'installation.
- Peu d'expériences avec des phosphates autres que l'apatite de Kola.
- Difficultés de filtration avec le gâteau.

#### Propriétaires de procédés

- Dorr Oliver, Inc.
- Fisons Ltd, Division Engrais.
- Kemira Oy.
- Nissan Chemical Industries Ltd.
- Singmaster and Breyer.

#### Licences de fabrication

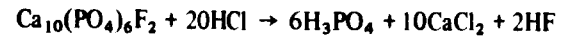
Jacobs Engineering.

#### Coût de l'installation

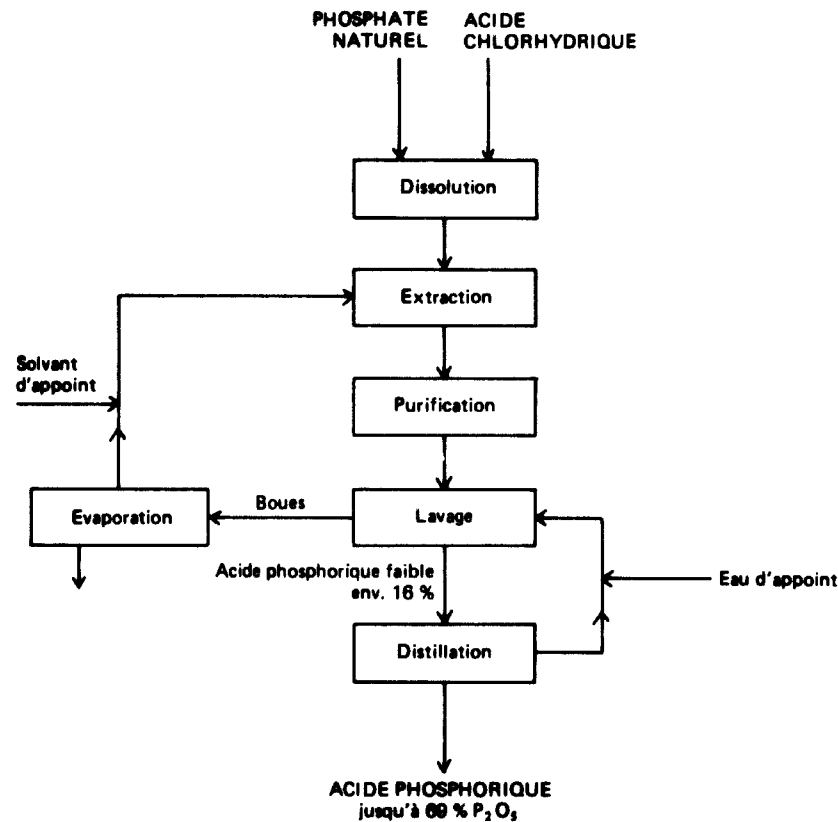
L'investissement, y compris le broyage, la concentration sous vide et les installations extérieures nécessaires, à l'exclusion de l'atelier d'acide sulfurique se montent à environ 11 millions de dollars pour une usine de 150 t/j de  $P_2O_5$  (environ 280 t/j d'acide  $P_2O_5$  à 54 %). Sur la même base, une usine de 300 ou 600 t/j coûterait respectivement 14 et 18 millions. Une usine de  $2 \times 1\,000$  t/j peut coûter 46 millions de dollars.

#### Procédé d'extraction par l'acide chlorhydrique

En attaquant le phosphate naturel par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange d'acide phosphorique et de chlorure de calcium :



Comme l'acide phosphorique et le chlorure de calcium sont tous deux dissous, on ne peut les séparer par des moyens physiques tels que la filtration, la centrifugation ou la cristallisation. On pratique donc l'extraction au moyen de solvants. Ceux qu'on emploie généralement sont les alcools butylique, amylique ou isoamylique.



Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé d'extraction par l'acide chlorhydrique



On mélange du phosphate naturel et de l'acide chlorhydrique concentré et on envoie la solution obtenue au bac d'extraction auquel on apporte également le solvant. La plus grande partie de l'acide phosphorique, l'excédent d'acide chlorhydrique et un peu de chlorure de calcium passent au solvant. L'épurateur enlève ensuite une partie du chlorure de calcium, et la liqueur passe ensuite au lavage: l'eau extrait l'acide phosphorique de la liqueur. Les boues vont à l'évaporateur où le solvant est éliminé par distillation. Le solvant distillé qui sort est pratiquement exempt d'acide. La solution aqueuse qui sort du lavage contient  $H_3PO_4$  ( $P_2O_5$  à 16 %), HCl et un peu de solvant. On concentre la solution par distillation pour obtenir un  $P_2O_5$  à 69 %. L'acide chlorhydrique et la plus grande partie de l'eau se dégagent par ébullition et retournent au lavage. Le solvant exempt d'acide obtenu par l'évaporation est condensé et recyclé vers l'extracteur.

#### Avantages

L'acide obtenu est de haute pureté, presque comparable à celui qu'on obtient par le procédé thermique.

On emploie l'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique.

Haut rendement en  $P_2O_5$  (98 %).

#### Inconvénients

La faible concentration de l'acide obtenu (environ 16 %) exige une reconcentration.

Nécessité d'une installation adjacente chlorosoude caustique pour la production d'acide chlorhydrique.

Expérience limitée de l'application pratique.

#### Propriétaires du procédé

IMI - Institute for Research and Development.

#### Licences de fabrication

Davy Powergas, Inc.

#### Coût de l'installation

L'investissement nécessaire pour une usine de 150 t/j de  $P_2O_5$ , y compris la concentration et les installations extérieures, mais à l'exclusion de l'atelier d'acide chlorhydrique peut atteindre 8 millions de dollars. Sur la même base, des capacités de 300 et 600 t/j coûteraient respectivement 13 et 17 millions. Une usine de 2 x 1 000 t/j coûterait 42 millions de dollars.

#### Procédé au four électrique

On charge un four électrique de phosphate naturel broyé, de coke et de silice. La charge est aménagée de manière à ce que le rapport  $SiO_2/CaO$  soit entre 0,8 et 1,2 et le rapport  $P_2O_5/C$  entre 2,3 et 2,6. Les particules chargées doivent avoir la dimension voulue pour que le lit soit poreux. En cas de besoin, on broie le phosphate de manière à obtenir un matériau passant à 75 % au tamis de 0,1 mm, et on en confectionne des pastilles à l'aide d'un liant.

Le four peut être soit triangulaire, soit rectangulaire avec trois électrodes en ligne. Les produits gazeux qui se dégagent pendant la fusion de la masse passent par des précipitateurs et par le condensateur refroidi à l'eau, dans lequel la vapeur phosphoreuse se liquéfie. Les gaz non condensés, constitués principalement par de l'oxyde de carbone, servent de combustible pour le séchage de la roche.

Le phosphore liquide ainsi obtenu est brûlé en présence d'air dans la chambre de combustion et les gaz sont refroidis, hydratés pour former de l'acide phosphorique et recueillis. La combustion du phosphore et l'absorption qui la suit peuvent s'effectuer dans une unique enceinte, où la flamme de la chambre de combustion est entourée d'acide phosphorique qui coule le long des parois. Une partie du  $P_2O_5$  obtenu se joint à l'acide qui se concentre ainsi en coulant le long des parois jusqu'à la fosse à acide, dans laquelle on ajoute de l'eau pour régler la concentration. Dans d'autres procédés, les gaz de combustion passent à un refroidisseur où ils sont ramenés à environ 180°C au moyen d'un jet d'eau. Les gaz passent ensuite à l'hydrateur, où on les arrose avec de l'eau et de l'acide phosphorique faible pour obtenir un acide dont la concentration peut atteindre 69 %.

#### Avantages

Haute pureté de l'acide qui contient peu de solides et de métaux en solution.

Forte concentration de  $P_2O_5$ .

L'acide convient à la fabrication de produits chimiques évolués.

La qualité du phosphate naturel importe peu.

#### Inconvénients

L'installation n'est rentable qu'avec des capacités de 500 t/j et au-delà.

Forte consommation de courant électrique.

Gros investissement.

#### Propriétaires de procédés

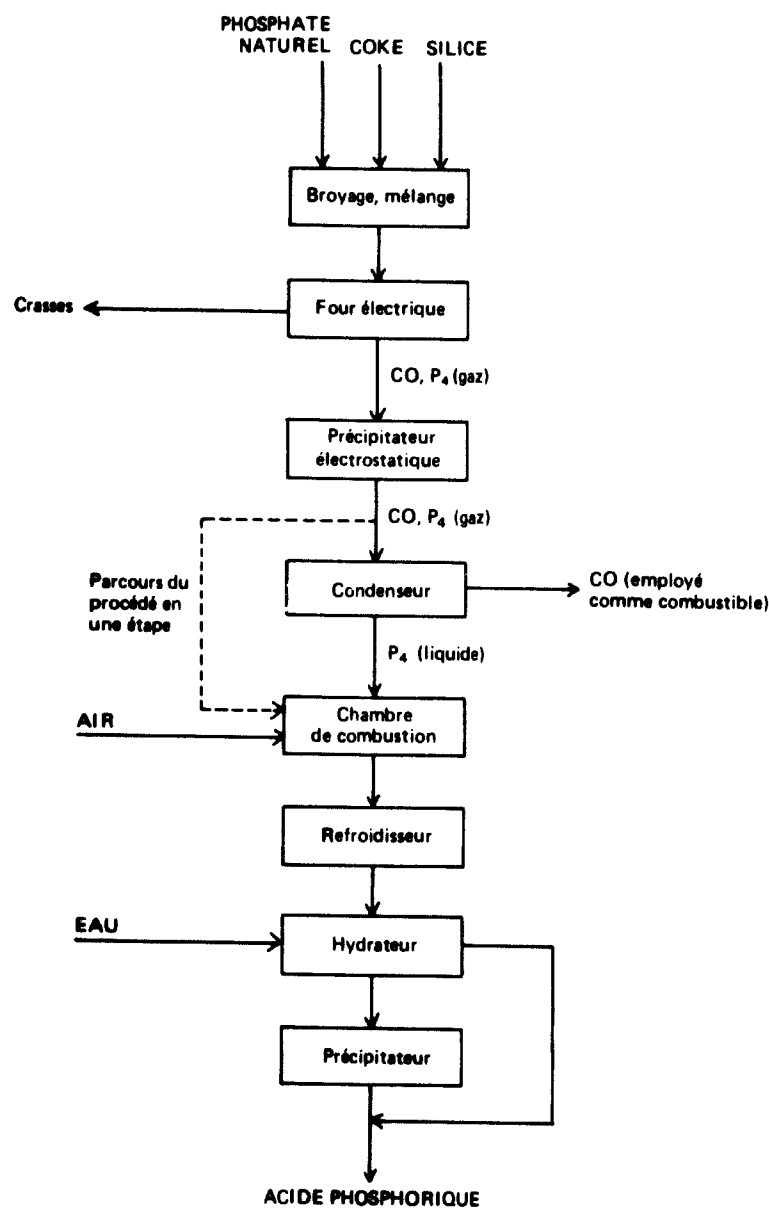
Albright and Wilson Ltd.

Kaltenbach et Cie SA.

Montedison SpA.

Pierrefitte-Auby SA.

Tennessee Valley Authority.



Fabrication d'acide phosphorique au four électrique

*Licences de fabrication*

COCEI.  
 Davy Powergas Ltd.  
 Foster Wheeler Corporation.  
 Friedrich Uhde GmbH.  
 Gulf Design Company, Division of the Badger  
 Company Inc.  
 H. K. Ferguson Company, Inc.  
 Kaltenbach et Cie Sa.  
 The Lummus Company.  
 Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.

Monsanto Enviro-Chem Systems, Inc.  
 Occidental Chemical Company.  
 Société Produits chimiques et Synthèse SA.

*Coût de l'installation*

Une usine de 200 t/j de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut coûter de 18 à 20 millions de dollars y compris la manutention du phosphate naturel, le stockage et la combustion du phosphore. Une usine de 300 t/j peut coûter de 25 à 27 millions et une usine de 2 x 300 t/j de 38 à 42 millions de dollars.

# Acide superphosphorique

L'acide superphosphorique contient de 72 à 83 % de  $P_2O_5$  contre 54 % dans le produit obtenu par voie humide. Il offre donc l'avantage d'être moins cher à transporter, avantage précieux si l'on doit l'expédier outre-mer. L'acide superphosphorique possède une faculté de rétention qui lui permet de garder en solution les boues contenant du fer et de l'alumine ainsi que certains micro-éléments nutritifs tels que le magnésium, le cuivre et le zinc.

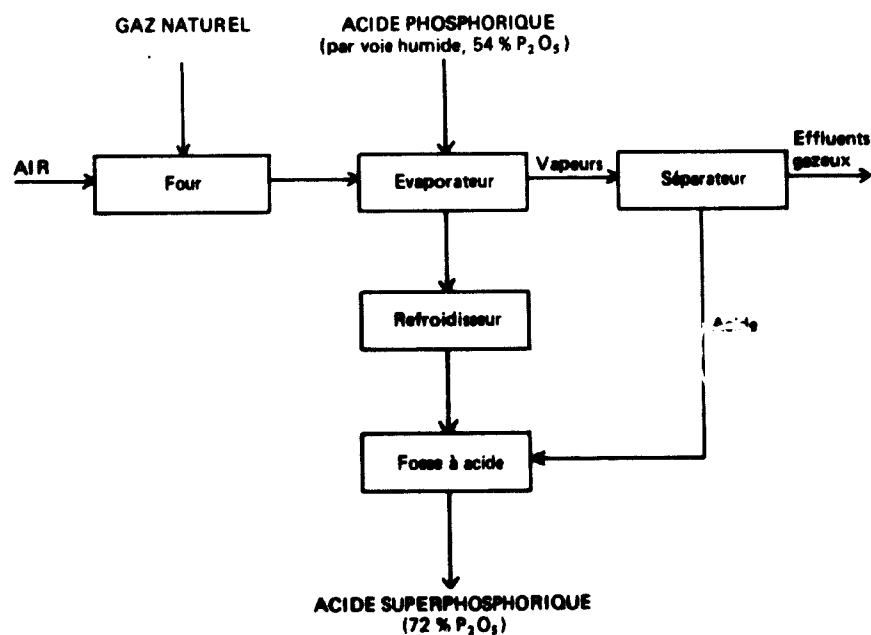
L'acide superphosphorique obtenu par voie humide sert à fabriquer des engrais liquides de haute teneur de la catégorie 8-27-0. En réaction avec du phosphate naturel, il peut donner du superphosphate triple contenant 54 % de  $P_2O_5$ . On peut fabriquer le superphosphate triple en granules, et presque tout le  $P_2O_5$  est soluble dans l'eau.

On fabrique l'acide superphosphorique en déshydratant de l'acide phosphorique obtenu soit par voie humide soit au four électrique. Par la voie humide, on peut obtenir une concentration de 68-72 % et de 75-83 % au four électrique. Nous décrivons ici deux méthodes de la première catégorie : la combustion submergée et la concentration sous vide. La méthode de concentration par l'acide obtenu au four électrique exposée a été mise au point par la Tennessee Valley Authority (TVA) et peut être utilisée sans avoir à payer le savoir-faire.

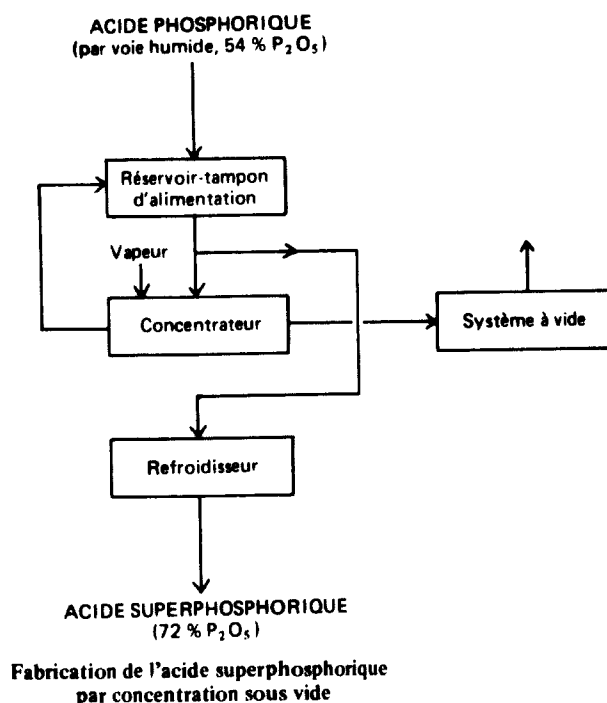
## Concentration de l'acide obtenu par voie humide

Dans la méthode de combustion submergée, on fait passer les gaz résultant de la combustion d'un carburant dans un four par un évaporateur alimenté en acide phosphorique obtenu par voie humide. On extrait d'un évaporateur l'acide concentré et on le

refroidit avant de l'envoyer à la fosse et de là à l'emmagasinage. Il y a différents modèles de brûleur. On peut ou bien faire traverser l'acide obtenu par voie humide par les gaz chauds du four, soit mettre les gaz de combustion au contact immédiat de l'acide. L'acide obtenu va au stockage. Les effluents gazeux de l'évaporateur passent par des séparateurs qui



Fabrication de l'acide superphosphorique par combustion submergée



enlèvent le liquide entraîné. Il faut entretenir un débit minimum dans l'évaporateur de manière à éviter la formation de solides dans la zone de combustion tout en réduisant les pertes excessives par entraînement.

On exploite industriellement deux procédés de concentration sous vide : l'un a recours à un écoulement de pellicule, l'autre à un évaporateur à circulation forcée.

Dans le premier, on pompe de l'acide clarifié (54 %  $P_2O_5$ ) au sommet du faisceau de tubes de l'évaporateur à l'intérieur desquels un jeu d'éjecteurs de vapeurs entretient le vide. Le liquide se répand sur les tubes et est vaporisé par la vapeur qui se condense sur la paroi à mesure que la pellicule liquide descend. L'acide concentré se déverse dans un séparateur et de là dans un bac de recyclage, d'où on l'extrait. On remet en circulation le liquide restant après y avoir mélangé du liquide frais.

Le système d'évaporation à circulation forcée se compose d'un faisceau de tubes chauffés à l'extérieur, d'un récipient de condensation et d'un système d'éjection destiné à entretenir le vide. Après clarification, l'acide apporté est pompé jusqu'à la face extérieure de l'échangeur de chaleur avec l'acide recyclé provenant du séparateur du condenseur. On entretient sur les tubes submergés une charge hydrostatique suffisante pour empêcher l'ébullition à l'intérieur des tubes. Le liquide commence à bouillir en montant dans le faisceau de tubes et se vaporise. Les vapeurs montent à la surface, où elles se dégagent pour gagner le condenseur. Les particules d'acide qui se détachent tombent au fond du condenseur et sont

ensuite reprises par la pompe de remise en circulation. L'acide obtenu est prélevé sur ce courant. On ajoute de l'acide frais et le recyclage s'effectue par renvoi au faisceau de tubes.

#### Avantages

Forte concentration de l'acide obtenu, atteignant 72 %  $P_2O_5$ .

L'entraînement dans le système d'évaporation sous vide provoque moins de pertes qu'avec le système à combustion submergée.

Facilité d'épuration des vapeurs dans le système d'évaporation sous vide.

#### Inconvénients

La formation de matières solides, la corrosion et le tartre peuvent entraîner des difficultés qui limitent la capacité de l'installation avec le système à combustion submergée.

La capacité de l'installation dépend en grande partie de la qualité du vide obtenu dans le système d'évaporation.

#### Propriétaires du procédé

Albright and Wilson Company.

Azote et Produits chimiques (APC) SA.

Produits chimiques Pechiney Saint-Gobain.

Struthers Scientific and International Corporation.

Swenson Evaporator Company.

Tennessee Valley Authority.

*Licences de fabrication*

A. P. V. Kestner Limited.  
 Collier Carbon and Chemical Corporation.  
 Davy Powergas Ltd.  
 Gulf Design Company.  
 Hitachi Zosen.  
 The M. W. Kellogg Company.  
 Occidental Chemical Company.  
 Société de Prayon SA.  
 Struthers Scientific and International Corporation.  
 Submerged Combustion (Engineering) Ltd.  
 Wellman Incandescent Ltd.  
 Woodall-Duckham Ltd.

*Coût de l'installation*

Une usine de 100 t/j coûterait environ 1,4 million de dollars et une usine de 200 t/j 2 millions.

**Concentration d'acide au four**

Dans le procédé au four, on peut obtenir de l'acide superphosphorique par concentration lors de l'hydratation, au moment où les gaz qui s'échappent de la chambre de combustion du phosphore sont traités à l'eau. On y parvient en pratique en réduisant l'apport d'eau à l'hydrateur. Mais comme cette manœuvre ferait monter la température de l'hydrateur, on ne peut pas réduire l'apport d'eau au-delà d'une limite qui dépend en grande partie de la capacité de refroidissement du système de remise en circulation de l'acide dans l'hydrateur.

La TVA a publié une description de ce système, qui comporte principalement les chambres de combustion, l'hydrateur, le refroidisseur et un épurateur venturi avec sa tour. Les éléments essentiels du matériel sont en acier inoxydable 316 ELC. La chambre de combustion est une enceinte non doublée, refroidie à l'extérieur par circulation d'eau.

L'air nécessaire à la combustion est fourni par des souffleuses centrifuges. Pendant la combustion, une couche d'acide polyphosphorique solide ou semi-solide se forme à l'intérieur de la chambre de combustion et protège la paroi métallique contre la corrosion. L'extérieur de l'hydrateur est protégé par des water-jackets et l'intérieur par une pellicule courante de fluide refroidi recyclé. On extrait le produit du bac de stockage de l'acide recyclé. L'hydrateur est également arrosé par de l'acide faible venant de la tour du séparateur, qui élimine les gaz d'oxyde phosphoreux des effluents gazeux de l'hydrateur. On a obtenu au moyen de ce dispositif un acide phosphorique titrant 66 à 83 % de  $P_2O_5$ .

*Avantages*

Procédé éprouvé par la TVA.

*Propriétaires du procédé*

Tennessee Valley Authority.

*Licences de fabrication*

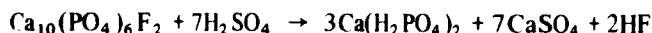
Davy Powergas Ltd.  
 Gulf Design Company.  
 Hitachi Zosen.  
 The M. W. Kellogg Company.  
 Occidental Chemical Company.  
 Submerged Combustion (Engineering) Ltd.  
 Wellman Incandescent Ltd.  
 Woodall-Duckham Ltd.

*Coût de l'installation*

Une usine d'une capacité de 200 t/j de  $P_2O_5$  opérant à partir de phosphate naturel peut coûter de 20 à 22 millions de dollars; avec une capacité de 300 t/j, elle coûterait de 28 à 30 millions et une usine de 2 x 300 t/j peut coûter de 42 à 46 millions de dollars.

# Superphosphate ordinaire (SSP)

Le superphosphate ordinaire (SSP) est la plus ancienne source de phosphore employée comme engrais. Sa teneur équivaut à 16-22 % de  $P_2O_5$ . On peut représenter la réaction générale du phosphate naturel à l'acide sulfurique par l'équation suivante :



Le procédé de fabrication étant simple, on peut obtenir le superphosphate ordinaire dans de petites installations peu coûteuses. Les opérations physiques nécessaires consistent : a) à mélanger du phosphate naturel à l'acide; b) à laisser le mélange prendre une forme solide, ce qu'on appelle le denning ou mise en cave; c) à emmagasiner pour permettre à l'acidulation de s'achever, ce qu'on appelle la maturation.

On broie le phosphate naturel de manière à ce qu'il passe au tamis 100-150 et on le mélange à de l'acide sulfurique à 50-75 % dans un bac de construction spéciale, soit par lots soit en continu. Le mélangeur normal est du type à plateau muni d'agitateurs rotatifs verticaux. Lorsque le plateau tourne dans un sens, les pales tournent dans le sens inverse. Le mélange prend d'ordinaire de 2 à 3 minutes. On administre simultanément le phosphate et l'acide au mélange dans la proportion d'environ 0,38 t d'acide à 100 % pour 1 t de phosphate. On emploie d'ordinaire un acide titrant 70 % pour obtenir un produit contenant un maximum de phosphate monocalcique ( $Ca(H_2PO_4)_2$ ), qui est le composant soluble dans l'eau. On peut faire le mélange en continu dans le mélangeur à cône TVA, de plus en plus adopté dans les installations modernes.

Le type le plus ancien de cave est appelé "box den". Le produit en est extrait par dragage. Le modèle le plus moderne est la cave Sturtevant, d'où l'on extrait le produit au moyen d'un dispositif de découpage et de transporteur à ruban. Il y a également des caves pour le procédé en continu, dont le Broadfield, équipé d'un transporteur à lamelles et le Sackett, équipé d'un transporteur à rigole. On a également mis au point une cave rotative.

Après la mise en cave, on traite la masse attaquée pour permettre à la réaction d'acidulation de s'achever. Dans les procédés traditionnels, la maturation s'effectue sous un hangar pendant 3 à 4 semaines. Le produit mûr est déterré, moulu, tamisé et ensaché tel quel ou après granulage à la vapeur.

## Avantages

- Simplicité du procédé.
- Le  $P_2O_5$  est obtenu sous une forme soluble dans l'eau.
- Faible investissement.
- Produit granulé fluide qui ne se prend pas en masses.

## Inconvénients

- Faible teneur du produit en éléments nutritifs.

## Propriétaires de procédés

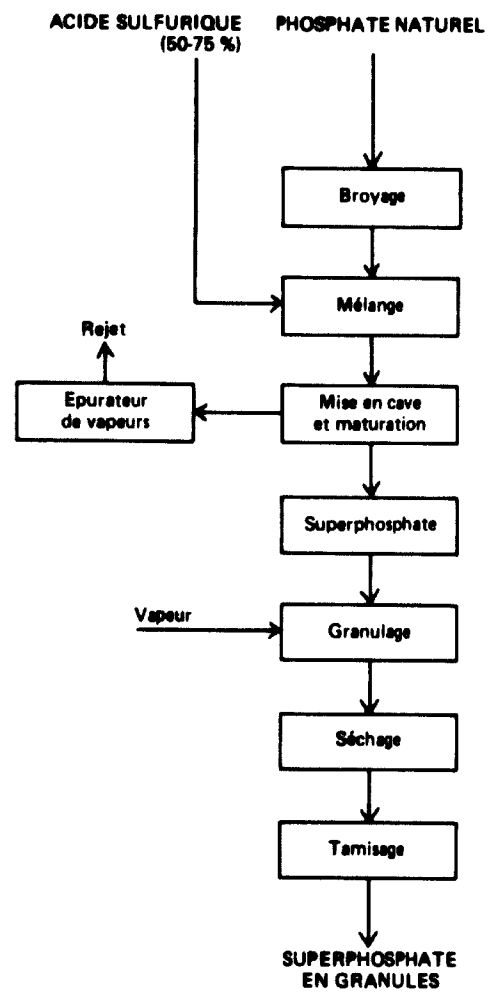
- Fisons Ltd, Division Engrais.
- Mitsubishi Chemical Industries Ltd.
- Nordengren Patenter AB.
- Tennessee Valley Authority.
- Ugine Kuhlmann SA.

## Licences de fabrication

- Davy Powergas Ltd.
- Didier Engineering GmbH, Industrieanlagenbau.
- Foster Wheeler Corporation.
- Engineering Company for Inorganic Chemistry and Fertilizer Industry (IPRAN)
- Krebs et Cie SA.
- Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.
- The M. W. Kellogg Company.
- Niigata Ryusan Company Ltd.
- Norden Industrial Metalurgicas SA.
- Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.
- Sumitomo Chemical Company Ltd.
- Woodall-Duckham Ltd.

## Coût d'une installation

Une usine de 400 t/j coûte de 1,5 à 2 millions de dollars. Ce montant comprend l'installation de broyage mais non l'atelier d'acide sulfurique.

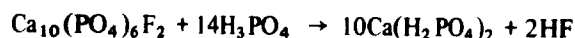


Fabrication du superphosphate ordinaire

# Superphosphate triple (TSP)

*Le superphosphate triple (TSP) est une excellente source de phosphore pour l'alimentation des plantes. La plus grande partie des 44 à 48 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qu'il contient est soluble dans l'eau.*

*On fabrique le TSP en attaquant le phosphate naturel par l'acide phosphorique (47-54 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)*



*On peut employer l'acide phosphorique obtenu par voie thermique ou humide, mais ce dernier a le plus souvent la préférence. Lorsqu'on mélange le phosphate naturel et l'acide phosphorique, la masse obtenue se solidifie beaucoup plus vite qu'avec le SSP. C'est la principale différence entre les deux procédés.*

*La fabrication du TSP s'effectue comme suit :*

*On administre en continu à un mélangeur, dans la proportion de 1 à 1,5-1,6 en poids, du phosphate naturel broyé en sorte que 90 % passent au tamis 100 et de l'acide phosphorique à 47-54 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le mélangeur est ordinairement du modèle à cône de la TVA, mais on emploie aussi un appareil à agitation par turbine. La boue obtenue est chargée sur un transporteur à ruban qui joue le rôle de cave, sur lequel la masse se durcit rapidement. On concasse ensuite le produit dans un désintégrateur et on l'en tasse aux fins de maturation. Après un temps de maturation déterminé (quatre semaines environ), on ensache le produit, qui est pulvérulent.*

*Le dispositif de mise en cave est équipé d'un système d'épuration des vapeurs dans lequel un lavage à l'eau sert à réduire la pollution de l'atmosphère par les effluents gazeux chargés de fluor.*

*On fabrique aussi le TSP en granules par le procédé classique des boues. On mélange alors de l'acide phosphorique de qualité marchande (47-54 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et du phosphate naturel dans des réacteurs en cascade. On granule les boues du dernier réacteur, soit au moyen d'un malaxeur-pétrisseur, soit dans un granulateur à tambour. On tamise les granules pour séparer et recycler les fragments trop gros et les fines. Le produit est ensuite stocké.*

*La fabrication du TSP par lots n'est pas très en faveur car la masse durcit lors de l'acidulation, ce qui nécessite l'emploi d'un surfactant.*

## **Avantages**

Forte teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, presque entièrement soluble dans l'eau.

Le produit pulvérulent se prête à l'ammonisation.

L'installation de granulation peut également servir à la fabrication de phosphate d'ammoniac.

Le produit en granule se prête au stockage.

## **Inconvénients**

Teneur en soufre parfois faible.

Nécessité d'une fourniture ou d'une fabrication

d'acide phosphorique, donc d'investissements supplémentaires.

Coût élevé de l'installation de granulation.

## **Propriétaires de procédés**

Fisons Ltd, Division Engrais.

Jacobs Engineering Company.

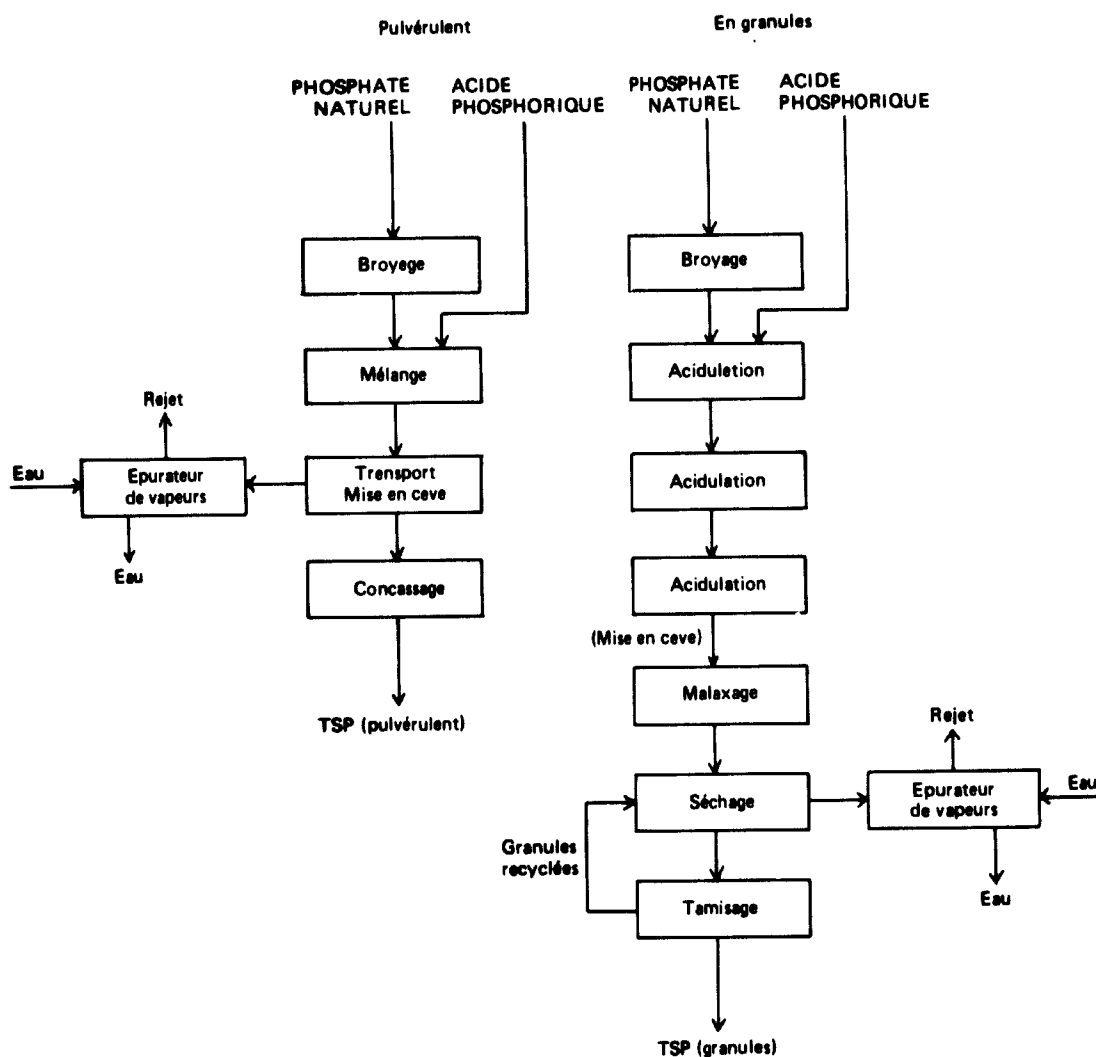
Nordengren Patenter A/B.

Société de Prayon SA.

Tennessee Valley Authority.

Ugine Kuhlmann SA.





Fabrication du superphosphate triple

*Licences de fabrication*

Davy Powergas Ltd.  
 Didier Engineering GmbH, Industriebauanlagenbau.  
 Foster Wheeler Corporation.  
 Engineering Company for Inorganic Chemistry  
 and Fertilizer Industry (IPRAN).  
 Krebs et Cie SA.  
 Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.  
 Niigata Ryusan Company Ltd.  
 Sturtevant Mill Company.

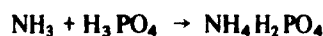
VEB Chemie-Ingenieurbau Leipzig.  
 Woodall-Duckham Ltd.

*Coût de l'installation*

Une usine de TSP de 500 t/j, y compris le broyage mais sans l'atelier d'acide phosphorique, peut coûter 3,3 millions de dollars pour produire le produit pulvérulent; une usine de 1 000 t/j peut coûter de 5,5 à 6 millions, une usine de 1 900 t/j 7,5 à 8 millions de dollars. Avec la même capacité, une usine fabriquant le produit granulé peut coûter deux ou trois fois plus.

# Phosphate monoammonique (MAP)

*Le phosphate monoammonique est le produit de la réaction de l'acide phosphorique sur l'ammoniac*



*C'est déjà un engrais NP riche, contenant 11-12 % de N et 48-53 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  mais il sert aussi d'intermédiaire pour la fabrication des engrais NPK à haute teneur. On fabrique le MAP en poudre ou en granules. Nous décrivons ici deux procédés de fabrication de la première variante et un procédé de la seconde.*

## Procédé Fisons (poudre)

On injecte en masses égales de l'ammoniac anhydre et de l'acide phosphorique à 45-52 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtenu par voie humide dans un réacteur maintenu sous une pression de 2 bar. On entretient dans le réacteur une température de 170 °C de manière à réduire la teneur en humidité de l'acide phosphorique à moins de 10 % une fois que la réaction est achevée. La solution provenant du réacteur, contenant principalement du MAP, est répandue sous sa propre pression au sommet d'une tour à tirage naturel où l'eau résiduelle se vaporise cependant que le MAP se solidifie à mesure que la solution s'écoule dans la tour. Le produit, qui titre 11-53-0, est extrait en continu de la tour et envoyé au stockage. Il contient

de 5 à 7 % d'humidité et sa granulométrie est de 0,2-1,5 mm.

### Avantages

Procédé éprouvé.

Le rendement de la conversion de l'ammoniac est de 96-97 %.

### Propriétaires du procédé

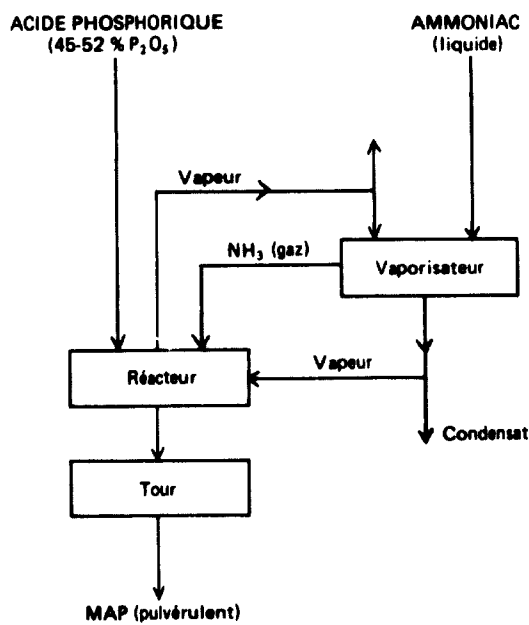
Fisons Ltd, Division Engrais.

### Licences de fabrication

Davy Powergas Ltd.

Foster Wheeler Corporation.

Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.



Fabrication du MAP par le procédé Fisons

**Coût de l'installation**

Une usine de MAP de 400 t/j peut coûter 1,4 million de dollars, sans compter les installations extérieures nécessaires, dont le coût peut porter le total à 75-100 % de plus.

**Procédé PhoSAI (poudre)**

On fait réagir du gaz ammoniac et de l'acide phosphorique dilué dans un réacteur en acier inoxydable, le rapport N/P étant de 1,3 à 1. On épure au moyen d'acide phosphorique frais les vapeurs d'ammoniac qui s'échappent du réacteur et on les y renvoie. Les boues ammoniacales pénètrent dans des séparateurs de déshumidification où l'on ajoute encore de l'acide phosphorique pour ramener le rapport des masses à 1:1. La chaleur de la réaction élimine encore de l'humidité. On tamise le produit pour enlever les particules trop grosses qui passent au broyage et on l'envoie au stockage. Le produit obtenu titre 12-50-0; teneur en humidité : 6 %; granulométrie : 0,2-1,5 mm.

**Avantages**

Procédé bien connu.  
Le rendement de la conversion de l'ammoniac est de 96-97 %.

**Propriétaires du procédé**

Scottish Agricultural Industries Ltd.

**Licences de fabrication**

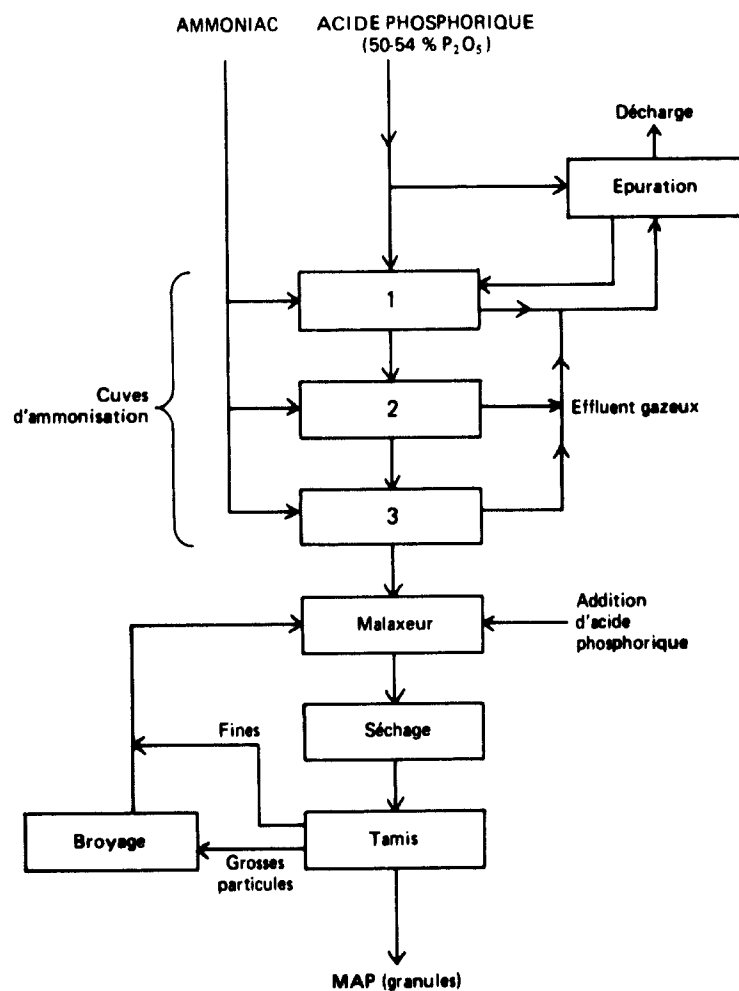
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.  
Woodall-Duckham Ltd.

**Coût de l'installation**

Une usine de 400 t/j peut coûter de 1,2 à 1,4 millions de dollars, sans les installations extérieures, et 75 à 100 % de plus avec ces installations.

**Procédé par traitement des boues (granules)**

On neutralise de l'acide phosphorique à 50-54% de  $P_2O_5$  au moyen d'ammoniac dans une série de cuves. On entretient entre l'ammoniac et l'acide un rapport de 1,3-1,4 : 1. Les vapeurs qui s'échappent du neutralisateur sont lavées à l'acide phosphorique et



Fabrication du MAP par traitement des boues

renvoyées au neutralisateur. Les boues ammoniacales vont à un malaxeur où l'on ajoute encore de l'acide pour porter le rapport moléculaire à l'égalité. Les granules du malaxeur vont au séchage, puis au tamisage. Les grosses particules sont broyées et renvoyées au malaxeur avec les fines. Le produit sortant du séchage est emmagasiné.

#### *Avantages*

Procédé éprouvé.

#### *Inconvénients*

Taux de recyclage élevé (4-8 à 1).

Coût initial élevé.

#### *Propriétaires du procédé*

Jacobs Engineering Company.

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

Stamicarbon BV.

Tennessee Valley Authority.

#### *Licences de fabrication*

C. F. Braun and Company.

Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd.

Coppée-Rust SA.

Didier Engineering GmbH.

Foster Wheeler Corporation.

Friedrich Uhde GmbH.

Jacobs Engineering Company.

Kellogg Continental BV.

Krebs et Cie SA.

Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.

Woodall-Duckham Ltd.

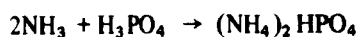
#### *Coût de l'installation*

Une usine de 400 t/j de MAP peut coûter de 20 à 25 millions de dollars (installations intérieures). Avec les installations extérieures et les frais de démarrage, il faut compter de 75 à 100 % de plus.

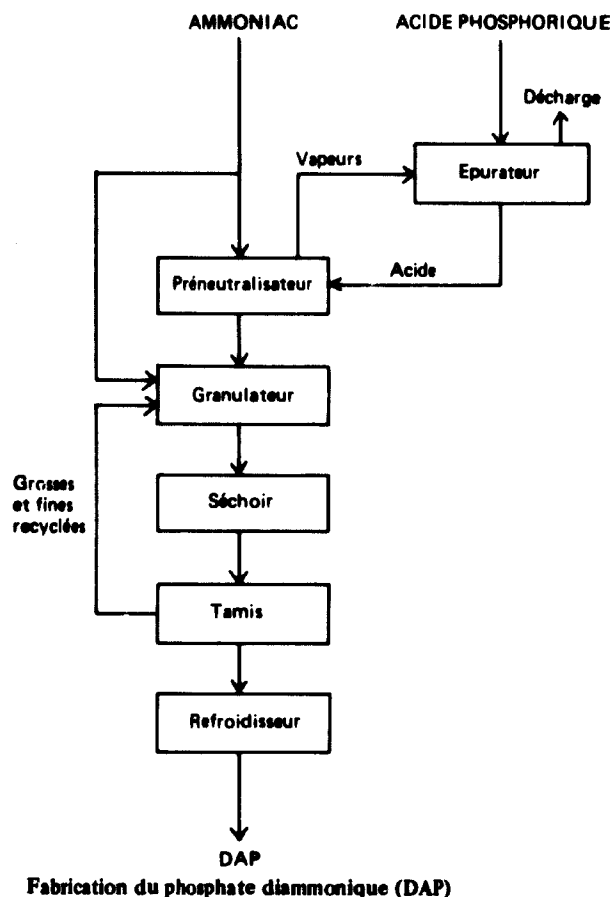
# Phosphate diammonique (DAP)

Le phosphate diammonique (DAP) contient 2 moles de  $P_2O_5$  pour 1 d'ammoniac. Il joue un rôle de plus en plus important dans la famille des engrais NP et entre aussi dans la composition d'engrais NPK à haute teneur.

Sa formation peut être représentée par la formule suivante :



On attaque l'ammoniac par de l'acide phosphorique de qualité marchande (50-54 %  $P_2O_5$ ) dans un préneutralisateur fonctionnant à  $115^\circ C$ , où le rapport entre ammoniac et acide est maintenu à 1,4 à 1. (Le procédé appartenant à Dorr Oliver Inc. comporte l'emploi d'une série de trois réacteurs.) Les boues sont envoyées par pompage à l'ammonisate-granulateur en même temps que les fines recyclées à partir de la queue de l'installation. On injecte alors un supplément d'ammoniac pour porter le rapport à 1,8-2,0 à 1. Les granules obtenues dans le granulateur sont envoyées à un séchoir en parallèle afin de ramener l'humidité à 1 % et ensuite tamisées. Les grosses et les fines sont recyclées; le rapport matières recyclées matières fraîches est de 4-6 à 1. Le produit tamisé est envoyé au stockage. On réduit au minimum les pertes du préneutralisateur et du granulateur en épurant les vapeurs au moyen d'acide phosphorique et en renvoyant l'acide au préneutralisateur. Ce procédé est dénommé procédé TVA; les titres obtenus sont de 18-46-0 et 16-48-0.



*Avantages*

- Haute qualité de l'engrais obtenu.
- Bonne conservation du produit stocké.

*Inconvénients*

- Il faut pulvériser le produit avant de pouvoir l'utiliser comme intermédiaire pour la fabrication d'engrais.
- Vu le taux élevé de recyclage, les investissements et les frais d'exploitation sont importants.

*Propriétaires du procédé*

- Dorr Oliver, Inc.
- Fisons Ltd, Division Engrais.
- Stamicarbon BV.
- Tennessee Valley Authority.

*Licences de fabrication*

- The Austin Company.
- Continental Engineering (Ingenieursbureau voor

de Procesindustrie NV).  
Coppée-Rust SA.  
Davy Powergas Ltd.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
Jacobs Engineering Company.  
Kaltenbach et Cie Sa.  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.  
Mitsubishi Chemical Industries Ltd.  
Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.  
Monsanto Enviro-Chem Systems, Inc.  
The M. W. Kellogg Company.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.  
Sumitomo Chemical Company Ltd.  
Woodall-Duckham Ltd.

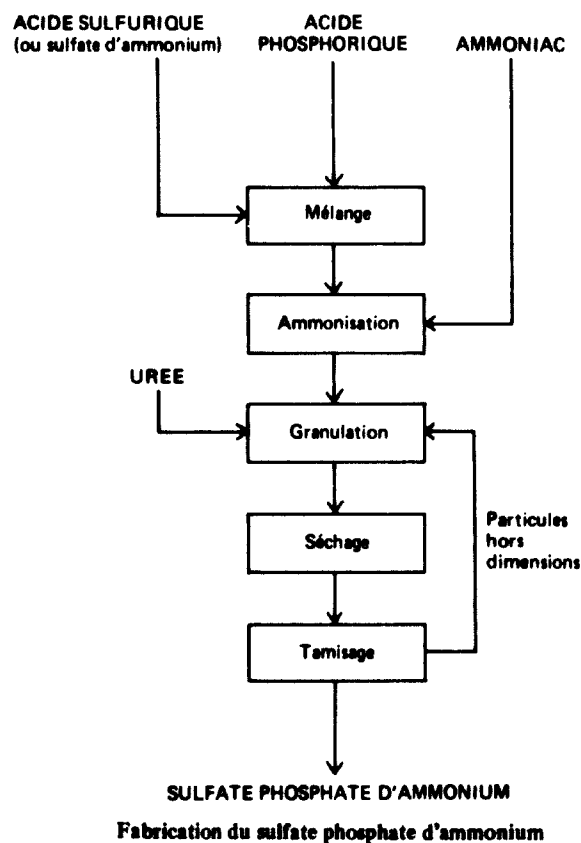
*Coût de l'installation*

Une usine de 400 t/j de DAP coûterait 6 millions de dollars. Une usine de 850 t/j en coûterait environ 8 millions. Pour une usine de 1 000 t/j, le coût peut atteindre 12 millions.

# Sulfate phosphate d'ammonium

Le sulfate phosphate d'ammonium est un engrais composé de sulfate d'ammonium  $((NH_4)_2SO_4)$  et de phosphate d'ammonium  $(NH_4H_2PO_4)$ .

On neutralise directement par l'ammoniac un mélange d'acides sulfurique et phosphorique. L'acide phosphorique (30-32 %  $P_2O_5$ ) est mélangé à de l'acide sulfurique à 98 % dans la proportion  $P_2O_5/H_2SO_4$  de 1 à 2. On ajoute de l'ammoniac à raison d'environ 0,22 t par tonne de produit. Les boues, contenant de 70 à 75 % de matières solides, sont granulées dans un malaxeur. Les granules obtenues sont séchées et tamisées avant envoi au stockage. Les particules hors dimensions sont recyclées. Le titre du produit obtenu est de 16-20-0. On peut prévoir l'addition d'urée au malaxeur pour obtenir un titre de 20-20-0. On peut remplacer l'acide sulfurique par une solution de sulfate d'ammonium.



## Propriétaires du procédé

Dorr Oliver, Inc.  
Fisons Ltd, Division Engrais.  
Stamicarbon BV.

## Licences de fabrication

C. F. Braun and Company.  
Chiyoda Chemical Engineering and Construction  
Company Ltd.

Coppée-Rust SA.  
Davy Powergas Ltd.  
Didier Engineering GmbH.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
Jacobs Engineering Company.  
Kellogg Continental BV.  
Krebs et Cie SA.

Lurgi Chemie und Hütten-technik GmbH.  
San Kagaku Company Ltd.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.  
Stone and Webster Engineering Corp.

*Coût de l'installation*

Une usine de 1 000 t/j avec les installations nécessaires peut coûter environ 10 millions de dollars.



# Phosphate nitrate d'ammonium (avec potasse)

Lorsqu'on attaque l'ammoniac par un mélange d'acides phosphorique et nitrique, on obtient un mélange de nitrate d'ammonium, de MAP et de DAP.

On mélange de l'acide phosphorique (40 %  $P_2O_5$ ) et de l'acide nitrique à 55 % dans la proportion correspondant à la formule de la qualité recherchée et on fait réagir le mélange sur du gaz ammoniac dans le neutralisateur. On envoie la solution obtenue à un évaporateur sous vide où la concentration est portée à environ 99 %. La température de la masse fondue de l'évaporateur est de 170 °C et la pression de l'évaporateur est maintenue à environ 0,5 bar. La masse fondue de nitrophosphate est ensuite envoyée par pompage au sommet de la tour de grenailage et arrosée. On récupère les grenailles solides au fond de la tour et on ramène leur température à 40 °C dans un tambour rotatif. Le produit refroidi est tamisé et revêtu de kieselguhr. Les fines et les grosses particules broyées sont renvoyées au mélange avec la masse fondue de l'évaporateur. On peut aussi ajouter, en cas de besoin, de la potasse sous forme de chlorure de potassium (KCl). Le système est muni de dispositifs de récupération des vapeurs ammoniacales de l'évaporateur et de la poussière de la queue de l'installation.

Le grenailage peut ne pas convenir aux qualités présentant un rapport  $N/P_2O_5$  inférieur à 0,8 et des rapports  $N/K_2O$  et  $P_2O_5/K_2O$  inférieurs à 0,6. En pareils cas, on a recours à un granulateur pétrisseur dont le produit est séché, refroidi, tamisé puis enduit avant d'être envoyé au stockage.

Les produits fabriqués au moyen de ce procédé titrent généralement 14-14-14 et 17-17-17.

## Avantages

- Haute teneur de l'engrais obtenu.
- Faible coût initial de l'installation.

## Inconvénients

- Le nombre des formules qu'on peut obtenir est limité.
- Le produit coûte cher vu le prix élevé des matières premières.

## Propriétaires du procédé

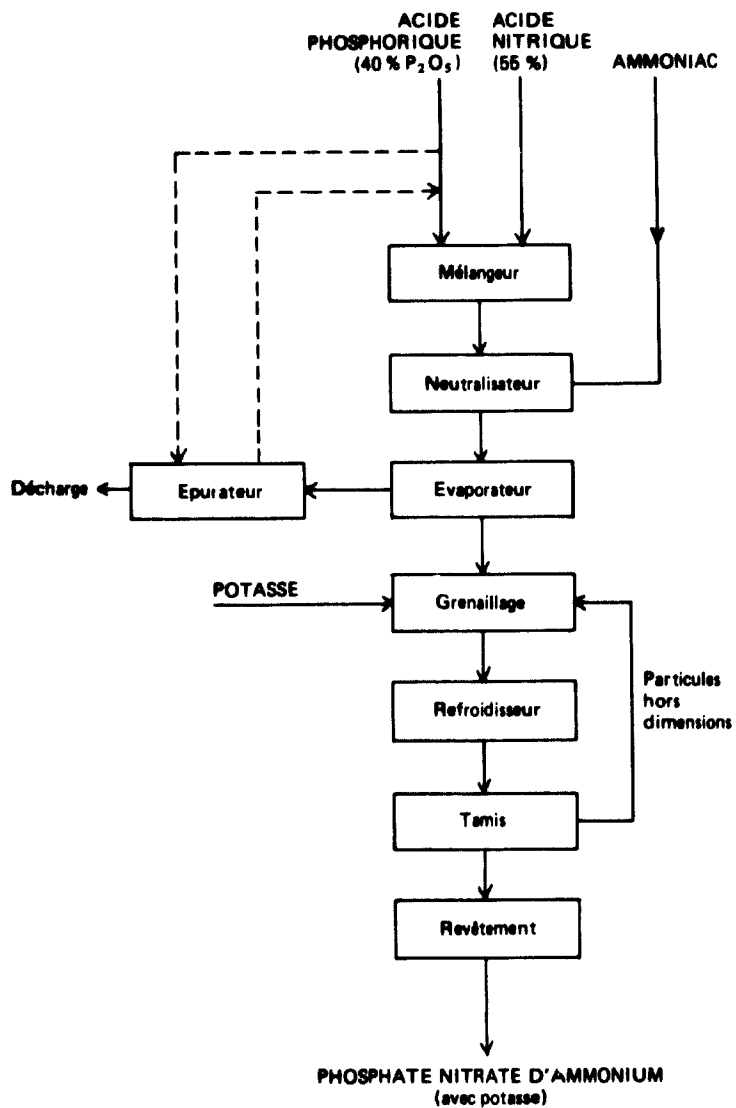
- BASF Aktiengesellschaft.
- Fisons Ltd, Division Engrais.
- Nissan Chemical Industries Ltd.
- Stamicarbon BV.

## Licences de fabrication

- Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd.
- Coppée-Rust SA.
- Davy Powergas Ltd.
- Foster Wheeler Corporation.
- Friedrich Uhde GmbH.
- Humphreys and Glasgow Ltd.
- Jacobs Engineering Company.
- Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.

## Coût de l'installation

- Une usine de 1 000 t/j munie des installations nécessaires peut coûter environ 10 millions de dollars.



Fabrication du phosphate nitrate d'ammonium (avec potasse)

# Urée phosphate d'ammonium (UAP)

*Les engrais à l'urée et au phosphate d'ammonium (UAP) ont une forte teneur en éléments nutritifs qui leur a valu depuis une dizaine d'années une faveur croissante dans le monde entier. Les matières premières qui servent à les fabriquer sont l'urée (46 % N), l'acide phosphorique obtenu par voie humide (54 %  $P_2O_5$ ) et la potasse (KCl, 60 %  $K_2O$ ), ainsi que l'ammoniac. Ajoutons que le phosphate que contient l'engrais est sous une forme soluble dans l'eau.*

*Les quatre méthodes de fabrication que nous décrivons ici comportent des opérations très différentes mais les installations coûtent à peu près le même prix, à savoir de 8 à 10 millions de dollars pour une usine de 1 000 t/j.*

## Procédé classique par traitement des boues

Presque toutes les usines d'UAP du monde se servent du procédé classique par traitement des boues. On apporte de l'acide phosphorique obtenu par voie humide (48-54 %  $P_2O_5$ ) au préneutralisateur où l'on injecte de l'ammoniac anhydre pour former une boue de sulfate d'ammonium. On règle l'ammonisation pour obtenir un rapport  $N_2/P_2O_5$  de 1,3-1,4. Les boues contiennent alors 12 % d'eau et les particules solides de phosphate d'ammonium y présentent un maximum de solubilité, cependant que la forte concentration de matières solides n'empêche pas le pompage. Ce réglage présente une très grande importance; un excès d'eau dans le granulateur peut compromettre l'opération et par suite la qualité du produit.

On pompe les boues de MAP et de DAP et on les répartit uniformément dans un granulateur à tambour du type TVA ou bien dans un malaxeur pétrisseur sur un lit de matière recyclée, qui consiste en urée grenillée, en granules trop petites provenant du tamis, en produits du broyage des particules trop grosses et en poussières d'engrais récupérées par l'épurateur. On ajoute aussi au recyclage du KCl et une charge dans les proportions prescrites par la formule. L'ammonisation se poursuit dans le granulateur ou le malaxeur afin d'amener l'ammonisation des boues à un rapport 1,8-1,9. Les granules qui sortent sont séchées dans un séchoir parallèle pour ramener l'humidité de 2,0-2,5 à 1,0 %. Le produit séché est envoyé aux tamis, qui séparent les fines et les grosses particules, lesquelles sont renvoyées au recyclage. Le produit tamisé va au refroidisseur et à un tambour de revêtement pour être ensuite stocké.

L'addition d'ammoniac favorise la granulation, non seulement en améliorant le rapport moléculaire

mais aussi parce que la chaleur de la réaction contribue à éliminer une partie de l'humidité et fait monter la température de l'appareil.

L'épurateur est muni d'un dispositif qui récupère les vapeurs d'ammoniac du préneutralisateur et du granulateur non attaquées et filtre les poussières provenant du séchoir et des cyclones du refroidisseur. L'épuration s'effectue en mettant en contact étroit l'ammoniac et l'air chargé de poussières avec une solution d'acide phosphorique faible en circulation dans un épurateur du type venturi; la solution est renvoyée au réacteur.

On obtient par ce procédé des engrais aux titres suivants :

22-22-11	20-20-0
19-19-19	14-28-14
17-17-17	24-24-0
28-28-0	

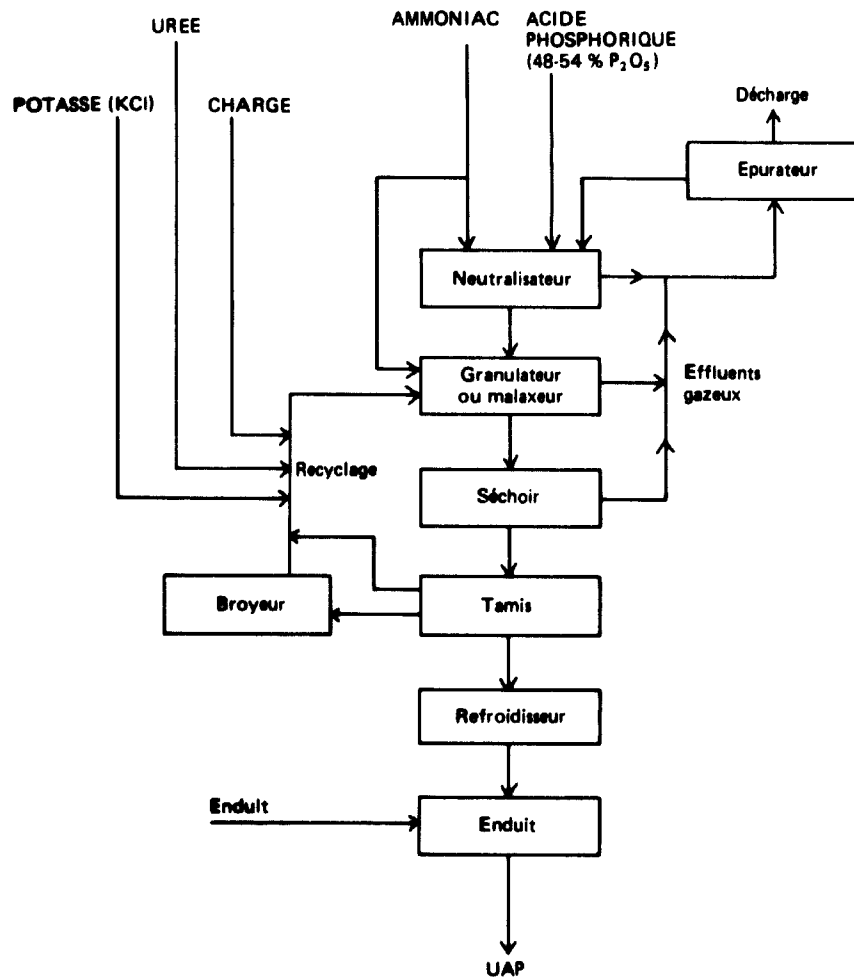
La granulation des UAP titrant 28-28-0 et 20-20-0 est généralement favorisée par une température plus élevée et une moindre teneur en humidité du granulateur. Lorsqu'on introduit de la potasse dans le mélange, les conditions de la granulation jouent un rôle plus important et doivent être réglées avec précision, car les sels que contient la formule sont très solubles et la masse risque de devenir visqueuse au lieu d'être fluide.

## Avantages

Teneur maximale en éléments nutritifs.

Tout le  $P_2O_5$  est pratiquement soluble dans l'eau.

Economies d'ensachage, de transport, de stockage, de distribution et de consommation.



Fabrication d'UAP par le procédé classique de traitement des boues

**Inconvénients**

La qualité des variétés à forte teneur en potasse doit être contrôlée avec soin.

L'humidité critique du produit est relativement basse.

L'enduit est souvent nécessaire pour assurer la bonne conservation du produit stocké.

Investissement relativement élevé en raison du nombre des appareils.

Dépendance à l'égard des approvisionnements extérieurs en matières premières.

**Propriétaires du procédé**

Dorr Oliver, Inc.  
Fisons Ltd, Division Engrais.  
Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.  
Norsk Hydro AS.  
Stamicarbon BV  
Tennessee Valley Authority.

**Licences de fabrication**

Coppée-Rust SA.  
Davy Powergas, Inc.  
Didier Engineering GmbH.  
Fluor Coporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
H. K. Ferguson Company, Inc.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.  
The M. W. Kellogg Company.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.

**Coût de l'installation**

Une usine produisant 1 000 t/j au titre de 19-19-19 peut coûter 8 millions de dollars environ.

**Procédé par masse fondue**

La nouveauté du procédé par masse fondue utilisé par la TVA pour la fabrication de l'UAP consiste en ceci qu'il exploite la chaleur de la réaction

entre ammoniac et acide phosphorique, ce qui permet de se passer de séchage. La pièce essentielle de l'installation est un réacteur à tuyau simple mais très efficace.

L'acide phosphorique obtenu par voie humide (52-54 %  $P_2O_5$ ) est administré à un absorbeur par vaporisation où l'on récupère l'excès d'ammoniac du réacteur à tuyau (par le dispositif de dégagement de vapeur). L'acide phosphorique qui a subi une réaction partielle dans l'absorbeur y est renvoyé pour recyclage, et l'on prélève sur la matière recyclée un courant que l'on conduit au réacteur, constitué par un tuyau en acier inoxydable 316 (type 40) de 6 pouces (15 cm) de diamètre et d'environ 10 pieds (3 m) de long. L'acide phosphorique pénètre dans le tuyau par un orifice latéral, cependant que le gaz ammoniac anhydre préchauffé à  $135^\circ C$  y est admis par l'entrée principale, selon un débit déterminé. Les boues vont à l'appareil de dégagement de vapeur, où de l'eau libre et une certaine quantité d'eau combinée se dégagent en même temps que de l'ammoniac non attaqué récupéré de l'absorbeur, comme on l'a indiqué plus haut. Les boues, sous forme de masse fondue, sont brassées par les hélices de l'appareil de dégagement et la masse compactée est apportée au pétrisseur à arbre double auquel on apporte

également la masse fondue d'urée et les fines recyclées. On refroidit et on tamise les granules sortant du pétrisseur et le produit est envoyé au stockage, cependant qu'on recycle les particules hors dimensions. On obtient généralement par ce procédé des UAP aux titres de 28-28-0 et 11-55-0.

#### Avantages

Elimination du séchoir et par conséquent des investissements et des frais de combustible qu'il entraîne.

Teneur en polyphosphate de 15 à 20%, ce qui améliore la conservation.

#### Inconvénients

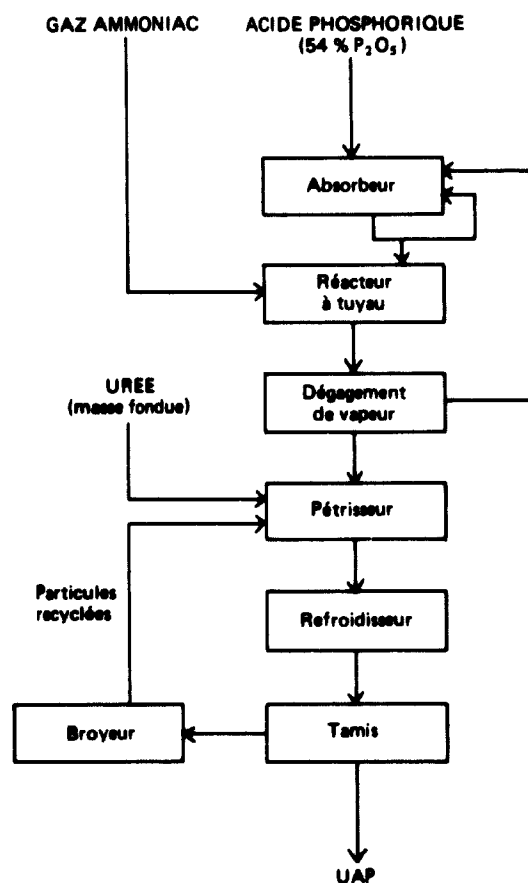
Le procédé n'est pas encore généralement adopté.

#### Propriétaires du procédé

Tennessee Valley Authority.

#### Licences de fabrication

Les entreprises hors des Etats-Unis sont libres d'utiliser le procédé.



Fabrication de l'UAP par le procédé par masse fondue

**Coût de l'installation**

Une installation de 1 000 t/j coûterait de 8 à 10 millions de dollars.

**Procédé par éléments secs**

Le procédé par éléments secs, mis au point par Fisons pour la fabrication de l'UAP, se sert comme matières premières d'intermédiaires à l'état solide et a recours à une légère ammonisation dans le granulateur.

Les matières premières, urée, MAP et potasse, ainsi que la charge nécessaire, sont apportées à l'installation par un atelier de préparation où tous les matériaux trop gros sont broyés. Les matières premières partiellement mélangées et les éléments recyclés provenant de la queue de l'installation sont apportés au granulateur. On apporte par aspersion la quantité voulue de vapeur à basse pression à la masse qui tourne dans le granulateur, et on y ajoute de l'acide sulfurique et de l'ammoniac en cas de besoin. La matière granulée est déchargée dans un séchoir

rotatif à dispositifs parallèles. Une fois séchée, on la tamise pour éliminer les fines et les particules trop grosses. Le produit passe ensuite dans un refroidisseur rotatif puis est enduit de kieselguhr, d'argile ou de terre de Fuller en particules fines, au moyen d'un adhésif à l'huile.

Les résidus du tamisage sont recyclés vers le granulateur après broyage des éléments trop gros. Le séchoir et le refroidisseur sont équipés de cyclones à poussières à grand rendement, les poussières retenues étant renvoyées au circuit.

Ce procédé sert ordinairement à fabriquer des UAP aux titres suivants :

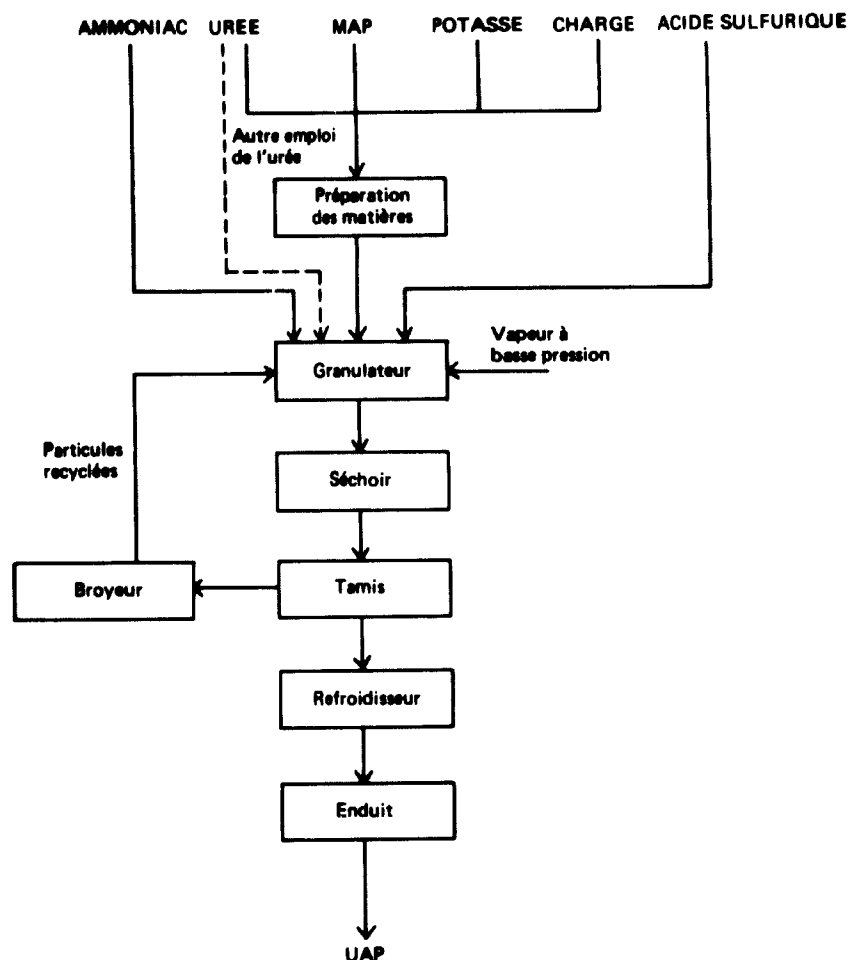
15-15-15	19-19-19
12-24-12	20-10-10

**Avantages**

Emploi d'intermédiaires solides.

Faible taux de recyclage et par conséquent meilleur débit.

Installations d'épuration plus simples grâce à une plus faible émission de vapeurs.



Fabrication de l'UAP par le procédé par éléments secs

**Propriétaires du procédé**

Fisons Ltd, Division Engrais.

**Licences de fabrication**

Davy Powergas Ltd.  
Foster Wheeler Corporation.  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.

**Coût de l'installation**

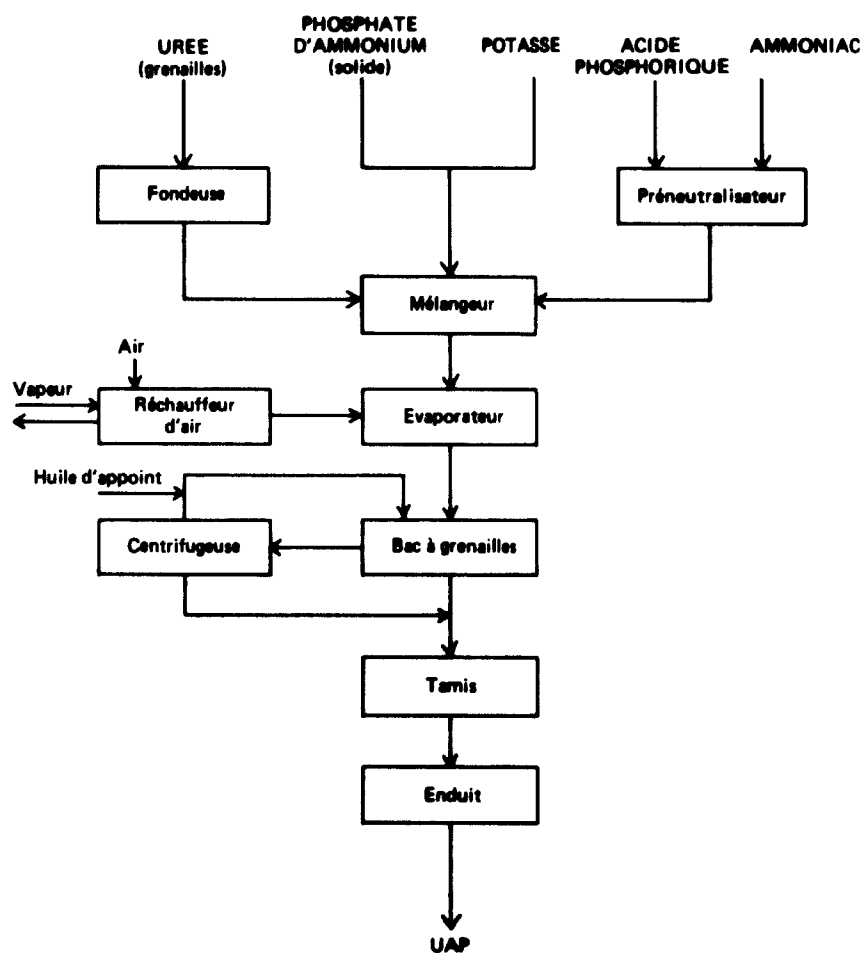
Une usine de 1 000 t/j peut coûter 10 millions de dollars environ.

**Procédé par masse fondue à refroidissement par l'huile**

Ce procédé, mis au point par Mitsui Toatsu au Japon, consiste à mélanger la masse fondue d'urée à du phosphate d'ammonium et, si besoin est, à du chlorure de potassium.

Le phosphate d'ammonium employé est soit du MAP solide ou de l'acide phosphorique et de l'ammoniac qu'on fait réagir dans un préneutralisateur pour obtenir une boue. Des grenailles d'urée solide traversent une fondeuse avant de s'écouler dans un bac mélangeur où l'on ajoute du phosphate d'ammonium et du chlorure de potassium. Le mélangeur reçoit également les matières recyclées provenant de la queue de l'installation.

Les boues du mélange sont maintenues à 102-140 °C de manière à ramener la teneur en humidité à 0,5 %, et l'opération de mélange est minutieusement surveillée pour éviter la décomposition de l'urée par condensation du phosphate d'ammonium en polyphosphate. Le produit contenant des matières en suspension obtenu subit une nouvelle évaporation et est ensuite grenailé dans un appareil spécial. Les grenailles sont directement déversées dans une cuve de faible profondeur contenant l'huile de refroidissement. On maintient une profondeur d'huile de 2 m afin de les solidifier entièrement jusqu'à 5 mm de diamètre. On les sépare ensuite par sédimentation et centrifugation; après tamisage, le produit est enduit d'huile à raison de



Fabrication d'UAP par le procédé par masse fondue à refroidissement par l'huile

0,5-1,0 % en poids et envoyé au stockage. Les matières hors dimensions sont renvoyées au mélangeur.

*Avantages*

L'absence de la tour de grenailage et de l'équipement de séchage coûteux permet de réduire les investissements.

*Inconvénients*

Importance critique des conditions dans lesquelles s'effectue le mélange.

Le procédé n'a pas encore fait ses preuves dans la pratique industrielle.

*Propriétaires du procédé*

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

*Licences de fabrication*

Davy Powergas Ltd.

Fluor Corporation.

H. K. Ferguson Company, Inc.

Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.

The M. W. Kellogg Company.

Toyo Engineering Corporation.

*Coût de l'installation*

Une usine d'une capacité de 1 000 t/j peut coûter de 8 à 10 millions de dollars.



# Nitrophosphates

*Les nitrophosphates sont des engrais qui contiennent comme éléments nutritifs l'azote et le phosphore. On les obtient en acidulant du phosphate naturel au moyen d'acide nitrique; la boue obtenue contient un mélange complexe de nitrates et de phosphates.*

*La réaction d'acidulation entre phosphate naturel et acide nitrique peut s'exprimer par la formule suivante :*



*Le phosphate que contient le produit est sous la forme de phosphate monocalcique soluble dans l'eau. Le nitrate de calcium rend toutefois instable le phosphate monocalcique et le produit est hygroscopique. On a mis au point divers procédés pour éliminer le nitrate de calcium, à savoir :*

a) *Enlèvement par cristallisation suivie de centrifugation ou de filtration (comme par exemple dans le procédé Odda);*

b) *Conversion en sulfate de calcium au moyen de sulfate d'ammonium ou d'acide sulfurique (procédé sulfonitrique);*

c) *Conversion en phosphate monocalcique au moyen d'acide phosphorique (procédé phosphonitrique);*

d) *Conversion en carbonate de calcium au moyen d'acide carbonique (procédé carbonitrique).*

*Dans tous ces procédés on reconstitue l'azote en ajoutant de l'ammoniac en tel ou tel point. On peut aussi ajouter de la potasse pour obtenir diverses variétés d'engrais NPK.*

## Procédé Odda

On apporte en continu du phosphate naturel et de l'acide nitrique à 55-60 % au premier des deux digesteurs. (On met un excédent de 10 % au maximum d'acide nitrique.) On ajoute également une petite quantité de dé moussant. Le mélange de roche et d'acide s'écoule vers le second digesteur où la dissolution s'achève, et la liqueur digérée, contenant du phosphate monocalcique et du nitrate de calcium s'écoule dans une cuve d'attente. Les boues sont alors envoyées par pompage aux cristalliseurs munis de serpentins refroidis par saumure et fonctionnant en série, en partie en continu et en partie par lots. Cette opération donne un effet de traitement continu des boues. On maintient dans les cristalliseurs une température qui est fonction de la quantité de nitrate de calcium à éliminer et du degré de solubilité dans l'eau qu'on veut donner au phosphate produit. Par exemple, une température de 10°C dans le cristalliseur élimine 50 % du nitrate de calcium et donne une solubilité dans l'eau de 30 à 40 %. On obtient ainsi des cristaux faciles à filtrer dont les particules ont une dimension uniforme; on les sépare

du courant sur des filtres rotatifs en tandem. La liqueur provenant de la filtration du nitrate de calcium est pompée jusqu'à l'atelier de neutralisation, où l'on ajoute du gaz ammoniac. La neutralisation s'effectue par étapes afin d'éviter la formation de solutions visqueuses aux valeurs intermédiaires de pH. Selon la teneur en N et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> désirée dans le produit final, on ajoute, après concentration appropriée, du nitrate d'ammonium produit par la conversion du nitrate de calcium (voir plus loin).

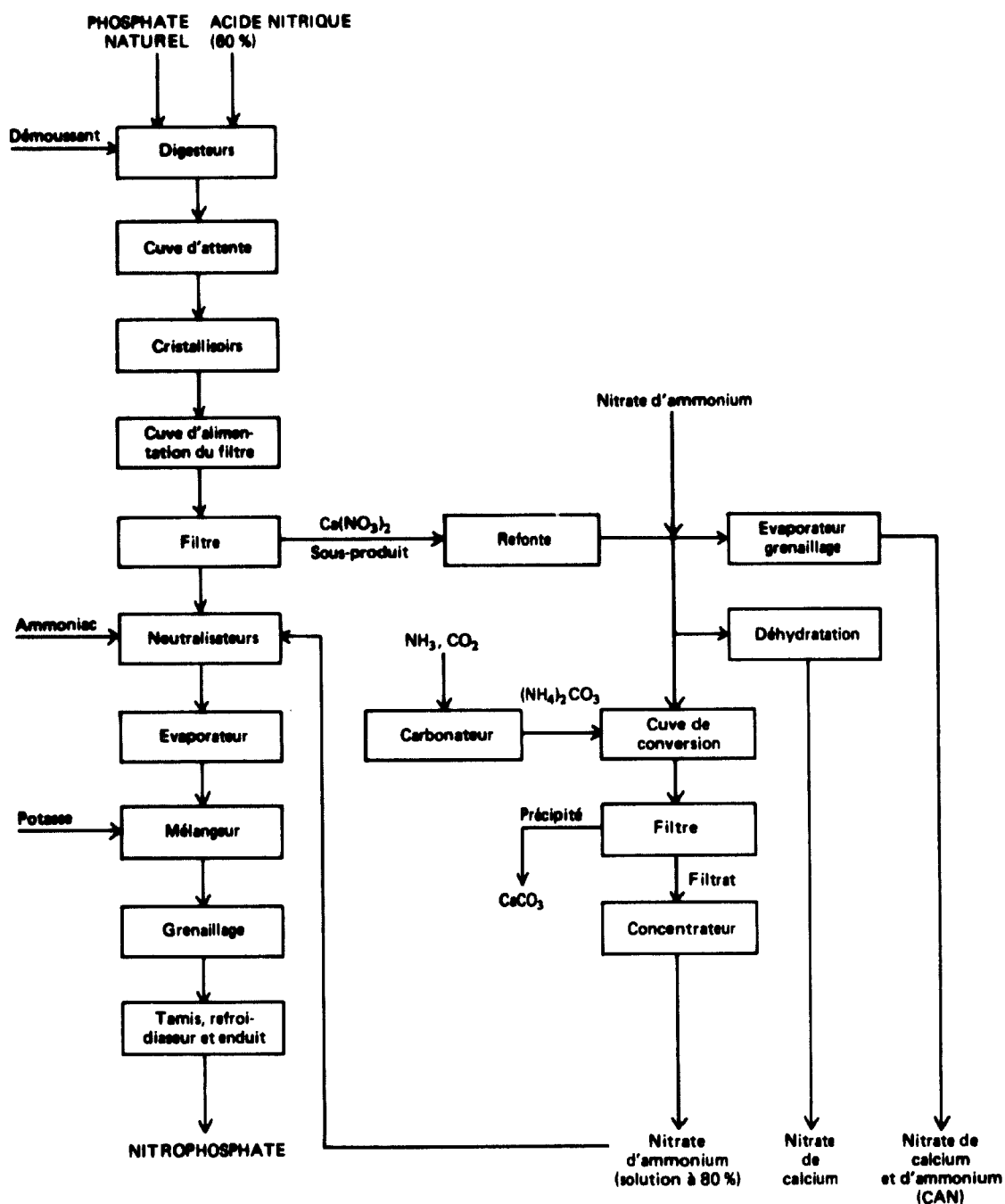
On envoie ensuite par pompage la solution neutralisée à l'évaporateur où la teneur en eau est ramenée à 0,5 % afin de permettre le grenailage. Une teneur en eau atteignant 4 % est toutefois admissible si le produit est destiné à être granulé. L'évaporation s'effectue sous vide en deux étapes dans un matériel spécialement conçu à cet effet. Des dispositifs d'épuration éliminent le fluor et l'ammoniac des vapeurs dégagées pendant l'opération. Après évaporation, la solution est soit grenillée soit granulée. On ajoute en cas de besoin la potasse, soit avant grenailage soit pendant la granulation. On tamise le produit une fois sec et chaud, et on écarte les granules

trop grosses ou trop fines pour les recycler. On refroidit ensuite le produit et on l'enduit afin qu'il puisse conserver ses qualités pendant le stockage. Le nitrate de calcium sous-produit séparé par le filtrage peut soit servir à la fabrication d'engrais au nitrate de calcium et d'ammonium (CAN), soit être déshydraté et vendu, soit encore converti en nitrate d'ammonium et en carbonate de calcium.

On obtient le CAN en traitant le nitrate de calcium par le nitrate d'ammonium et en l'évaporant

à 99 %. Le produit est hygroscopique mais on peut le grenailer, le mettre en flocons ou l'enduire d'huile pour en améliorer la conservation.

On peut aussi convertir le nitrate de calcium en nitrate d'ammonium en le traitant par le carbonate d'ammonium. On filtre les boues pour enlever le carbonate de calcium précipité, et on concentre ensuite à 80 % la solution de nitrate d'ammonium que l'on renvoie ensuite au circuit principal (voir plus haut).



Fabrication du nitrophosphate par le procédé Odda. Le produit peut être grenailleur ou granulé. La figure ne montre que le grenailleur

Les nitrophosphates fabriqués par ce procédé sont d'ordinaire aux titres suivants:

20-30-0	17-17-17
23-23-0	15-15-15
28-14-0	22-11-11
20-20-0	

La proportion de  $P_2O_5$  soluble dans l'eau est en rapport avec la qualité. Au titre 20-20-0 elle est d'environ 30 %, mais elle peut atteindre 60-70 % aux titres 23-23-0 et au-dessus.

#### Avantages

C'est le seul procédé qui donne du nitrophosphate soluble dans l'eau sans qu'il faille employer de l'acide sulfurique ou phosphorique.

Le broyage poussé n'est pas nécessaire.

Haut rendement de  $P_2O_5$  (99 %).

Moindre pollution de l'atmosphère par les fluorures.

#### Inconvénients

Le rapport N/ $P_2O_5$  est trop élevé pour certains emplois.

La présence de plus de 5 % de silice dans le phosphate naturel exige un prétraitement.

Le phosphate naturel ne doit pas présenter de fortes teneurs en composés organiques.

#### Propriétaires du procédé

Chemische Fabrik Kalk GmbH.  
Norsk Hydro AS.  
Odda Smelteverk AS.  
Stamicarbon BV.

#### Licences de fabrication

Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd.  
Coppée-Rust SA.  
Davy Powergas Ltd.  
Didier Engineering GmbH.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
Kellogg Continental BV  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH.  
Sim-Chem Division, Simon Carves Ltd.  
Stone and Webster Engineering Corporation.  
Toyo Engineering Corporation.

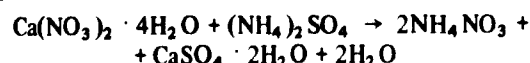
#### Coût de l'installation

Une usine d'une capacité de 1 000 t/j de nitrophosphate à 23-23-0 et de 950 t/j de CAN coûte de 26 à 30 millions de dollars environ, y compris les

installations de stockage du phosphate naturel et les autres installations auxiliaires, mais sans compter l'atelier d'acide nitrique.

#### Procédé sulfonitrique

Dans le procédé sulfonitrique, on acidule du phosphate naturel grossièrement broyé passant au tamis 10 au moyen d'acide nitrique à 53-57 %, la température du réacteur étant réglée à environ 65 °C. La réaction s'effectue dans plusieurs cuves. On attaque ensuite les boues acidulées au moyen d'une solution d'ammoniac et de sulfate d'ammonium, ce qui donne la réaction suivante :



La boue obtenue, qui contient du nitrate d'ammonium et du sulfate de calcium ainsi que des produits de l'acidulation à l'acide nitrique, est envoyée à la granulation, au séchage, au tamisage et au refroidissement. Les particules trop grosses sont broyées et renvoyées au recyclage pour être granulées avec les fines. Le produit refroidi est muni d'un revêtement avant envoi au stockage.

Une variante du procédé comporte l'exécution d'une partie de l'ammonisation dans le neutralisateur, l'ammoniac restant étant utilisé dans le granulateur à tambour rotatif. Dans une autre variante, on sépare le gypse précipité sous forme de cristaux au moyen d'un filtre à plateau basculant analogue à celui qu'on emploie dans la fabrication de l'acide phosphorique.

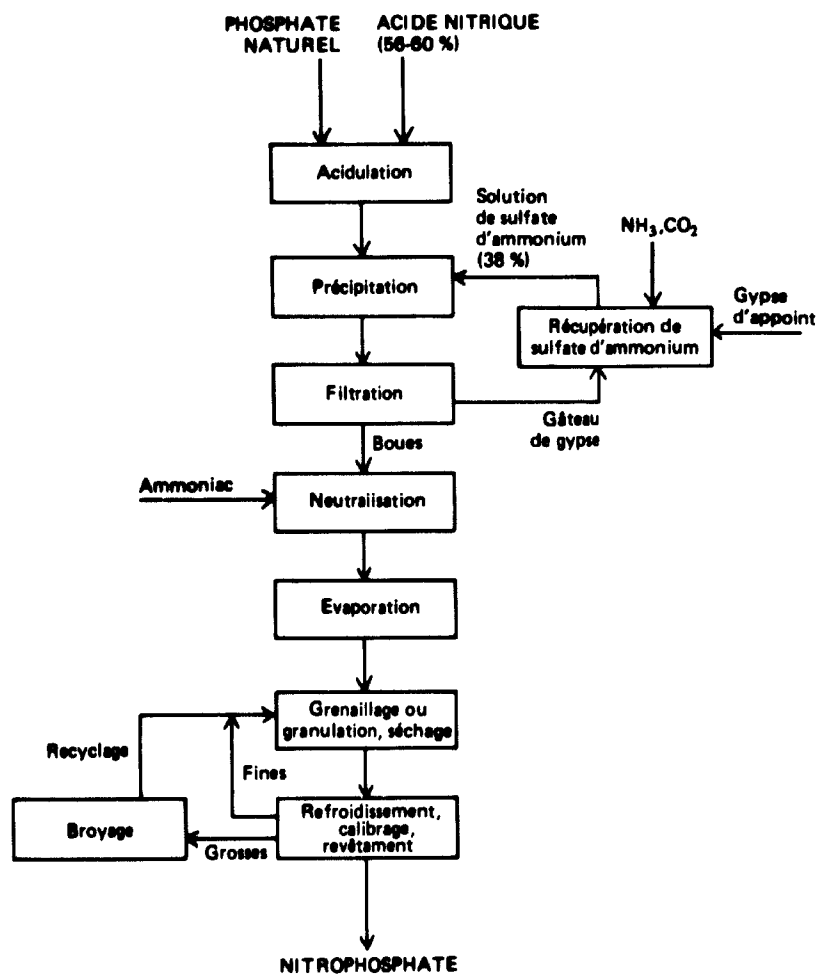
Le gâteau de gypse, après un lavage destiné à récupérer la liqueur mère, est relavé sur un filtre rotatif sous vide. Le gâteau obtenu est apporté à l'atelier de récupération du sulfate d'ammonium, où l'on attaque le gypse au moyen de carbonate d'ammonium par le procédé Mersiburg. La solution de sulfate d'ammonium est recyclée par renvoi à l'atelier de précipitation.

Les boues provenant de la filtration, qui contiennent du nitrate d'ammonium et le mélange de phosphate, sont neutralisées par l'ammoniac et envoyées à l'évaporation. La concentration s'effectue en deux étapes de concentration et sous vide afin d'obtenir dans le produit une teneur en humidité de 1,0 %. La masse fondue concentrée est envoyée au grenailage. On ajoute du chlorure de potassium en cas de besoin. Les grenailles sont refroidies, tamisées et enduites. On recycle les particules trop grosses et les fines.

On peut obtenir un produit soluble à 70 % dans l'eau, mais les meilleures valeurs atteintes dans la pratique vont de 30 à 50 %.

Les produits obtenus par ce procédé titrent ordinairement :

14-14-0	20-10-0
11-11-11	15-15-0



Fabrication du nitrophosphate par le procédé sulfonitrique

**Avantages**

Solubilité suffisante du produit dans l'eau.  
Le sulfate contenu dans le produit peut constituer un élément micronutritif.

**Coût de l'installation**

Une usine d'une capacité de 1 000 t/j d'engrais titrant 15-15-0 peut coûter de 22 à 26 millions de dollars.

**Propriétaires du procédé**

PEC-Engineering.  
Pierrefitte Auby SA.  
Produits chimiques Pechiney-Saint-Gobain.  
Stamicarbon BV.  
Tennessee Valley Authority.

**Procédé phosphonitrique**

On acidule du phosphate naturel au moyen d'acide nitrique à 50-60 %, la température des éléments étant maintenue à 70-80 °C. Le calcium du phosphate naturel se convertit en nitrate de calcium; après l'acidulation, on ajoute du  $P_2O_5$  soluble dans l'eau provenant d'autres sources telles que l'acide phosphorique, le DAP ou le MAP. On injecte ensuite de la vapeur d'ammoniac à la température de 60-70 °C dans les boues pour les ammoniser. Pendant l'ammonisation, le nitrate de calcium produit par la digestion de l'acide nitrique entre en réaction avec l'acide phosphorique pour donner du phosphate dicalcique; il y a également formation de nitrate d'ammonium. Cette opération résout donc le problème du nitrate de calcium. On ajoute plus d'acide phosphorique qu'il n'en faut pour former du

**Licences de fabrication**

Continental Engineering.  
Coppée-Rust SA.  
Didier Engineering GmbH.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
The M. W. Kellogg Company.  
PEC-Engineering.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.  
VEB Chemie-Ingenieurbau Leipzig.

phosphate dicalcique, ce qui entraîne la formation de phosphate monocalcique soluble dans l'eau. En cas de besoin, on associe les boues obtenues à un sel de potassium et on les envoie à la granulation et au séchage. On peut remplacer cette opération par un séchage par pulvérisation au moyen d'un sphéroïdiseur. (Une variante du procédé comporte l'emploi de deux réacteurs et de deux cuves d'ammonisation, ce qui simplifie le réglage du procédé, et on emploie ensuite le sphéroïdiseur.) Le produit est tamisé, refroidi et enduit avant envoi au stockage. Les particules trop grosses sont broyées et recyclées pour être granulées avec les fines.

Les titres des produits ordinairement fabriqués par ce procédé sont les suivants :

16-23-0	17-35-0
14-14-14	20-20-0

60 % environ des phosphates sont sous une forme soluble dans l'eau.

#### Avantages

Produits à forte teneur en  $N/P_2O_5$  suffisamment solubles dans l'eau.

#### Inconvénients

L'exploitation dépend des approvisionnements en acide phosphorique.

#### Propriétaires du procédé

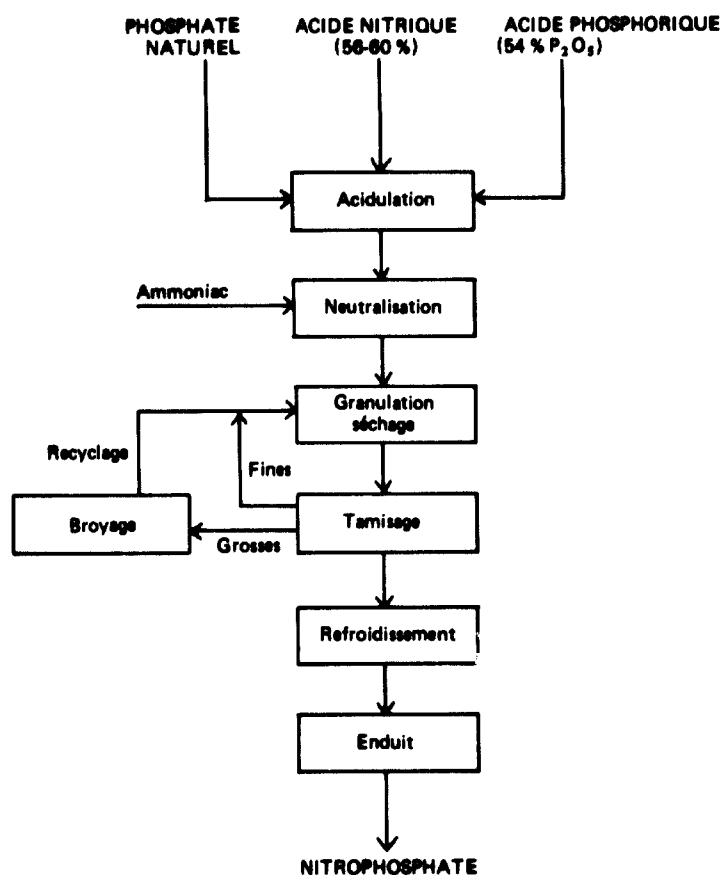
PEC-Engineering.  
Produits chimiques Pechiney-Saint-Gobain.  
Tennessee Valley Authority.

#### Licences de fabrication

Continental Engineering.  
Didier Engineering GmbH.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
The M. W. Kellogg Company.  
PEC Engineering.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.  
VEB Chemie-Ingenieurbau Leipzig.

#### Coût de l'installation

Une usine de 1 000 t/j d'engrais titrant 14-14-14 peut coûter de 22 à 26 millions de dollars, sans compter l'atelier d'acide phosphorique.



Fabrication du nitrophosphate par le procédé phosphonitrique

### Procédé carbonitrique

Dans le procédé carbonitrique, on emploie l'acide carbonique ( $\text{CO}_2$ ) pour convertir le nitrate de calcium en carbonate de calcium. L'acidulation s'effectue comme dans les autres procédés de fabrication du nitrophosphate. On ajoute ensuite un stabilisateur tel que le sulfate de magnésium ou de potassium afin d'éviter que le phosphate dicalcique ne redevienne du phosphate tricalcique insoluble dans l'eau; il faut de 20 à 30 kg de stabilisateur par tonne de produit. Après acidulation et stabilisation, on ajoute de l'ammoniac pour neutraliser l'acide, et les boues sont ensuite carbonatées. Il faut maintenir le pH final entre 7,0 et 8,0 en réglant l'apport d'ammoniac. Le produit contient jusqu'à 6% de phosphates insolubles. On granule les boues provenant de la réaction dans un mélangeur à pales avec les fines recyclées, on les sèche et on les refroidit. En cas de besoin, on peut ajouter de la potasse avant de granuler. Le produit titre ordinairement 16-14-0 et 13-11-12.

### Avantages

Emploi, pour retenir le calcium du nitrate de calcium, du  $\text{CO}_2$  qu'on peut d'ordinaire obtenir en abondance comme sous-produit excédentaire des usines d'ammoniac.

### Inconvénients

Le phosphate est sous une forme insoluble dans l'eau et soluble à 95% dans le citrate. L'emploi du produit est en conséquence limité à certaines cultures et à certains sols.

### Propriétaires du procédé

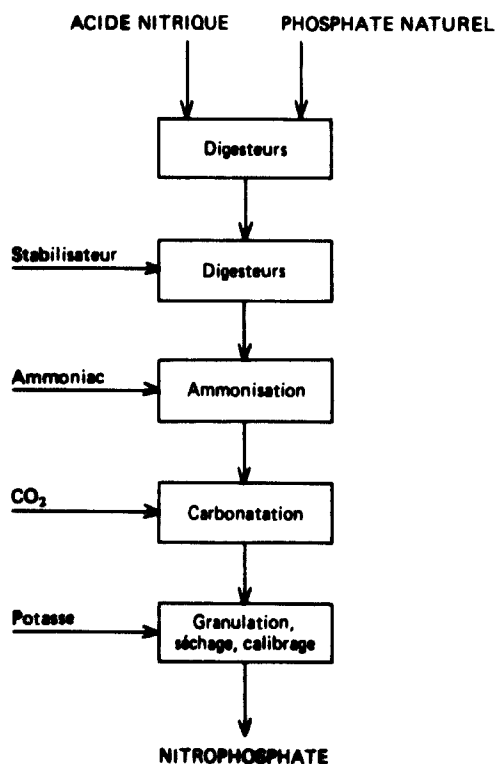
PEC-Engineering.

### Licences de fabrication

PEC-Engineering.

### Coût de l'installation

Une usine d'une capacité de 1 000 t/j peut coûter environ 20 millions de dollars.



Fabrication du nitrophosphate par le procédé carbonitrique

*Annexe*

**LISTE D'ENTREPRISES**

**AB Celleco**  
P.O. Box 94  
S-14700 TUMBA  
Suède

**Albright and Wilson Ltd**  
1 Knightsbridge Green  
LONDRES S.W.1  
Royaume-Uni

**A. P. V. Kestner Ltd**  
GREENHITHE  
Kent  
Royaume-Uni

**The Austin Company**  
3650 Mayfield Road  
CLEVELAND, Ohio 44121  
Etats-Unis d'Amérique

**Azote et produits chimiques (APC) SA**  
143, route d'Espagne  
F-31000 TOULOUSE  
France

**BASF Aktiengesellschaft**  
Carl Bosch-Strasse 38  
D-6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN  
République fédérale d'Allemagne

**Büttner Scheide Haas GmbH**  
KREFELD-UERDINGEN  
République fédérale d'Allemagne

**Canadian Industries Ltd**  
P.O. Box 5201  
201 Queens Avenue  
LONDON, Ontario  
Canada N6A 4L6

**C. F. Braun and Company**  
ALHAMBRA, California 91802  
Etats-Unis d'Amérique

**Chemical Construction Corporation (Chemico)**  
1 Penn Plaza  
NEW YORK, New York 10001  
Etats-Unis d'Amérique

**Chemie Linz AG**  
Postfach 296  
A-4021 LINZ  
Autriche

**Chemische Fabrik Kalk GmbH**  
Postfach 910210  
D-5000 COLOGNE 91  
République fédérale d'Allemagne

**Chiyoda Chemical Engineering and Construction  
Company Ltd**  
1850 Tsurumi-cho  
YOKOHAMA 230  
Japon

**COCEI - Compagnie centrale d'études industrielles**  
44, avenue de Chatou  
F-92504 RUEIL-MALMAISON  
France

**Collier Carbon and Chemical Corporation**  
Union Oil Center  
P.O. Box 60455  
West Olympic Boulevard  
LOS ANGELES, California  
Etats-Unis d'Amérique

**Continental Engineering**  
(Ingenieursbureau voor de Procesindustrie NV)  
Postbus 5294  
De Boelelaan 589  
AMSTERDAM  
Pays-Bas

**Coppée-Rust SA**  
251, avenue Louise  
B-1050 BRUXELLES  
Belgique

**Davy Powergas GmbH**  
Postfach 450280  
Aachenerstrasse 958  
D-5000 COLOGNE 41  
République fédérale d'Allemagne

**Davy Powergas, Inc.**  
P.O. Box 2436  
LAKELAND, Florida 33803  
Etats-Unis d'Amérique

**Davy Powergas Ltd**  
8 Baker Street  
LONDRES W.1M 10A  
Royaume-Uni

**Didier Engineering GmbH**  
Industrieanlagenbau  
P.O. Box 360  
Alpenstrasse 28  
D-4300 ESSEN  
République fédérale d'Allemagne

**Dorr Oliver, Inc.**  
77 Havemeyer Lane  
STANFORD, Connecticut 06094  
Etats-Unis d'Amérique

Engineering Company for Inorganic Chemistry and  
Fertilizer Industry (IPRAN)  
19-21 Mihail Eminescu Street  
BUCAREST  
Roumanie

Farbenfabriken Bayer AG  
D-5090 LEVERKUSEN-BAYERWERK  
République fédérale d'Allemagne

The Fertilizers and Chemicals Travencore Ltd  
UDYOGAMANDAL, Cochin  
Inde

Fisons Ltd  
Fertilizer Division  
Harvest House  
FELIXSTOWE, Suffolk IP11 7LP  
Royaume-Uni

Fluor Corporation  
2500 South Atlantic Boulevard  
LOS ANGELES, California 90040  
Etats-Unis d'Amérique

Foster Wheeler Corporation  
110 South Orange Avenue  
LIVINGSTON, New Jersey 07039  
Etats-Unis d'Amérique

Fried. Krupp GmbH  
Postfach 979  
D-4300 ESSEN 1  
République fédérale d'Allemagne

Friedrich Uhde GmbH  
Deggingsstrasse 10-12  
D-4600 DORTMUND  
République fédérale d'Allemagne

Gulf Design Company  
Division of the Badger Company, Inc.  
1052 East Memorial Boulevard  
LAKELAND, Florida 33801  
Etats-Unis d'Amérique

Haines and Associates, Inc.  
5050 Westheimer  
HOUSTON, Texas 77027  
Etats-Unis d'Amérique

Heurtey Industries  
B.P. 323  
30, rue Guersant  
F-75823 PARIS cedex 17  
France

Hitachi Zosen  
1-1, 1-chome Hototsu bashi  
Chiyoda-ku  
TOKYO 100  
Japon

H. K. Ferguson Company, Inc.  
1 Erieview Plaza  
CLEVELAND, Ohio 44114  
Etats-Unis d'Amérique

Humphreys & Glasgow Ltd  
22 Carlisle Place  
LONDRES, SW1P 1JA  
Royaume-Uni

IMI-Institute for Research and Development  
P.O. Box 313  
HAIFA  
Israël

Jacobs Engineering Company  
837 South Fair Oaks Avenue  
PASADENA, California 91105  
Etats-Unis d'Amérique

Kaltenbach et Cie SA  
192, Grande Rue  
F-92310 SEVRES  
France

Kellogg Continental BV  
P.O. Box 5294  
De Boelelaan 873  
AMSTERDAM  
Pays-Bas

Kemira Oy  
P.O. Box 330  
Malminkatu 30  
SF-00100 HELSINKI 10  
Finlande

Krebs et Cie Sa  
61, rue Pouchet  
F-75017 PARIS  
France

The Lummus Company  
1515 Broad Street  
BLOOMFIELD, New Jersey 07003  
Etats-Unis d'Amérique

Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH  
Gervinusstrasse 17/19  
D-6000 FRANKFURT/MAIN  
République fédérale d'Allemagne

Matthew Hall Engineering Ltd  
Matthew Hall House  
101-108 Tottenham Court Road  
LONDRES W.1A 1BT  
Royaume-Uni

Mitsubishi Chemical Industries Ltd  
c/o Mitsubishi Building  
5-2, 2-chome Marunaichi  
Chiyoda-ku  
TOKYO 100  
Japon

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.  
3-2-5 Kasumigaseki  
Chiyoda-ku  
TOKYO  
Japon

Monsanto Enviro-Chem Systems, Inc.  
10 South Riverside Plaza  
CHICAGO, Illinois 60606  
Etats-Unis d'Amérique

Montedison SpA  
Largo Donegani 1-2  
I-20134 MILAN  
Italie



The M. W. Kellogg Company  
1300 Three Greenway Plaza East  
HOUSTON, Texas 77046  
Etats-Unis d'Amérique

Niigata Ryusan Company Ltd  
1686 Sebiya  
NIIGATA  
Japon

Nissan Chemical Industries Ltd  
Kowa-Hitotsubashi Building  
7-1, 3-chome  
Kanda-Nishiki-cho  
Chiyoda-ku  
TOKYO  
Japon

Nordengren Patenter AB  
LANDSKRONA  
Suède

Norden Industries Metalurgicas SA  
Caixa Postal 391  
Av. Brig. Luiz Antonio 849  
SAO PAULO  
Brésil

Norsk Hydro AS  
Bygdøy allé 2  
OSLO 2  
Norvège

Occidental Chemical Company  
P.O. Box 1185  
2000 South Post Oak Road  
HOUSTON, Texas 77001  
Etats-Unis d'Amérique

Odda Smelteverk AS  
N-5751 ODDA  
Norvège

Outo Kumpu Oy  
P.O. Box 10280  
HELSINKI 10  
Finlande

PEC-Engineering  
62/68 rue Jeanne-d'Arc  
F-75646 PARIS cedex 13  
France

Pierrefitte-Auby SA  
4, avenue Vélasquez  
F-75008 PARIS  
France

Produits chimiques Pechiney-Saint-Gobain  
B.P. 122  
63, rue de Villiers  
NEUILLY-SUR-SEINE  
France

Groupe Rhône-Poulenc  
Société des usines chimiques  
B.P. 753  
22, avenue Montaigne  
F-75008 PARIS  
France

San Kagaku Company Ltd  
1-9, 8-chome Hatscho-Bori  
Chuo-ku  
TOKYO  
Japon

Scottish Agricultural Industries Ltd  
25 Ravelston Terrace  
EDINBURGH EH4 3ET  
Ecosse

Sim-Chem Division  
Simon-Carves Ltd  
STOCKPORT, Cheshire SK3 ORZ  
Royaume-Uni

Singmaster and Breyer  
100 Park Avenue  
NEW YORK, New York 10017  
Etats-Unis d'Amérique

Société de Prayon SA  
ENGIS  
Belgique

Société Produits chimiques et Synthesis SA  
29, rue Emile-Zola  
BEZONS, Seine-et-Oise  
France

Stamicarbon BV  
P.O. Box 10  
GELEEN  
Pays-Bas

Stone Webster Engineering Corporation  
90 Broad Street  
NEW YORK, New York 10004  
Etats-Unis d'Amérique

Sturtevant Mill Company  
103 Clayton Street  
BOSTON, Massachusetts 02122  
Etats-Unis d'Amérique

Submerged Combustion (Engineering) Ltd  
Harcourt  
HALESFIELD, Telford, Shropshire TF7 4NG  
Royaume-Uni

Sumitomo Chemical Company Ltd  
15, 5-chome Kitahama  
Higashi-ku  
OSAKA  
Japon

Swenson Evaporator Company  
Whiting Corporation  
Harvey, Illinois 60426  
Etats-Unis d'Amérique

Swindler Dressler Company  
441 Smithfield Street  
PITTSBURCH, Pennsylvania 15222  
Etats-Unis d'Amérique

Tennessee Valley Authority (TVA)  
MUSCLE SHOALS, Alabama 35660  
Etats-Unis d'Amérique

Toyo Engineering Corporation  
2-5, 3-chome Kasumigaseki  
CHiyoda-ku  
TOKYO  
Japon

**Ugine Kuhlmann SA**  
25, boulevard de l'Amiral Bruix  
F-75782 PARIS cedex 16  
France

**VEB Chemieanlagenbau Magdeburg**  
Schwiesausstrasse 6  
DDR-3018 MAGDEBURG  
République démocratique allemande

**VEB Chemie-Ingenieurbau Leipzig**  
Georgiring 1/3  
DDR-701 LEIPZIG  
République démocratique allemande

**Wellman Incandescent Ltd**  
Chemical Engineering Division  
Cornwall Road  
WARLEY, Worcestershire  
Royaume-Uni

**Whiting Corporation**  
Swenson Division  
15613 Lathrop Avenue  
HARVEY, Illinois 60426  
Etats-Unis d'Amérique

**Woodall-Duckham Ltd**  
CRAWLEY, Sussex RH10 1UX  
Royaume-Uni

## Bibliographie

### Généralités

British Sulphur Corporation. Techno-economic appraisal for fertilizer industry in Arab states. Londres, 1976.

\_\_\_\_\_ World guide to fertilizer processes and constructors. 5e éd. Londres, 1974.

Fertiliser Association of India. Fertiliser handbook on technology. New Delhi, 1975.

Organisation des Nations Unies pour le développement industriel. Manuel des engrais. 1967 (ST/CID/15)  
Numéro de vente : 67.II.B.1.

Sauchelli, V., *ed.* Chemistry and technology of fertilizers. New York, Reinhold, 1964.

\_\_\_\_\_ Technology of phosphatic fertilizer.

Tennessee Valley Authority. World fertilizer market review and outlook. Muscle Shoals, Alabama, 1974.

Report to the United States Agency for International Development.

### Acide sulfurique

Chari, K. S. Recent advances in sulphuric acid production. *Chemical age of India* (Bombay), 1976.

Hignett, T. P. Technical and economic comparison of sulphuric and nitric acid routes to phosphate fertilizers. Paper prepared for the ANDA/ISMA Seminar, Brésil, avril 1975.

Organisation des Nations Unies pour le développement industriel. Réduction des besoins en soufre pour la fabrication des engrais. (ID/SER.F/3)  
Numéro de vente : 69.II.B.26.

Sulphuric acid synthesis at elevated pressure. *Sulphur* (London) 124, mai 1976.

### Acides phosphorique et superphosphorique

Hignett, T. P. Technical and economic comparison of nitric and sulphuric acid routes to phosphate fertilizers. Paper prepared for the ANDA/ISMA Seminar, Brésil, avril 1975.

Nayar, K. P. A. et S. Balasubramanian. Wet process acid manufacture. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New York, 1975.

Organisation des Nations Unies pour le développement industriel. Une technique nouvelle de production des engrais phosphatés : le procédé à l'acide chlorhydrique. (ID/SER.F/5)  
Numéro de vente : F.69.II.B.23.

\_\_\_\_\_ The reduction of sulphur needs in fertilizer manufacture (ID/SER.F/3).  
Numéro de vente : 69.II.B.26.

Roy, B. B. et A. K. Roy. Process for direct production of high concentration phosphoric acid. *F.A.I. technical review* (New Delhi) 15, 1973.

Slack, A. V., *ed.* Phosphoric acid. 2 vol. New York. Marcel Deccer, 1968 (Fertilizer science and technology series No. 1)

### Superphosphate ordinaire

Gupta, R. K. NPK fertilizers using urea and superphosphate. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

### Sulfate phosphate d'ammonium

Sim-Chem. Data sheet 211-1,4. Stockport, Cheshire, Royaume-Uni.

### Phosphate nitrate d'ammonium

Hunter et Hawksley. High analysis NPK fertilizer. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

### Ammonium phosphate d'urée

Gupta, V. R. R. et P. N. Arunachalam. Production of complex fertilizers in Madras. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

Hock, C. Granulation of urea compound fertilizers. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

Manufacture of granular compound fertilizers based on urea. By J. D. C. Hemsley and others. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

*Nitrophosphate*

**Agarwall, M. N.** NP and NPK fertilizers through nitrophosphate route. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

**Grundt, T. et I. S. Mangat.** Modern nitrophosphate technology. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

**Hignett, T. P.** Technical and economic comparison of nitric and sulphuric acid routes to phosphate fertilizers. Paper prepared for the ANDA/ISMA Seminar, Brésil, avril 1975.

**Keleti, C. et E. Pelitti.** Particular application of spherodizer in the Guano-Werke process. *Nitrogen* (Londres), mars-avril 1970.

Organisation des Nations Unies pour le développement industriel. Recent developments in the fertilizer industry. Report of the Second Inter-regional Fertilizer Symposium. (ID/94)  
Numéro de vente : 72.II.B.31.

**Van Luyt, P.** Technical and economic comparison of precipitation and crystallization routes. Paper prepared for the FAI/ISMA Seminar, New Delhi, 1975.

**Série "Mise au point et transfert des techniques"**

- \*N° 1 Systèmes nationaux d'acquisition des techniques (ID/187), numéro de vente : F.78.II.B.7. Prix : 8 dollars des Etats-Unis.
- N° 2 UNIDO Abstracts on Technology Transfer (ID/189).
- \*N° 3 Fabrication de véhicules bon marché dans les pays en développement (ID/193), numéro de vente : F.78.II.B.8. Prix : 3 dollars des Etats-Unis.
- N° 4 Manuel sur le matériel d'essais et le contrôle de la qualité dans l'industrie textile (ID/200).
- \*N° 5 Techniques d'utilisation de l'énergie solaire (ID/202), numéro de vente : F.78.II.B.6. Prix : 10 dollars des Etats-Unis.
- N° 6 Les techniques audiovisuelles au service de l'industrie (ID/203).
- N° 7 Techniques provenant des pays en développement (ID/208).
- N° 8 Procédés de fabrication des engrais phosphatés (ID/209).
- N° 9 Procédés de fabrication des engrais azotés (ID/211).
- \*N° 10 Briqueterie : profil d'une industrie (ID/212), numéro de vente : F.78.II.B.9. Prix : 4 dollars des Etats-Unis.
- N° 11 Profils techniques sur l'industrie sidérurgique (ID/218).

En Europe, en Amérique du Nord et au Japon, toutes les publications citées ci-dessus peuvent être obtenues gratuitement, à l'exception de celles qui sont marquées d'un astérisque et qui sont mises en vente, séparément, dans ces régions, au prix indiqué. Dans les autres régions, toutes les publications, sans exception, peuvent être obtenues gratuitement.

Pour obtenir des numéros gratuits, il suffit d'adresser une demande au Rédacteur en chef du *Bulletin d'information*, boîte postale 300, A-1400 Vienne (Autriche), en indiquant le titre et la cote du ou des documents souhaités.

Il est possible de commander les numéros mis en vente, en indiquant le titre et le numéro de vente, aux vendeurs autorisés des publications des Nations Unies ou à l'un des services suivants :

*Pour l'Europe*

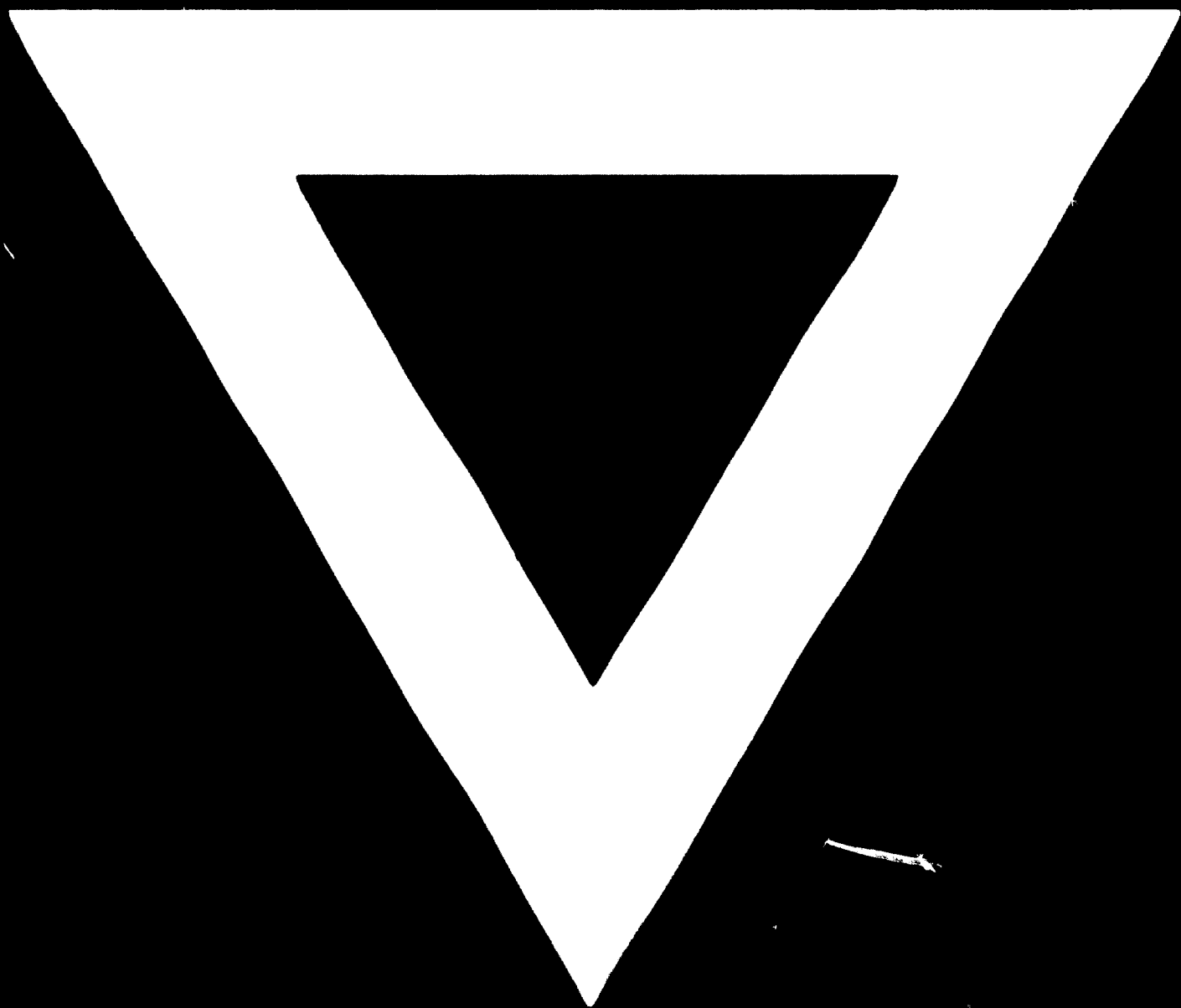
Section des ventes  
Office des Nations Unies  
CH-1211 Genève 10  
(Suisse)

*Pour l'Amérique du Nord et le Japon*

Section des ventes  
Nations Unies  
New York, New York 10017  
(Etats-Unis d'Amérique)



**G - 594**



**81.09.29**