

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

2 ex

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : ETUDE THEORIQUE D'UNE
.....
..... INSTALLATION
.....
..... POUR LA FABRICATION D'ACIDE
.....
..... PHOSPHORIQUE

Proposé par : OBRETENOV. Et Etudié par : HAZIT.M.

A la mémoire de mon père.

A ma mère .

A mes sœurs.

A mon frère .

A mes amis et à tous ceux qui me sont chers.

Je dédie ce modeste travail.

Ce sujet a été proposé et suivi par monsieur le professeur OBRETENOV. Et auquel je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma vive reconnaissance pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Mr BENDJAMA pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury ainsi qu'aux autres membres qui me font l'honneur de juger ce modeste travail.

Que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation trouvent ici ma profonde gratitude.

TABLE DES MATIERES

I - INTRODUCTION.....	1
II - Propriétés physiques et chimiques et techniques de production de l'acide phosphorique.....	3
III- ACIDE PHOSPHORIQUE DE VOIE HUMIDE	
1- Matières première.....	11
2-Physico-chimie de la pratique de fabrication.....	14
3-Principaux types de procédés.....	22
4-Principaux procédés à l'hémihydrate-dihydrate.....	25
5-Procédé nouveau NISSAN à l'hémihydrate-dihydrate.....	28
IV -CALCULS	
A- Bilans de matière	
-Quantités des corps formés, consommés ou restés sans réaction dans les extracteurs.....	40
-Quantités de pulpe à filtrer et à recycler dans les extracteurs.....	47
-Bilans de matière des différents corps arrivant sur le premier filtre.....	48
-Quantités de pulpe(dihydrate) à filtrer sur le second filtre et à recycler dans les hydrateurs.....	52
-Bilans de matière des différents corps arrivant sur le deuxième filtre et calcul des quantités de corps introduits dans les hydrateurs.....	55
-Eau évaporée de la pulpe(hémihydrate)pendant la filtration...58	
-" " " " (dihydrate) " " " " 63	
-Air fourni pour refroidir la pulpe des extracteurs.....	66
-Air" " au premier hydrateur.....	67
-Air " " deuxième " "	68
B- Bilans thermiques	
-Bilan thermique des extracteurs	73
- " " du refroidisseur.....	77
- " " du premier hydrateur.....	78
- " " du deuxième hydrateur.....	83

(I)

INTRODUCTION

Bien que les engrais restent les principaux débouchés de l'acide phosphorique, ses utilisations se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels: alimentation humaine et animale, détergents, métallurgie, chimie textiles, traitement des eaux et bien d'autres.

Extrait des os puis des phosphates minéraux, l'acide phosphorique et ses dérivés sont produits actuellement par une industrie chimique très active dans les pays industrialisés et dans une part grandissante des pays en développement.

Alors qu'il paraissait autrefois difficile à transporter, il tend à devenir un produit de base, un produit de grand commerce international. En effet, les pays producteurs de phosphate minéral n'acceptent de vendre un minerai mais désirent de plus en plus le transformer à défaut de fournir des engrais terminés. L'acide phosphorique tend ainsi à devenir l'intermédiaire qui sera livré aux producteurs d'engrais dans le monde.

Contrairement à ce qu'on observe pour la pétrochimie où à travers plusieurs générations d'intermédiaires simples, on aboutit à une immense gamme de produits utilisés dans presque tous les domaines (ce qui rend d'ailleurs difficile et hasardeux pour les pays producteurs de pétrole une intégration en aval très poussée) le marché de l'acide phosphorique est très déséquilibré: plus de 95% vont dans les engrais.

Autre différence avec le pétrole transportable et valorisable à 100% le phosphate naturel ne contient en moyenne guère 30% P_2O_5 et de nombreux gisements sont à teneur plus faible, ce qui condamne pour ces

minerais toute transformation loin des lieux de production.

Du fait de cette situation qui a incité les pays producteurs de phosphates à investir dans la transformation de leurs minerais et compte tenu de la croissance prévisible des besoins de l'agriculture mondiale, la tendance à la croissance des capacités de production d'acide phosphorique ne s'est pas démentie, ainsi a-t-elle évolué comme suit: 23.10^6 t.n. P_2O_5 /en 1975 ; 28.10^6 tm P_2O_5 en 1978 ; 33.10^6 tm en 1980.

L'Algérie, dont une bonne partie des ventes de phosphates s'est effectué à l'exportation pendant la période-70-79- a du reste saisi l'importance de cet acide et a décidé en 1980 l'arrêt total de ces exportation pour se tourner vers le développement de l'industrie de l'acide phosphorique. Il est prévu dans l'avenir d'effectuer les exportations uniquement sous forme d'acide.

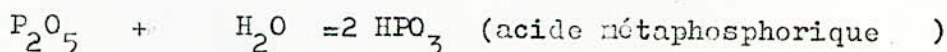
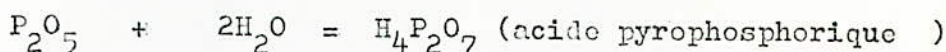
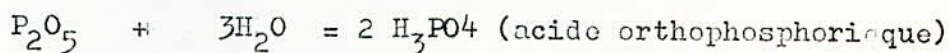
Activité en pleine évolution, l'industrie du P O vient depuis quelques années à peine, de voir s'ouvrir devant elle une perspective nouvelle, celle de devenir l'une des principales sources d'uranium dont on sait faire aujourd'hui l'extraction dans des conditions économiquement acceptables.

Dans le développement de notre travail, nous avons étudié la production d'acide par la voie humide qui est de loin la plus importante. Nous avons à cet effet donné le schéma du procédé nouveau NISSAN à l'hémihydrate-dihydrate dont nous avons décrit le fonctionnement. Nous avons ensuite effectué des calculs de bilans de matière et de chaleur. Nous avons enfin traité des questions d'ordre général (corrosion, stockage, transport, etc)

(II) PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TECHNIQUESINDUSTRIELLES DE PRODUCTION(II-I) PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

L'acide phosphorique est un acide oxygéné du phosphore pentavalent.

C'est l'un des trois hydrates de l'anhydride phosphorique (P_2O_5):



L'acide pur à 100% se présente sous forme orthorhombique. C'est un solide blanc, inodore, à saveur acide, fusible à $42,3^\circ C$ pour donner un liquide sirupeux. La dissolution un peu moins concentrée abandonne des cristaux semi-hydrates ($H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$) fusibles à $29,3^\circ C$.

La densité de l'acide anhydre fondu est:

1,884 (d'après Thomsen) -ou- 1,880 (Schiff.)

L'acide commercial représente une solution aqueuse de 65 à 85% H_3PO_4 ou 48 à 55% P_2O_5 .

La concentration de l'acide est exprimée par rapport à l'anhydride phosphorique (P_2O_5) ou bien par rapport à H_3PO_4 ; la correspondance entre les deux expressions est: $\% H_3PO_4 = 1,38 \% P_2O_5$.

Les données thermodynamiques relatives à l'acide sont assez mal connues.

La chaleur moléculaire de fusion de l'acide anhydre a été déterminée par Thomsen et Berthelot qui donne un chiffre voisin de: $2520 Cal$.

La chaleur de formation actée évaluée par Thomsen et Giran ;

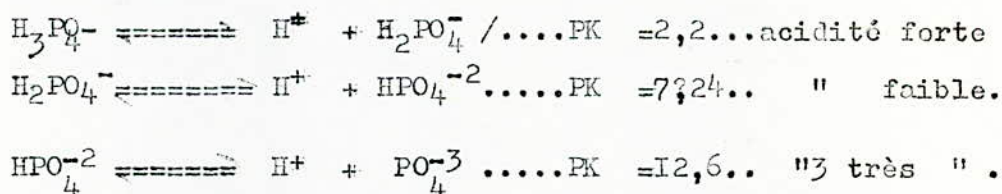
	Acide cristallisé	Acide fondu
Thomsen	302600 CALOres	300080 Calories
Giran	305840 "	303330 "

Les valeurs de la viscosité cinématique(en Cst) en fonction de la température et de la concentration de l'acide sont données par le tableau suivant:

Concentration		Température en °C									
P O	H PO ₄	20	30	40	60	80	100	140	180	§	!
2,5	3	I	0,80	0,66	0,48	0,37	0,30				
3,62	5	I, I	0,89	0,74	0,54	0,42	0,33				
7,24	10	I, 2	0,99	0,83	0,61	0,47	0,38				
14,49	20	I, 6	I, 3	I, I	0,78	0,60	0,48				
21,74	30	2, 2	I, 7	I, 4	I	0,79	0,62				
36,23	50	4, 3	3, 3	2, 6	I, 8	I, 4	I, I				
54,32	75	I 5	I 0	I 7, 8	4, 8	3, 3	2, 4				
61,57	85	28	I 9	I 4	8, I	5, I	3, 8	2, 2			
72,43	100	I 40	I 8	I 53	I 25	I 4	I 9, 2	45	2, 9		
8,3,3	I 15				I 500	600	250	68	28		

Le diagramme de phases du système H₃PO₄- H₂O est donné par la fig. I

.L'acide phosphorique est un triacide:



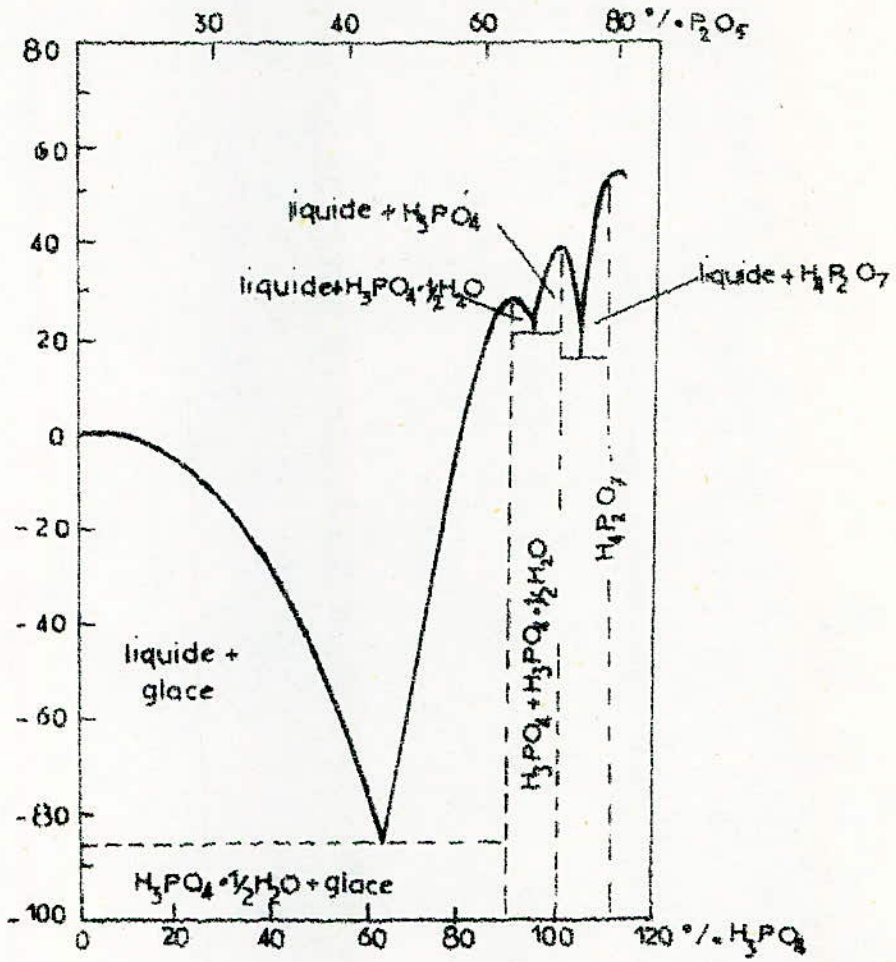


diagramme d'équilibre de phases du système H_3PO_4 - H_2O

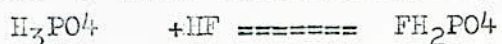
fig. 1

Au trois fonctions acides correspondent trois séries de sels :

$M H_2PO_4$; M_2HPO_4 et M_3PO_4 . Des composés de la forme $PO_4MH_2 \cdot PO_4H_3$ ont été mis en évidence.

Par action du fluor sur l'acide phosphorique à des températures inférieures à $10^\circ C$ il se forme de l'acide monoperphosphorique (H_3PO_5)

Par action de l'acide fluorhydrique on observe une réaction équilibrée avec formation d'acide monoperphosphorique (FH_2PO_4) et de l'eau :



L'acide phosphorique possède une grande tendance à s'unir aux oxydes de métalloïde ou de métaux en laissant des composés généralement cristallisés. Il attaque les récipients de quartz au delà de $300^\circ C$ ainsi que la porcelaine et le verre.

L'acide H_3PO_4 réagit sur les cétones et les aldéhydes ; il intervient comme catalyseur de déshydratation dans la condensation de l'acétone.

Sous l'action de la chaleur il perd de l'eau à partir de $160^\circ C$ et se transforme en acides pyro- ; méta- ; et polyphosphorique. Bertelot et André ont montré qu'il s'y produit des équilibres ; à une température déterminée les quatre acides peuvent coexister.

Par évaporation de l'acide H_3PO_4 , celui-ci se transforme en acide dit superphosphorique qui est un mélange de plusieurs acides. Le produit approche de l'état anhydre orthophosphorique mais en même temps un début de polymérisation se produit et le départ de l'eau moléculaire conduit à la formation d'acide pyrophosphorique avant même que toute l'eau libre ne soit évaporée (avant un teneur de $72\% P_2O_5$).

L'acide pyro- se forme à $69\% P_2O_5$ pour donner de l'acide ortho-pur et si l'on continue à évaporer, par chauffage sous vide, l'acide ortho- se transforme en pyro- puis à son tour en tri-, tetra-, penta... polyphosphorique. A chaque concentration en P_2O_5 correspond un équilibre de composition d'acides et d'eau donné par la figure (2)

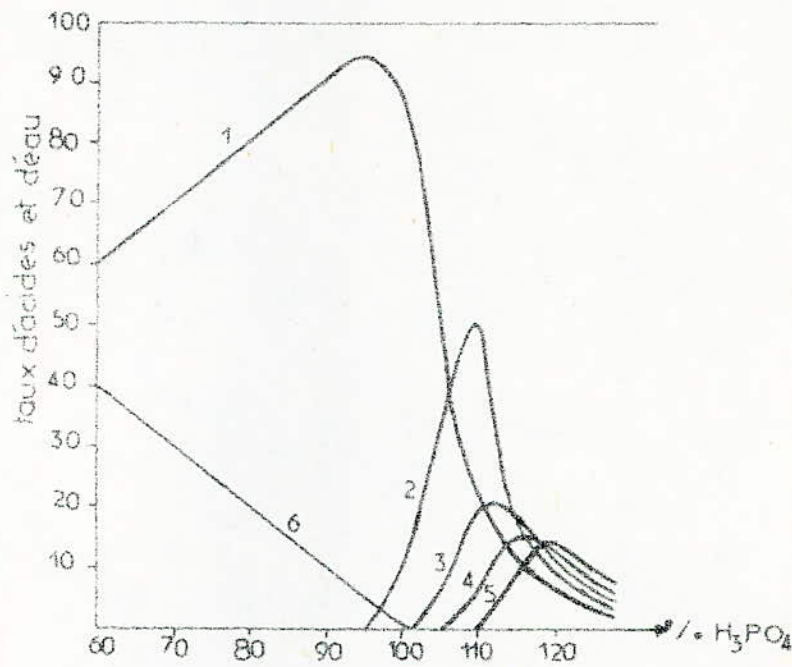


diagramme d'équilibre ou composition de l'acide H_3PO_4 en fonction du taux de P_2O_5 .

- 1- acide phosphorique
- 2- pyrophosphorique
- 3- tripolyphosphorique
- 4- tétrapolyphosphorique
- 5- Pentapolyphosphorique
- 6- eau.

fig. 2

(II-2). TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE FABRICATION

Deux techniques de base sont en oeuvre pour la production de l'acide phosphorique: la voie humide et la voie thermique.

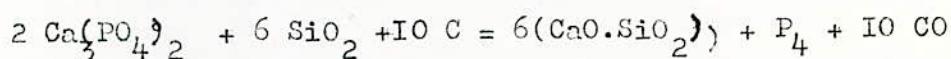
(II-2-1) ACIDE DE VOIE THERMIQUE

La fabrication d'acide par cette technique comprend trois stades:

- Réduction du minerai au four électrique pour obtenir le phosphore élémentaire.
- Oxydation du phosphore en anhydride phosphorique.
- Hydratation de l'anhydride en acide phosphorique.

(a) Réduction des minerais de phosphate:

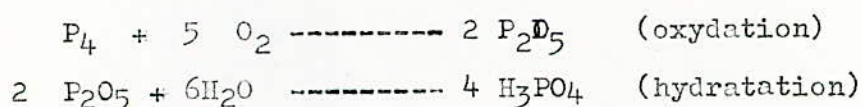
Le lit de fusion comprenant un mélange de phosphate, de coke et de silice (quartzite) est introduit dans un four électrique chauffé aux environs de 2000°C dans lequel s'effectue la réaction principale suivante.



La préparation de la charge est un facteur important du rendement de l'opération; il faut utiliser des morceaux calibrés ou agglomérés: briquettes, nodules, boulettes, obtenus par divers procédés.

(b) Transformation du phosphore en acide phosphorique:

Les deux stades de cette opération, oxydation du phosphore et hydratation de l'anhydride phosphorique comprennent les réactions suivantes:



Le rendement global de la transformation du minerai en acide phosphorique est voisin de 90% .

II-2-2) ACIDE DE VOIE HUMIDE.

La voie humide est la technique la plus ancienne pour la fabrication d'acide phosphorique. on utilisait autrefois comme matière première les phosphates des os, puis de préférence le phosphate minéral.

La technique consiste à attaquer le phosphate minéral par l'acide sulfurique. La réaction principale donne de l'acide phosphorique et un précipité de sulfate de calcium. L'acide est ensuite séparé par filtration sous vide.

Un nouveau procédé a été mis au point, il consiste à attaquer le phosphate par l'acide chlorhydrique. Contrairement à l'attaque sulfurique, la plupart des produits passent en solution. La séparation du chlorure de calcium qui se forme à côté de l'acide, s'effectue en phase liquide en utilisant des solvants organiques (alcools aliphatiques, propanols...). Le solvant ne donne pas lieu à la récupération. Le procédé reste à l'état pilote.

Un autre procédé utilise un mélange d'acides ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) mais l'acide nitrique est plus coûteux, de plus la séparation de l'acide est plus difficile et se fait en phase liquide aussi.

Par la suite il ne s'agira que de l'acide sulfurique.

II-2-3) Comparaison des deux techniques

La voie thermique permet de donner un acide très pur et concentré mais les débouchés de son acide sont très limités (alimentation humaine et animale, pharmacie). L'acide de voie thermique n'est produit actuellement qu'en de faibles quantités, dans de rares points du monde et ce en raison de la consommation en énergie électrique très élevée qu'exige sa production (6090 à 7826 KW.h/tonne de P_2O_5 produite). La voie thermique n'est

appliquée par aucun pays en développement.

La voie humide donne un acide impur et relativement peu concentré (54% P_2O_5 maximum), mais le développement des techniques de purification a été tel que l'acide produit par cette technique a pu progressivement remplacer l'acide de voie thermique dans des domaines où ce dernier détenait l'exclusivité (alimentation humaine et animale par exemple). L'acide de voie humide est d'un marché très large (engrais, détergents; alimentation...) et sa production représente la quasi-totalité d'acide produit à travers le monde. La voie humide est utilisée par tous les pays producteurs d'acide (plus de 54 pays)

La voie humide est de loin la plus importante, pour cela on se propose de l'étudier par la suite.

III. ACIDE DE VOIE HUMIDE

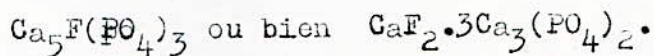
I. MATIERES PREMIERES

L'élément minéral qui entre dans la fabrication de l'acide phosphorique est le phosphore. On ne le rencontre, dans le règne animal, qu'à l'état de phosphate. La seule exception est constituée par les météorites ferreux où l'on a pu repérer des phosphures de fer Shreibersite (Fe,Mi)P. Partout ailleurs, le phosphore se trouve sous forme de phosphates de types très variés: phosphates de fer, de manganèse, de magnésium, de cuivre, d'aluminium, de plomb, et même phosphates uranifères et phosphates de terres rares.

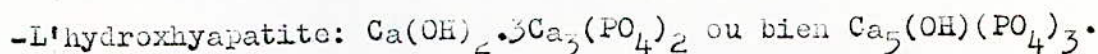
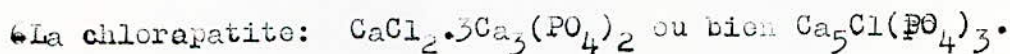
Dans la pratique industrielle, ce sont seulement les phosphates de calcium qui servent de matières premières pour la production d'acide phosphorique, compte tenu de leur abondance. Ces phosphates sont

I. I. L'APATITE

C'est une espèce minérale d'origine volcanique ayant une structure cristalline hexagonale dont la formule est d'après les analyses de rose et autres:



Dans ce cas elle est appelée fluorapatite; c'est la forme qui se présente le plus souvent, mais d'autres formes existent aussi:



L'apatite se rencontre sous forme de veines ou de lentilles dans les roches métamorphiques. On peut la préparer synthétiquement en laboratoire. Il est admis que c'est la source de P_2O_5 du sol, car l'apatite est un peu soluble dans les eaux carbonatées et est absorbable ensuite par les plantes. Elle contient divers éléments minéraux tels que Ba; Ti; Mn; Si; Cu; etc., et des éléments rares tels que le Lantane (La).

Dans sa forme la plus concentrée, l'apatite a une teneur en P_2O_5 d'environ 42,2%. Elle est le minerai le plus riche en phosphate.

1.2. LES PHOSPHORITES

C'est une dénomination des phosphates de calcium d'origine sédimentaire. Ils ont une structure solithique ou parfois coprolithique dont le constituant essentiel est la colophanite ou un minéral apparenté. L'état de cristallisation de cette colophanite est beaucoup moins parfait que celui de l'apatite classique, bien que sa structure soit assez apparentée à celle de cette dernière.

Les phosphorites contiennent comme toutes les roches sédimentaires de très nombreuses espèces minérales. On en trouve des éléments chimiques les plus divers en proportion variable: Si; Fe; Al; Mg; K; Na etc.; sous forme de sels ou d'oxydes, des traces de matières organiques; mais il faut surtout faire mention du fluor auquel on attribue la non solubilité des phosphates de calcium naturels. Les phosphorites sont moins riches que l'apatite, ainsi dans leur forme la plus concentrée leur teneur en P_2O_5 varie entre 20 et 36%.

I.3. Richesse et pureté d'un minerai

Du point de vue fabrication de l'acide phosphorique, il convient d'établir une distinction entre la richesse d'un minerai phosphate, déterminable à sa teneur en P_2O_5 , et sa pureté que l'on peut exprimer par le rapport entre le P_2O_5 combiné à la chaux et le P_2O_5 total. La différence entre ces deux derniers chiffres représente donc le PO qui, dans l'acide phosphorique, restera lié aux oxydes métalliques passant en solution, c'est à dire ceux de fer, d'aluminium et de magnésium.

Un phosphate est dit riche, quand on a réussi à éliminer la majeure partie de son "ballast" naturel de silice et de calcaire, ce dernier conditionnant la consommation d'acide sulfurique à l'unité de P_2O_5 . Par contre c'est seulement de la pureté du phosphate que dépendra le rendement de valorisation du P_2O_5 dans les produits qui seront fabriqués à partir de l'acide phosphorique obtenu.

I.4. Enrichissement des phosphates minéraux

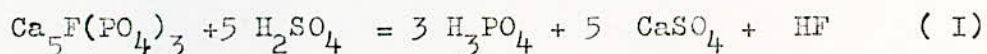
Les phosphates naturels se présentent sous des formes très variées: sables, nodules, roches plus ou moins friables ou dures etc... Ils sont en général associés à des gangues argileuses, ou silicieuses ou calcaires dont il est parfois nécessaire de les séparer pour obtenir une teneur en P_2O_5 commercialement acceptable. Les opérations d'enrichissement varient selon la nature du minerai; ainsi: les phosphates dont la dureté de la gangue et du phosphate sont assez différents, une pulvérisation incomplète combinée à un classement à l'air

permet de séparer une partie du stérile. Le plus souvent l'enrichissement se fait par flottaison; le phosphate bien débourbé et finement broyé est tamisé puis soumis au flottage en présence d'un savon oleique d'une base organique, une polyalkylenepolyamine :

$\text{NH} \left(\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{NH} \right)_x \text{CH}_2 \text{NH}_2$, avec l'huile de pin ou de pétrole, le milieu doit avoir un PH de 8,5 à 9,2.

II-2) PHYSICO-CHIMIE DE LA PRATIQUE DE FABRICATION

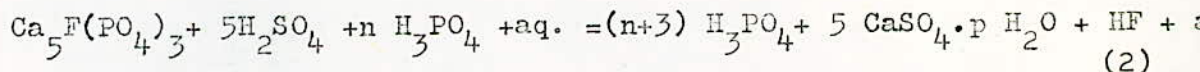
Quand on attaque le phosphate de calcium par l'acide sulfurique à température élevée on a une décomposition du complexe minéral avec formation d'acide phosphorique. La réaction principale réalisée au cours de cette opération peut s'écrire:



Cette réaction dont la vitesse peut être mesurée par la disparition de H_2SO_4 libre, est relativement rapide. Elle est hétérogène et exothermique et irréversible.

L'attaque sulfurique donnera un mélange liquide-solide qui constitue la pulpe.

Tous les procédés industriels recourent à la dilution de l'acide sulfurique par un acide sulfurique recyclé, de manière à obtenir une pulpe de caractéristiques optimales (viscosité, forme des cristaux; ;). Le rapport liquide-solide est généralement jugé optimal pour une valeur de (2. à 3,5):1. Donc en réalité on a la réaction suivante:



le coefficient (p) peut être égal à: 0; ½; 1 selon les conditions opératoires (voir fig 4)

L'attaque du minerai est généralement menée par l'une des méthodes suivantes:

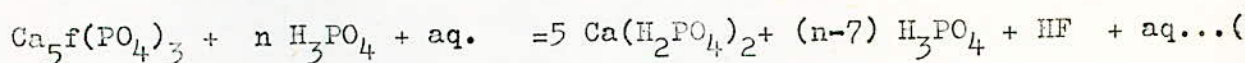
- a- Le minerai, l'acide phosphorique recyclé et l'acide sulfurique sont introduits en même temps dans une cuve d'attaque unique.

-b- Le minerai et l'acide phosphorique recyclé sont introduits dans une première cuve puis à partir d'une seconde cuve on commence par ajouter l'acide sulfurique.

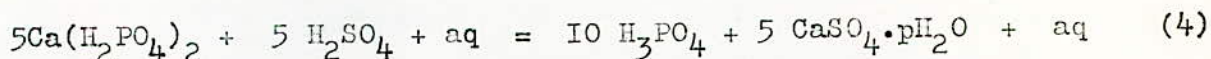
-c- Le minerai et l'acide sulfurique sont mélangés dans une première cuve puis à partir d'une deuxième on commence par ajouter l'acide sulfurique.

Dans les deux premiers cas, en présence d'un excès d'acide phosphorique, la réaction (2) a lieu en deux étapes:

(1) Solubilisation du minerai dans le milieu phosphorique, sous forme de phosphate monocalcique:



(2) Précipitation du calcium par action de l'acide sulfurique sur le phosphate monocalcique :



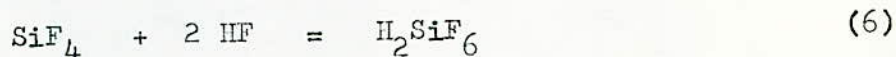
dans le troisième cas on aura la réaction (1) dans la première cuve, puis les réactions (3) et (4) dans la seconde cuve.

Le comportement du fluor a donné lieu à de très nombreuses recherches. Il a été reconnu, par la détermination du rapport F/Si dans les gaz de la bouillie d'attaque, que la volatilisation du fluor se fait sous deux formes (HF et SiF_4). Cette volatilisation dépend de la nature du phosphate et de la silice ainsi que de la quantité d'acide sulfurique utilisé. En tout état de cause, la quantité volatilisé reste relativement faible entre 18% et 35% seulement.

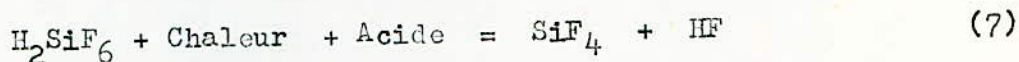
Au contact de la silice, une partie de l'acide fluorhydrique libéré donne du fluorure de silicium (SiF_4) selon la réaction suivante:



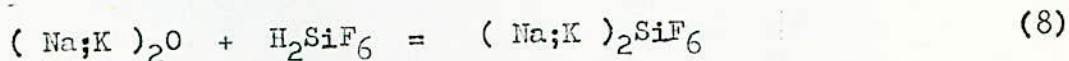
reste Mais, seulement une partie de ce fluorure se dégage avec les gaz. Le reste réagit avec une autre partie de HF pour donner de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6) selon la réaction suivante :



sous l'action de la chaleur et des conditions du procédé on peut avoir décomposition de l'excès d'acide fluosilicique comme suit :



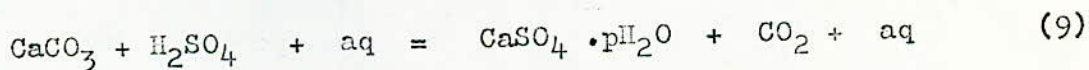
Les oxydes de sodium et de potassium, présents dans le complexe minéral réagissent avec l'acide fluosilicique pour donner des flusilicates selon la réaction suivante :



ces sels peu solubles (fig.2) précipitent et vont se retrouver finalement avec le résidu . Mais, la partie solubilisée précipite souvent dans les conduites , membranes des filtres et autres équipements produisant un entartrage .

La partie de l'acide fluosilicique n'ayant pas réagi d'après (7) et (8) passe en solution.

La calcite est attaquée par l'acide sulfurique qui la décompose selon la réaction suivante :



cette réaction montre que le carbonate de calcium est une source de pertes en acide sulfurique .

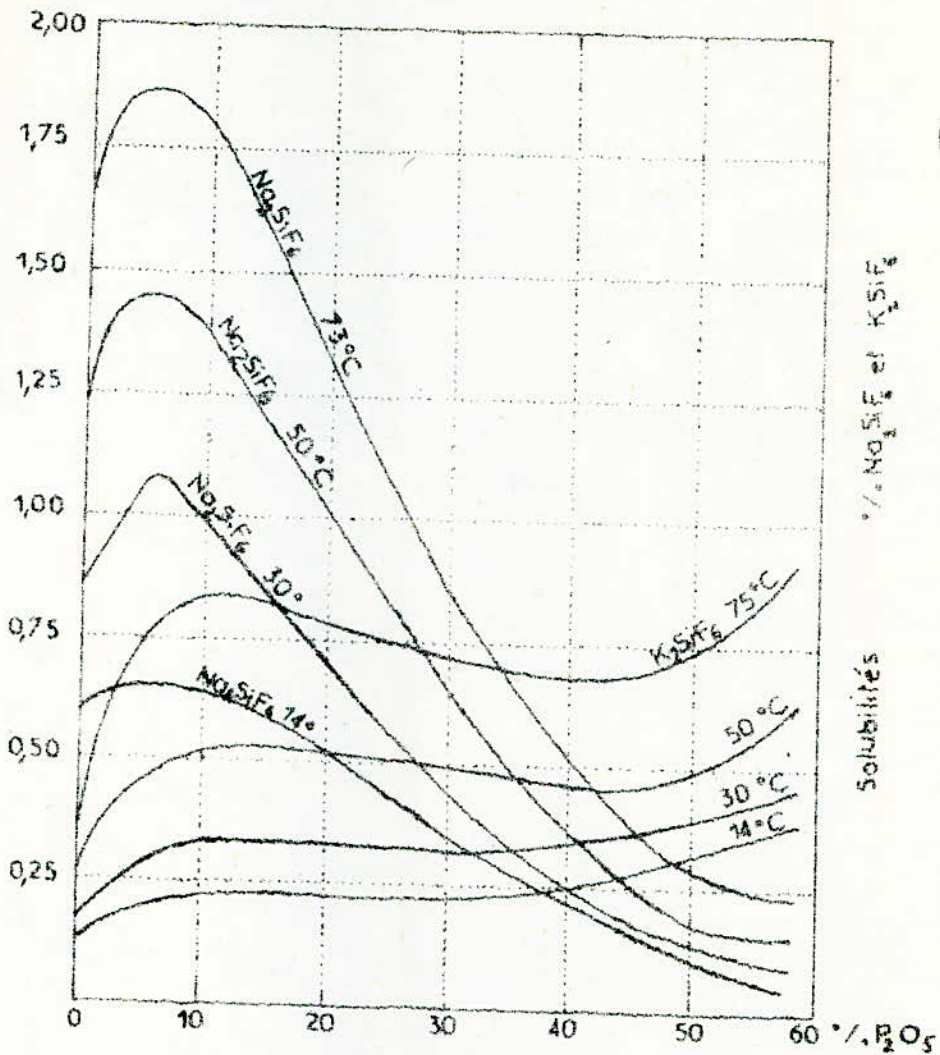


fig. 3

Solubilités de Na_2SiF_6 et K_2SiF_6 dans l'acide H_3PO_4 de voie humide en fonction de la température et de la concentration

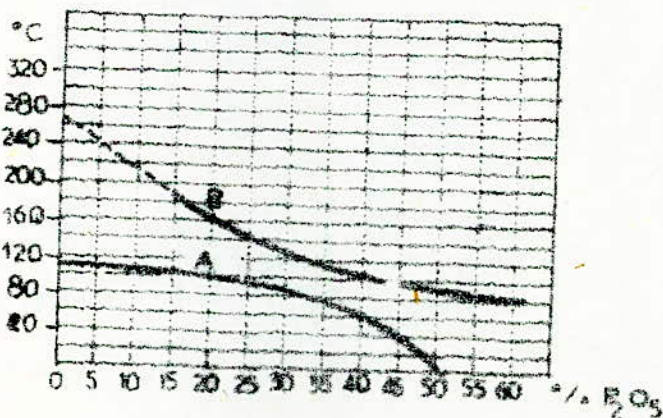
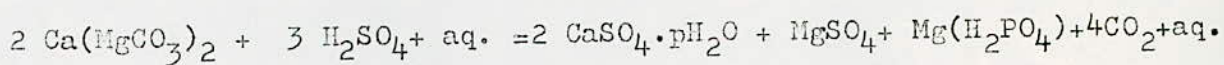


fig. 4

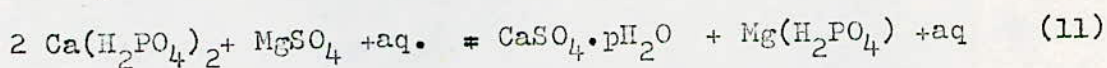
domaines d'existence de CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solution p

La dolomite (Ca (Mg(CO))) et les silicates de magnésium sont attaquées par l'acide sulfurique . Une partie du magnésium donne un sulfate et l'autre un phosphate , on a donc :



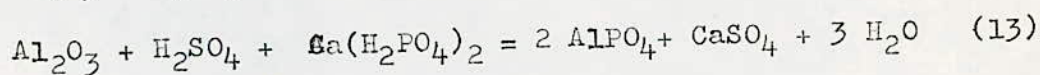
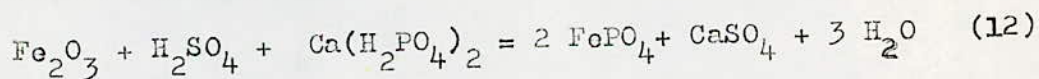
Le dioxyde de carbone libéré, en raison de la présence de matières organiques, provoque la formation de mousses.

Le sulfate de magnésium et le phosphate monocalcique, réagissent entre eux pour donner :



La présence du magnésium dans le minerai est nocive à plus d'un titre car; d'une part il forme d'après (10) un phosphate insoluble qui va se retrouver dans la phase solide, d'autre part le sulfate formé donne lui aussi un phosphate. Donc, le magnésium entraînera une diminution de la quantité d'acide phosphorique libre et par conséquent une diminution du rendement global en P_2O_5 . Il a été vérifié que lorsqu'on a dans un minerai un rapport $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ supérieur à 28% toute la quantité de P_2O_5 est déjà sous forme de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le rendement en acide phosphorique est nul.

Les autres oxydes du phosphate minéral (Fe_2O_3 et Al_2O_3) réagissent avec l'acide phosphorique pour donner des phosphates de fer et d'aluminium selon les réactions suivantes:



Les phosphates métalliques correspondant à la saturation en sulfate passent en solution dégradant partiellement l'acide auquel ils sont alliés. La partie insoluble correspond bien sûr à une perte en P_2O_5 .

Le phénomène de diminution de la quantité d'acide phosphorique libre, dû à la présence d'oxydes métalliques dans le est appelé phénomène de rétrogradation.

La composition de l'acide obtenu dépend naturellement du phosphate et des conditions propres de l'attaque (concentration et teneur finale en ion sulfurique). La complexité du phosphate va se retrouver naturellement dans l'acide. C'est un liquide non stabilisé qui, nonobstant plusieurs filtrations ou décantations, continue à présenter une sédimentation lente, inconvénient propre au milieu phosphorique particulièrement visqueux.

facteurs influant sur la vitesse d'attaque:

La vitesse et le degré de décomposition des phosphates sont limités par la vitesse de diffusion des ions H de la solution vers la surface ainsi que de la vitesse de diffusion des ions Ca^{2+} depuis l'interface des où ils prennent naissance jusqu'à celle des où ils disparaissent. Cette dernière vitesse dépend de la nature du minerai (dure ou tendre, facile ou difficile à attaquer) et de l'agitation.

Dans l'équation (2) la vitesse et le degré de décomposition du phosphate dépendent des quantités des quantités d'acides H_2SO_4 et H_3PO_4 ainsi que de leurs concentrations. Ainsi, la vitesse d'extraction de P_2O_5 est d'autant plus élevée que la concentration en acide H_3PO_4 est élevée, mais cette concentration est limitée à 46% P_2O_5 car au delà de cette concentration la viscosité de l'acide devient importante de même que la viscosité de la pulpe ce qui engendre une diminution des vitesses de diffusion des ions H et Ca et par voie de conséquence une diminution de la vitesse d'attaque.

La température favorise l'attaque mais elle est limitée car en même temps elle favorise la formation de sels; ce qui diminue la vitesse

d'attaque.

La quantité d'acide phosphorique la plus favorable à la vitesse d'attaque est de 3,5 fois supérieure à la quantité stochiométrique.

La réaction (2) est réalisée par un mélange d'acides, mais quelle est l'influence du rapport entre les quantités d'acides sur la vitesse d'attaque, cette question n'est toujours pas clarifiée par la littérature.

cristallisation et filtration:

Quand on réalise l'attaque des phosphates de calcium par l'acide sulfurique la forme cristalline obtenue en premier lieu est l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) puis on a des changements de phases. Mais, dans quelles conditions la précipitation du calcium prend les formes : Dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$); hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$); anhydrite (CaSO_4) ? Vers 1930 Sven Nordengreen entreprit des recherches afin de préciser ces conditions, les résultats obtenus ont fait l'objet du diagramme de la fig. 4. La courbe A indique les conditions dans lesquelles se forme le semi-hydrate; l'anhydrite est stable au dessus de B (B) Au dessous de A se trouve le domaine d'existence du dihydrate; entre A et B on a de l'hémihydrate. D'après le diagramme, si par exemple:

-On maintient la température à 80°C et on fait varier la concentration du milieu de 0-33% P_2O_5 ; la forme stable sera le dihydrate tandis que l'hémihydrate et

l'anhydrite seront instables. à une température supérieure à 33% l'hémihydrate est plus stable.

-On maintient la température à 25°C et on varie la concentration de 0-50%

alors la forme stable sera aussi celle du dihydrate tandis que les deux autres formes seront instables.

-à une température de 60°C la situation sera & peu près identique qu'à 80°C ,

à $40,9^\circ\text{C}$ les solubilités de l'hémihydrate et du dihydrate deviennent égales.

La forme cristalline du sulfate de calcium dans le système $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ dépend des teneurs en acides sulfurique et phosphorique du milieu.

La transformation de l'hémihydrate en gypse est beaucoup influencée par la concentration de l'acide phosphorique; ainsi si on travaille dans un milieu à plus de 32% P_2O_5 cette transformation est très lente.

La température et la teneur en P_2O_5 du milieu n'influent pas sur les changements de phases uniquement mais aussi sur les dimensions des cristaux. Les résultats de certaines recherches montrent par exemple que:

-à une température de 60°C et une concentration de 45% P_2O_5 la longueur des cristaux d'hémihydrates varie entre 40 et 50 microns et la largeur entre 3 et 4 microns. Si on augmente la température jusqu'à 80°C; les dimensions des cristaux augmentent jusqu'à 70 microns en longueur et 6 à 7 microns en largeur. Si la température passe au dessus de 90°C; la forme des cristaux change brusquement: la longueur diminue et la largeur augmente, et on finit par obtenir des agrégats sphériques qui se prêtent très bien à la filtration.

L'augmentation de la température diminue la viscosité de la pulpe et améliore l'efficacité des filtres mais entre-temps la corrosion des appareils accélérée.

L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$ donne une diminution de la solubilité des trois formes du sulfate de calcium.

Afin d'obtenir des cristaux plus ou moins homogènes le rapport SO_3-CaO le plus favorable qu'il faut avoir dans la phase liquide de la pulpe est estimé entre 1,5 et 4.

influences des impuretés:

Les impuretés contenues dans le minerai sur la cristallisation et sur la vitesse de filtration; ainsi:

- la présence de 0,4% de Al₂O₃ diminue de 1,3 fois la vitesse de filtration d'une pulpe d'hémihydrate par rapport à une pulpe de même nature ne contenant pas d'oxyde d'aluminium. Mais, il a été vérifié que si la teneur du minerai en Al₂O₃ augmente jusqu'à 2% la situation reste inchangée.
- les impuretés de fer dans la phase liquide de la pulpe, gênent la cristallisation et augmentent le temps de filtration de 1,5 fois.
- la présence des oxydes de fer et d'aluminium donne une diminution des dimensions des cristaux.
- Dans les solutions concentrées d'acide phosphorique, on a une influence assez marquée des anions F⁻ et SiF₆²⁻ sur les dimensions des cristaux; ainsi 2% de fluor dans la pulpe sous forme de H₂SiF₆ agissent de manière à ce qu'on ait des cristaux ayant des dimensions de 20 à 25 microns en longueur et 2 à 3 microns en largeur; et une partie importante ayant la même largeur et des longueurs de 6 à 18 microns. Cette forme des cristaux provoque une viscosité importante de la pulpe et la vitesse de filtration se voit être diminuée de 6,5 à 7 fois par rapport à une pulpe ne contenant pas de fluor. Mais, l'aluminium forme souvent des complexes avec une partie du fluor et diminue ainsi, en partie son influence. Pour réaliser une bonne filtration d'une pulpe d'hémihydrate il faut avoir au maximum 1,5% de fluor dans le minerai.

3 PRINCIPAUX TYPES DE PROCÉDES

On rencontre trois principaux types de procédés de fabrication d'acide phosphorique par la voie humide :

- Procédés au dihydrate.
- Procédés à l'anhydrite.
- Procédés à l'hémihydrate - dihydrate.

3-1°) Procédés au dihydrate ou procédés au gypse.

Dans ces procédés le phosphate est attaqué par un mélange d'acides H_2SO_4 - H_3PO_4 recyclé. Une partie de la pulpe est recyclée dans la ou les cuves d'attaque.

La température dans les extracteurs est maintenue au dessous de $66^\circ C$ par un refroidissement sous vide ou par soufflage d'air froid.

Le calcium est précipité sous forme de sulfate dihydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. La pulpe est ensuite filtrée en un seul étage.

Caractéristiques des procédés au dihydrate.

L'histoire de ce type de procédés s'identifie à celle de l'acide phosphorique de voie humide.

Ces procédés se caractérisent par une faible concentration de l'acide produit (26 à 32 % P_2O_5).

Ils recourent à l'évaporation sous vide pour concentrer l'acide produit.

Le taux de récupération de P_2O_5 = $\frac{P_2O_5 \text{ PRODUIT}}{P_2O_5 \text{ DU MINÉRAI}}$ est de
94 à 96 %.

La résistance des matériaux à la corrosion est satisfaisante.

Principaux procédés au dihydrate

- Procédé rhone - Poulenc.
- Procédé Prayon.

3-2°) Procédés à l'anhydrite.

Dans ce cas la température dans les digesteurs est maintenue entre 135°C et 240°C et le calcium est précipité sous forme de sulfate anhydre (anhydrite. Ca 50).

L'acide est ensuite séparé par filtration sous vide en un seul étage (filtre).

Caratéristiques des procédés à l'anhydrite.

Ces procédés ont été le fruit de recherches entreprises dans le but de palier au fait que l'acide produit par les procédés au dihydrate était faible et nécessitait une concentration ultérieure. Ils ont fait leur apparition en 1945 mais ils n'ont pas eu le succès escompté dans la mesure où ils ne sont actuellement employés que dans trois pays. Ceci est dû au fait qu'ils travaillent à de hautes températures et dans ce cas la résistance des matériaux à l'action corrosive de l'acide est très **faible**. De plus le taux de récupération de P2 O5 n'a pas été amélioré, il ne dépasse guère 96 %. Le seul avantage qu'ils ont est de donner directement un acide concentré de 40 à 50 % P2O5.

Principaux procédés à l'anhydrite.

- Les procédés connus à ce jour sont :

- Procédés NORDENGREEN.
- Procédé CLINKER

(3.3°) Procédés à l'hémihydrate - dihydrate.

Ces procédés travaillent dans une domaine de température de 90 à 105°C.

Dans ce cas le calcium est précipité sous forme de sulfate hémihydrate ($\text{Ca SO}_4 - 1/2 \text{ H}_2 \text{ O}$) : La pulpe d'hémihydrate est filtrée sur un premier filtre, puis recristallisée en dihydrate (d'où le nom hémihydrate - dihydrate) est filtrée sur un second filtre.

Caractéristiques des procédés à l'hémihydrate -dihydrate.

Ces procédés ont fait leur apparition en 1954, mais sans grand succès car ils donnaient un acide d'une concentration ne dépassant pas 32% P205. En 1975 ils ont réapparu pour occuper une place de choix et par la même reléguer au second plan les procédés au dihydrate qui jusque là régnaient en maîtres. Plusieurs procédés au dihydrate ont depuis abandonné leur méthode pour **adopter la méthode à l'hémihydrate-dihydrate.** En outre, ces procédés donnent directement un acide concentré de 40 à 54 % P205. Le taux de récupération peut atteindre 98,5 % et la résistance des matériaux est identique à celle des procédés au dihydrate.

53.4) Conclusion.

Jusqu'en 1975, pour la production d'acide de voie humide, n'entraient en ligne que les procédés au dihydrate. Mais ultérieurement se sont les procédés à l'hémihydrate - dihydrate qui ont imposé leur suprématie pour le nombre d'avantages qu'ils procurent dont nous pouvons citer :

- Une concentration élevée.
- Un taux de récupération élevé.
- Une bonne résistance des matériaux.

Nous nous proposons par la suite d'étudier ce type de procédés.

4. PRINCIPAUX PROCÉDES A L'HEMIHYDRATE -- DIHYDRATE.

(4.1-) Procédé Singmaster :

Le phosphate finement broyé est attaqué dans une première cuve par un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique de moyenne concentration obtenu sous le premier filtre, pour former du sulfate hemihydrate de calcium. La quantité d'acide H_2O_4 fournie à la première cuve est inférieure à la quantité stochiométrique tandis que la température est d'environ $95^\circ C$. La pulpe passe ensuite dans une deuxième cuve où elle est attaquée par le reste de la quantité nécessaire d'acide $H_2 SO_4$ et refroidie jusqu'à $90^\circ C$.

Une partie de la pulpe refroidie est recyclée dans la première cuve tandis qu'une autre partie est filtrée et lavée en vue de séparer l'acide à haute concentration ; après quoi la pulpe est hydratée à l'état de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; dans un réservoir d'hydratation où la température est d'environ $75^\circ C$; puis filtrée et lavée.

Caractéristiques du Procédé

- L'acide produit à une concentration variant entre 40 et 50 % P205.
- Le taux de récupération de P205 est de 97 à 98 %.
- Le résidu de gypse est de bonne qualité.
- La consommation en énergie électrique est de 135Kwh/t. de P205 produite.

4.2.) Procédé FISON.

Le phosphate finement broyé est introduit dans une large cuve munie d'une série d'agitateurs, où il est attaqué par un mélange d'acides H_2PO_4 de moyenne concentration obtenu sous le premier filtre pour former une pulpe d'hemihydrate. La température dans la cuve d'attaque est de $98 \text{ à } 102^\circ C$.

La pulpe est ensuite refroidie dans une autre cuve et répartie entre la première cuve et le premier filtre. Après séparation de l'acide concentré, l'hémihydrate est cristallisé à l'état de $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une température de 60 à 70°C ; puis filtré et lavé sur un second filtre.

Caractéristiques du procédé

- L'acide produit à une concentration variant entre 40 et 54 % P205.
- Le taux de récupération de P205 est de 97,5 à 98,5 %.
- Le résidu de gypse est de bonne qualité.
- La consommation en énergie électrique est de 150 kWh/T. P205 produite.

4.2. Procédé nouveau nissan

Le phosphate broyé ou non est solubilisé dans une première cuve filtre, puis attaqué dans deux cuves en série par un mélange d'acide H_2SO_4 et H_3PO_4 recyclé pour former du sulfate hémihydrate de calcium. La température dans les cuves d'attaque est de 90 à 95°C. La pulpe est ensuite refroidie jusqu'à 75°C puis répartie entre le premier filtre et la première cuve.

Après séparation de l'acide à haute concentration, l'hémihydrate est cristallisé à l'état de $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une température de 50 à 60°C puis lavé et filtré sur un second filtre.

Caractéristiques du procédé

- L'acide produit à une concentration de 40 à 50 % P205.
- Le taux de récupération de P205 est de 97,5 à 98,5 %.
- Le résidu de gypse est de bonne qualité.
- La consommation en énergie électrique n'excède guère kWh./tonne de P205 produite.

4.4. CONCLUSION

d'après ce qui précède on peut dire que tous les procédés présentant les avantages suivants :

- 1°) - L'acide H_3PO_4 à une concentration élevée et peut être utilisé sans être concentré.
- 2°) La gamme de concentration de l'acide se situe entre 40 et 50 % P_2O_5 (en moyenne). Cet acide peut donc être utilisé directement pour la fabrication d'engrais complexes.
- 3°) - Le rendement global en P_2O_5 est très élevé (97 à 98,5 %) ce qui représente une bonne exploitation des matières premières ceci est dû :
 - a) D'une part à la double cristallisation. En effet, l'hémihydrate est répulvé avant d'être cristallisé en gypse. Ce processus diminue considérablement le P_2O_5 contenu dans le gypse et par conséquent augmente le rendement de la production.
 - b) - D'autre part, à la suppression de la concentration (exaporation) il en résulte que les pertes dues à cette dernière opération n'entrent plus dans le bilan global de la fabrication.
- 4°) - On obtient un gypse de bonne qualité qui peut être valorisé avec succès dans la fabrication de plâtre et dans l'industrie du ciment.

-

Cependant si les procédés FISON ET SINGMASTER sont plus ou moins équivalents par contre le procédé nouveau NISSAN se distingue par les avantages supplémentaires suivants :

Dans ce procédé on peut employer de la roche de granulométrie moyenne (de l'ordre de 1mm) ce qui permet de supprimer l'unité de broyage et réduire les coûts d'investissement et d'exploitation et des pièces de rechange.

Une économie importante en énergie électrique.

le plus

Des trois principaux procédés il est le plus économique et utilisé pour cela on l'a choisi pour une description plus détaillée.

PROCEDE NOUVEAU NISSAN A L'HEMIHYDRATE-DIHYDRATE

DESCRIPTION

Notre description comportera les phases suivantes:

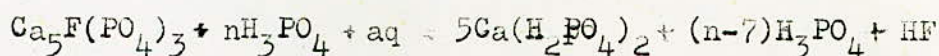
- 1°) Attaque et cristallisation de l'hémihydrate
- 2°) Filtration de la pulpe(hémihydrate).
- 3°) Recristallisation de l'hémihydrate en dihydrate et filtration du gypse.

1°) ATTAQUE DU MINERAL ET CRISTALLISATION DE L'HEMIHYDRATE

Le minerai qui peut être soumis à un broyage sommaire qui vise surtout à rompre la pellicule réfractaire qui recouvre certains grains plus riches en silice, ou qui peut être seulement criblé, est additionné d'une quantité déterminée de silice dans le cas où celui-ci est déficitaire. Le mélange circule de manière continue à travers une trémie de charge(I), d'où une quantité dosée à l'aide d'une bande péseuse automatique(45) est introduite dans un prémélangeur(3) à l'aide d'un transporteur à vis(2).

Dans le prémélangeur le phosphate est mélangé sous une agitation énergique à une quantité dosée de pulpe(hémihydrate) recyclée à partir du distributeur de pulpe(I4) ainsi qu'à un débit contrôlé d'acide phosphorique de moyenne concentration obtenu sous le premier filtre(I7). Dans cet appareil on a une réaction de solubilisation du minerai sous forme de phosphate monocalcique selon

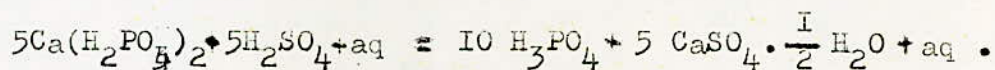
selon la réaction suivante:



L'acide phosphorique recyclé est préalablement chauffé, par contact direct avec les vapeurs d'eau dans un bac de chauffage (9), jusqu'à la température d'environ 75°C et ce afin d'acquérir la température requise à la réaction.

Le mélange réactionnel sort du prémélangeur pour aller dans une série de deux extracteurs (digesteurs) (4;5) destinés à extraire le P O et précipiter le calcium, où des débits égaux d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique sont introduits.

L'acide sulfurique attaque le phosphate monocalcique formé dans le prémélangeur pour donner de l'acide phosphorique et un sulfate de calcium. La température dans ces appareils est maintenue dans l'intervalle 90-95°C tandis que la teneur en P₂O₅ de la phase liquide de la bouillie d'attaque est de 40 à 50 % et dans ces conditions le calcium est précipité sous forme de sulfate hémihydrate selon la réaction suivante:



Les paramètres température et teneurs en P O et en acide sulfurique du milieu réactionnel, conditionnant dans une large mesure la forme cristalline du précipité ainsi que ces caractéristiques physiques qui, à leur tour conditionnent la filtrabilité de la pulpe et la capacité du filtre, pour cela ils doivent subir un contrôle

très strict; C'est à cette fin que l'acide sulfurique est préalablement dilué de 98 % à environ 80 % dans un échangeur de chaleur(46) par la quantité nécessaire d'acide phosphorique recyclé à partir du réservoir(17), avant d'être envoyé dans le réservoir d'acides(8) puis reparti entre les extracteurs. Cette façon de répartir le mélange est importante, si bien que la forme appropriée des cristaux d'hémihydrate dépend en partie .

À côté de la solubilisation du phosphate et la précipitation de l'hémihydrate, on a un dégagement de fluor sous forme d'acides fluorhydrique(HF) et fluosilicique(SiF_4). Or, la présence de cet élément, seul ou combiné à l'acide phosphorique, non seulement elle accélère la corrosion des matériaux les plus résistants à l'attaque de l'acide mais aussi elle influe de manière indésirable sur la cristallisation de l'hémihydrate dans la mesure où cette présence du fluor agit dans le sens d'une réduction des dimensions des cristaux et permet de les obtenir sous une petite taille et surtout sous forme d'aiguilles. Cette forme des cristaux n'est pas bien adaptée au lavage et à la filtration, car elle augmente la viscosité de la pulpe et tend à s'agglomérer. La diminution de la teneur du fluor permet, avec les conditions de température et de teneurs en P_2O_5 et en acide sulfurique, d'obtenir de gros cristaux d'hémihydrate de forme plus ou moins sphérique se prêtant très bien à la filtration et aux lavages.

Donc, dans le but de diminuer la teneur du fluor dans la pulpe on souffle de l'air dans les appareils. Le fluor volatilisé

est collecté puis envoyé à l'aide d'un ventilateur(12) vers un cyclone de lavage du type à garnissage(5) où la quasi-totalité de cet élément est absorbée tandis que le reste est jeté dans l'atmosphère. L'air soufflé est aussi destiné à refroidir la pulpe.

La pulpe sort du dernier extracteur à une température d'environ 95°C et pénètre dans un refroidisseur(6) où elle est refroidie par soufflage d'air jusqu'à une température d'environ 75°C pour aller enfin, dans un réservoir de pompage(7) d'où elle est envoyée, à l'aide d'une pompe centrifuge(11) vers un distributeur de pulpe (hémihydrate) qui l'a répartit entre le prémélangeur et le filtre(42).

La pulpe recyclée dans le prémélangeur joue plusieurs rôles en même temps. Dans le prémélangeur, étant donné que sa température est identique à celle requise dans cet appareil (75°C); de ce point de vue il n'y a aucun inconvénient de l'introduire dans cet appareil, mieux encore elle contribue à la solubilisation du minerai par l'intermédiaire de son acide phosphorique. Dans les extracteurs, on sait qu'on a une cristallisation, or cette dernière est produite à partir d'une solution sursaturée par deux phénomènes, en général, simultanés: La nucléation ou germination et la croissance, nourrissement ou développement des germes en cristaux.

La germination ou nucléation correspond à la formation de germes, noyaux ou centres de cristallisation. Elle ne peut être mise en œuvre que pour un certain degré ^{de} sursaturation qui est apporté par cette pulpe. Toutefois, il est bien connu que la méthode la plus

convenable consiste à provoquer l'amorçage de la germination par l'addition de cristaux du produit à cristalliser, répartis régulièrement dans le liquide, ceci est réalisé par le recyclage de la pulpe et l'agitation.

La croissance des cristaux a lieu dès que des germes apparaissent dans le liquide sursaturé, elle est accélérée par le refroidissement. D'un autre côté le fait que la température du cristal soit différente de celle du liquide au cours de la cristallisation se traduit par l'existence d'un gradient de température entre le cristal et le liquide, nécessaire au mouvement de la chaleur entre les deux phases, si l'on veut rester dans le domaine de la sursaturation. Or, la résistance au transfert de chaleur, comme la résistance au transfert de matière est en partie due à la couche mince de liquide à la surface du cristal. On aura donc intérêt à diminuer l'épaisseur de ce film, ce que l'on obtient par un déplacement rapide du cristal à l'intérieur du liquide, c'est à dire par une agitation importante. L'agitation a donc un effet important sur la croissance des cristaux qu'elle permet d'obtenir sous une forme régulière. Elle améliore aussi les échanges thermiques.

L'agitation doit non seulement maintenir les solides en suspension homogène, mais encore provoquer le renouvellement continu du liquide entourant le solide de manière à assurer le transfert accéléré des ions Ca^{++} depuis l'interface des grains où ils prennent naissance jusqu'à celle des cristaux où ils disparaissent. Donc la

vitesse d'attaque du mineral et son degré de décomposition dépendent de l'agitation.

2°) FILTRATION DE LA PULPE (HEMIHYDRATE)

Une partie de la pulpe qui arrive dans le distributeur(I4) passe par gravité sur le filtre (42) en vue de la séparation de l'acide . La filtration est effectuée sur un filtre à bande sans fin comportant essentiellement les éléments suivants:

-- Une bande transporteuse continue , horizontale , en caoutchouc avec des talons latéraux pour la retention de la pulpe et des sculptures sur la face extérieure , cette bande est divisée en secteurs (cellules) ;chacun des secteurs étant pourvu d'un ou plusieurs orifices d'évacuation percés dans la bande.

-- Une bande filtrante continue en tissu textile ou métallique placée sur la bande transporteuse .

-- Deux tambours placés à chaque extrémité du filtre, qui supportent la bande transporteuse .

-- Une boîte à vide sur laquelle la bande transporteuse se déplace en glissant.

-- Des barrages , susceptibles d'être déplacés longitudinalement qui délimitent les zones de filtration, lavage et essorage(séchage).

Les principaux avantages de ce filtre sont :

sédimentation aidant à la filtration ; lavage par déplacement ; réglage en marche ; faible usure du tissu ; remplacement facile de la toile ; évacuation directe du sédiment .

Pendant la rotation de la bande les cellules reçoivent le produit à filtrer , le liquide traverse les toiles du filtre et les fentes de la bande de caoutchouc vers les recipients sous vide. Le gâteau qui a été lavé en dernier lieu à l'eau est rejeté lorsque la bande passe au-dessus du tambour où le vide est supprimé.

La pulpe qui arrive sur le filtre continue de dégager des vapeurs , contenant des gaz de fluor, pour cela des hottes sont placées au dessus du filtre afin de récupérer ces gaz et les envoyer vers le deuxième cyclone de lavage (25).

Sous le premier secteur du filtre on recueille le filtrat à haute concentration (40 à 50 % P_2O_5) dans un séparateur (19) puis dans un réservoir (15) . Ce filtrat constitue l'acide de production pour cela il est en grande partie évacué par une pompe pour le stockage , la commercialisation ou l'utilisation sur place .

La pulpe passe ensuite sur le second secteur où elle est lavée par une partie du premier filtrat obtenu sous le second filtre et provenant du réservoir (29) . Le filtrat est recueilli dans un séparateur (20) puis dans un réservoir (16) ; sa teneur en P_2O_5 est d'environ 29 % .

Sur les troisième et quatrième secteurs la pulpe est lavée à contre-courant par des solutions d'acide phosphorique, respectivement de moyenne et faible concentration qui arrivent des réservoirs (31;30). Les filtrats sont recueillis dans un même bac (21) puis envoyés dans le premier hydrateur (24) .

Pour revenir au premier et second filtrat , ces derniers sont chauffés dans les séparateurs par circulation d'eau chaude arrivant du réservoir (10) , et les vapeurs qui se dégagent passent dans une série de deux condenseurs reliés à une pompe à vide (41). Les vapeurs condensées dans le premier appareil sont plus riches en acide phosphorique, elles retournent dans le réservoir du second filtrat. Les vapeurs ayant échappé à la première condensation passent dans un laveur-condenseur où elles sont condensées par une douche d'une solution froide de très faible concentration qui arrive du réservoir (37) et qui circule en circuit fermé. On retrouve le même système sous le second filtre.

Une quantité de l'acide à haute concentration est mélangée dans le réservoir (17) à la solution du réservoir du second filtrat et ce afin d'obtenir la concentration requise pour l'acide à recycler dans le prémélangeur et les extracteurs. Cette concentration est d'environ 38 % P_2O_5 .

Sur le dernier secteur le gâteau qui a été lavé et séché est lavé une dernière fois avec de l'eau chaude provenant du réservoir (10) ; puis rejeté dans un séparateur (22) d'où il pénètre dans le premier hydrateur tandis que les vapeurs qui se dégagent passent dans un piège de buée où elles sont lavées par une eau froide et envoyées dans le réservoir des solutions de recyclage (37).

3°) CRISTALLISATION DE L'HEMIHYDRATE EN DIHYDRATE

ET FILTRATION DU GYPSE .

Dans le premier hydrateur, en plus du gâteau (hémihydrate) arrivent :

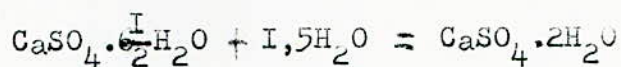
- Une partie du filtrat obtenu sous le second filtre .
- La solution des lavages de la pulpe (hémihydrate) sur les troisième et quatrième secteurs du premier filtre.
- 66 Une quantité de pulpe (dihydrate) recyclée.
- Une petite quantité d'acide sulfurique à 98 % .

L'acide sulfurique est introduit dans cet appareil dans le but d'attaquer la quantité de minerai qui n'a pas été décomposée dans les extracteurs et le prémélangeur ainsi que dans le but de donner une "avance" aux ions SO_4^{6-} sur les ions Ca^{++} d'environ 4%, nécessaire à l'obtention de cristaux de gypse sous la forme désirée. En effet, la meilleure forme des cristaux de dihydrate dépend en partie de cette avance.

Par suite de l'attaque dureté de minerai par l'acide sulfurique on a naturellement un dégagement de gaz de fluor qu'il faut éliminer, à cet effet on retrouve le même système de collection et de lavage des gaz que lors de l'attaque dans les extracteurs .

La pulpe circule dans une série de quatre hydrateurs identiques dans lesquels on souffle de l'air en vue de volatiliser les gaz de fluor mais surtout afin de refroidir la pulpe à des tempé-

ratures comprises entre 50 et 60°C de manière à réaliser les conditions de transformation de l'hémihydrate en dihydrate (gypse). On a dans ces appareils la réaction principale suivante:



L'introduction dans ces appareils des solutions de lavages et la quantité du second filtrat est bien sûr destinée à réaliser les conditions de transformation qui dépendent de la teneur en P_2O_5 et de la température.

La pulpe recyclée et l'agitation jouent les mêmes rôles que ceux déjà cités à propos de la première attaque et cristallisation.

Après cette cristallisation, la pulpe (dihydrate) est pompée à partir du dernier hydrateur vers un distributeur (28) identique au premier, d'où une partie est recyclée dans le premier appareil tandis qu'une autre est envoyée sur le filtre (43).

La vitesse de transformation de l'hémihydrate en gypse est généralement ralentie par suite de la formation de complexes d'aluminium et de fluor. Une étude récente a abouti au fait que l'hydratation peut être accélérée par l'addition de composés de bases tels que la colémanite (Borate de calcium: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$). Car le bore, d'après cette étude, forme BF_4^- et diminue l'effet de F^- auquel on attribue le ralentissement de cette hydratation. La quantité à ajouter ainsi que son effet sur le processus dépend naturellement de la nature du phosphate.

La pulpe arrive sur le premier secteur du filtre , sous lequel on recueille le premier filtrat dans un séparateur(32) puis dans un réservoir(29), mais étant donné que la pulpe a été refroidie, le filtrat obtenu n'est pas assez chaud pour pouvoir être utilisé pour le lavage de l'hémihydrate (sur le second secteur du premier filtre) pour cela il est chauffé par les vapeurs car s'il était utilisé sans chauffage on risque de transformer une partie de l'hémihydrate sur le filtre et les tuyauteries.

Sur le deuxième secteur le gypse est lavé par une solution chauffée dans le réservoir(34). Cette solution est un mélange d'eau et d'acide très dilué (37). Le filtrat recueilli est envoyé dans un second réservoir(30) d'où une partie est envoyée directement par une pompe pour le lavage de l'hémihydrate sur le quatrième secteur tandis qu'une autre est mélangée avec une partie du premier filtrat dans un bac (31) , et le mélange est envoyé pour le lavage de l'hémihydrate sur le troisième secteur.

Les vapeurs qui se dégagent des séparateurs (32;33) sont condensés dans un système identique à celui se trouvant sous le premier filtre.

Sur les troisième et quatrième secteurs , la pulpe est lavée à contre-courant par une solution froide provenant du réservoir des solutions très diluées(37). Il est étonnant de constater que le filtrat recueilli est envoyé dans le réservoir(38) où est recueilli le résidu avant d'être évacué hors de l'installation. Le filtrat est

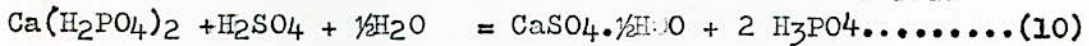
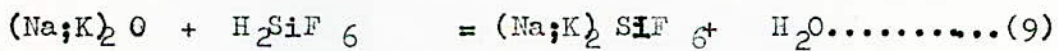
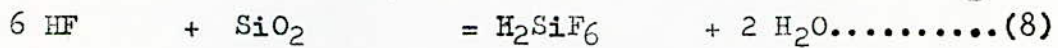
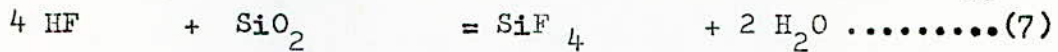
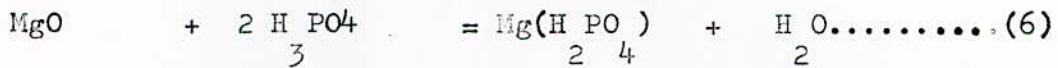
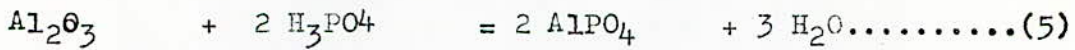
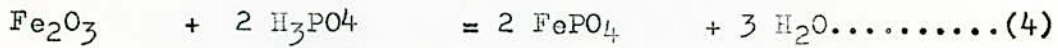
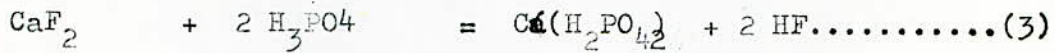
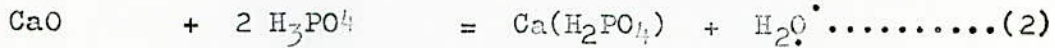
certes , d'une faible teneur en P_2O_5 mais des solutions d'une teneur inférieure ou égale ne sont pas jetées, pour cela on a proposé d'envoyer ce filtrat dans le réservoir des solutions très diluées afin d'éviter toute forme de pertes en P_2O_5 .

Le gâteau lavé et essoré est déchargé dans un séparateur (35) puis dans un réservoir(36) d'où il arrive dans un dernier réservoir(38). Dans ce dernier il est repulpé avec de l'eau puis évacué par décharge hydraulique. Ce gypse est de bonne qualité et peut être valorisé pour la fabrication de plâtre, ou dans l'industrie du ciment. Dans certaines installations il est utilisé pour la fabrication d'acide sulfurique ou de sulfate d'ammonium (engrais) .

A- BILAN DE MATIERE

A

Les réactions chimiques qui ont lieu dans les extracteurs et à partir desquelles on fera notre calcul sont:



Les calculs sont effectués sur 100 Kg de phosphate dont la

composition est la suivante:

Fe₂O₃ - Al₂O₃ - CaO - MgO - P₂O₅ - SO₃ - CaF₂ - Na₂O + K₂O - SiO₂ - H₂O - F -

0,12 - 0,45 - 46,76 - 0,16 - 35,11 - 1,4 - 8,16 - 1,35 - 60,86 - 1,63 - 4,24

1. CALCUL DES QUANTITES DES DIFFERENTS CORPS CONSOMMES OU RESTES
SANS REACTION.

Ces quantités sont calculées d'après les différentes équations.

D'après l'équation (2) l'acide H_3PO_4 réagit avec une quantité de CaO estimée à 98 % pour former du phosphate (monocalcique) et de l'eau



d'où :

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{234 \times (46,76 \times 0,98)}{56} = 191,4822 \text{ Kg Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \\
 Y &= \frac{(2 \times 98) \times (46,76 \times 0,98)}{56} = 14,7294 \text{ Kg H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

La réaction cosomme :

$$\frac{(2 \times 98) \times (46,76 \times 0,98)}{56} = 160,3868 \text{ Kg H}_3\text{PO}_4$$

et reste une quantité de CaO : $46,76 \times 2 \% = 0,9352 \text{ Kg CaO}$

* (234, 18, 98, 56 sont les poids moléculaires respectifs de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; H_2O ; H_3PO_4 ; CaO) ?

* D'après l'équation (3), H_3PO_4 réagit avec une quantité de CaF_2 estimée à 96% de la quantité initiale et on a :

(a) formation de :

$$\frac{(8,7 \times 0,96) \times 234}{78} = 25,056 \text{ Kg Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

et $\frac{(8,7 \times 0,96) \times (2 \times 20)}{78} = 4,283 \text{ Kg HF}$

(b) Consommation de :

$$\frac{(8,7 \times 0,96) \times (2 \times 98)}{78} = 20,987 \text{ Kg H}_3\text{PO}_4$$

• (c) Un reste de CaF_2 : $8,7 \times 2\% = 0,348 \text{ Kg CaF}_2$

x (20; 78 : poids moléculaires de HF et CaF_2)

On admet qu'à l'état gazeux, pendant la décomposition et le refroidissement, il se dégage du milieu réactionnel 35% de HF formé d'après (3) dont 10% se dégagent sous forme de HF et 25% réagissent selon (7) pour former du fluorure de silicium (SiF_4) qui se dégage aussi. On donc :

(a) Réaction d'après (7) de 25% de HF pour :

(a - 1) former :

$$\frac{(4,283 \times 25\%) \times 104}{4 \times 20} = 1,3919 \text{ Kg SiF}_4$$

et $\frac{(4,283 \times 25\%) \times (2 \times 18)}{4 \times 20} = 0,4818 \text{ Kg H}_2\text{O}$

(a - 2) consommer :

$$\frac{(4,283 \times 25\%) \times 60}{4 \times 20} = 0,803 \text{ Kg SiO}_2$$

(b) dégagent d'une quantité de HF (10%) :

$$4,283 \times 10\% = 0,4283 \text{ Kg HF}$$

(c) Un total de gaz qui se dégagent (HF et SiF₄)

$$0,4283 + 1,3919 = 1,8202 \text{ Kg de gaz.}$$

En phase liquide, 65% de la quantité de HF formé restent dans le milieu réactionnel et réagissent d'après (8) pour passer en solution sous forme de H₂SiF₆. On a donc, d'après (8) :

(a) formation de :

$$\frac{(4,283 \times 0,65) \times 144}{6 \times 20} = 3,3408 \text{ Kg H}_2\text{SiF}_6$$

et

$$\frac{(4,283 \times 0,65) \times (2 \times 18)}{6 \times 20} = 0,8352 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

(b) consommation de:

$$\frac{(0,4283 \times 0,65) \times 60}{6 \times 20} = 1,392 \text{ Kg SiO}_2$$

* (60; 144 : Poids moléculaires de SiO₂ et H₂SiF₆).

• Consommation totale en silice par (7) et (8):

$$0,803 + 1,392 = 2,195 \text{ Kg SiO}_2$$

Remarque:

La phosphorite ne contient que 0,86 Kg de silice (dans 100 Kg de minerais), alors qu'on vient de voir que la quantité nécessaire était de 2,195 Kg. Le déficit est de : $2,195 - 0,86 = 1,335 \text{ KG SiO}_2$; c'est la raison pour laquelle on ajoute au minerai la quantité nécessaire au retablisement de l'équilibre.

Dans l'équation(4) le degré de décomposition de Fe₂O₃ est estimée à 82%; d'où on a :

(a) formation de :

$$\frac{(0,12 \times 0,82) \times (2 \times 151)}{160} = 0,1856 \text{ Kg FePO}_4$$

et

$$\frac{(0,12 \times 0,82) \times (3 \times 18)}{160} = 0,0332 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

(b) consommation de :

$$\frac{(0,12 \times 0,82) \times (2 \times 98)}{160} = 0,1205 \text{ Kg H}_3\text{PO}_4$$

(c) un reste de Fe_2O_3 de : $(0,12 \times 18 \%) = 0,0216 \text{ Kg Fe}_2\text{O}_3$

.Dans l'équation (5) le degré de décomposition de Al_2O_3 est aussi estimé à 82% ; d'où on a :

(a) formation de :

$$\frac{(0,45 \times 0,82) \times (2 \times 121,98)}{101,96} = 0,883 \text{ Kg AlPO}_4$$

et

$$\frac{(0,45 \times 0,82) \times (3 \times 18)}{101,96} = 0,1354 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

(b) consommation de :

$$\frac{(0,45 \times 0,82) \times (2 \times 98)}{101,96} = 0,7093 \text{ Kg H}_3\text{PO}_4$$

(c) un reste de Al_2O_3 :

$$(0,45 \times 18\%) = 0,081 \text{ Kg Al}_2\text{O}_3$$

* (121,98, 101,96 : Poids moléculaires de AlPO_4 ; Al_2O_3 .)

. D'après l'équation (6) MgO est décomposé à 98% et on a :

(a) formation de :

$$\frac{(0,16 \times 0,98) \times (2 \times 183)}{40,3} = 0,8493 \text{ Kg MgO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

et

$$\frac{(0,16 \times 0,98) \times 18}{40,3} = 0,07 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

(b)

(b) consommation de :

$$\frac{(0,16 \times 0,98) \times (2 \times 98)}{40,3} = 0,7626 \text{ Kg H}_3\text{PO}_4$$

(c) un reste de MgO :

$$(0,16 \times 2\%) = 0,0032 \text{ Kg MgO}$$

* (40,3; 218,3 : poids moléculaires de MgO et $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

. Dans l'équation(9) si on admet qu'on a 50 % de Na_2O et 50 % de K_2O ; on aura :

(a) formation de :

$$(a - 1) \quad \frac{(1,35 \times 0,5) \times 188}{62} = 2,046 \text{ Kg Na}_2\text{SiF}_6$$

$$\text{et} \quad \frac{(1,35 \times 0,5) \times 18}{62} = 0,196 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

$$(a - 2) \quad \frac{(1,35 \times 0,5) \times 220,2}{94,2} = 1,57 \text{ Kg K}_2\text{SiF}_6$$

$$\text{et} \quad \frac{(1,35 \times 0,5) \times 18}{94,2} = 0,126 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

(b) consommation de :

$$\frac{(1,35 \times 0,5) \times 144}{94,2} = 1,03 \text{ Kg H}_2\text{SiF}_6$$

$$\text{et} \quad \frac{(1,35 \times 0,5) \times 114,4}{94,2} = 1,567 \text{ Kg H}_2\text{SiF}_6$$

soit un total de :

$$1,567 + 1,03 = 2,597 \text{ Kg H}_2\text{SiF}_6$$

(6) un reste de H_2SiF_6 = (quantité initiale) - (qté consommée)

$$= 3,3408 - 2,597$$

$$= 0,7438 \text{ Kg H}_2\text{SiF}_6$$

(45)

• Quantité totale d'acide phosphorique consommée d'après (2);(3);(4)
(5);(6).

$$(160,3868 = 20,987 + 0,1205 + 0,7093 + 0,7626) = 182,9662 \text{ Kg } H_3PO_4$$

* (188; 62; 220,2; 94,2; sont les poids moléculaires respectifs de :
 Na_2SiF_6 ; Na_2O ; K_2SiF_6 ; K_2O).

À partir de la phosphorite et d'après l'équation (1) on a :

(a) formation de :

$$\frac{(35,11 \times 0,98)}{142} \times (2 \times 98) = 47,4924 \text{ Kg } H_3PO_4 \text{ à } 100\%$$

* (0,98 : degré de décomposition de la phosphorite - 142 : poids moléculaire de P_2O_5).

(b) consommation de :

$$\frac{(35,11 \times 0,98)}{142} \times (3 \times 18) = 13,0846 \text{ Kg } H_2O$$

(c) un reste de P_2O_5 :

$$(35,11 \times 2\%) = 0,7022 \text{ Kg .}$$

Quantité d'acide sulfurique (H_2SO_4) nécessaire à l'extraction de
 P_2O_5 à partir du phosphate monocalcique :

- La quantité totale de $Ca(H_2PO_4)_2$ formé à partir de (2) et (3) est:

$$191,4822 = + 25,0559 = 216,5381 \text{ Kg } Ca(H_2PO_4)_2$$

Cette quantité est attaquée par H_2SO_4 d'après (10) et on a :

(a) Consommation de :

$$\frac{216,5381 \times 98}{234} = 90,6868 \text{ Kg } H_2SO_4$$

et en tenant compte des pertes d'acide sulfurique avec l'acide H_3PO_4 ,
cette quantité sera : 91,028 Kg H_2SO_4 à 100 %

soit : 91,028 : 0,98 = 92,885 Kg H_2SO_4 à 98 %.

(b) formation de :

$$\frac{216,5381 \times 145}{234} = 134,1796 \text{ Kg } CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O .$$

* (145; 234 : poids moléculaires de $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ et $Ca(H_2PO_4)_2$).

Bilan de l'acide H_3PO_4

- Avec $AlPO_4$ et $FePO_4$ les pertes en acide phosphorique s'élèvent à :

$$0,12 + 0,7093 = 0,8293 \text{ Kg } H_3PO_4 = 0,6 \text{ Kg } P_2O_5 .$$

- Dans les extracteurs on a formation de :

$$\frac{35,11 \times 98}{42} = 81,9233 \text{ Kg } H_3PO_4 \text{ à } 42 \% P_2O_5 .$$

- Dans les hydrateurs on a décomposition de 60 % de P_2O_5 qui reste,

$$\text{soit ; } 0,7022 \times 60 \% = 0,4213 \text{ Kg } P_2O_5 ;$$

de cette quantité 0,04 Kg sont perdus avec le gypse, d'où il reste :

$$0,4213 - 0,04 = 0,3813 \text{ Kg } P_2O_5 .$$

Cette dernière quantité retourne dans les extracteurs avec le P_2O_5 régénéré par suite de la recristallisation . Donc , en tenant compte des pertes de P_2O_5 engendrées par Fe et Al le bilan de l'acide H_3PO_4 s'établit comme suit :

qté récupérée = (qté produite) dans les extracteurs) + (qté retournant des hydrateurs) - (pertes avec $AlPO_4$ et $FePO_4$) - (pertes avec le gypse)

$$\text{soit : } 81,9233 + \frac{0,3813}{0,42} - 0,8293 - \frac{0,4}{0,42} = 81,05 \text{ Kg } H_3PO_4 \text{ à } 42\% .$$

2. CALCUL DES QUANTITES DE PULPES (HEMIHYDRATE) A FILTRER ET A RECYCLER DANS LES EXTRACTEURS.

(a) Phase solide de la pulpe:

Cette phase est obtenue en additionnant les quantités de solides (déjà calculées) qui la composent et qui sont récapitulées par le tableau suivant:

! P_2O_5 !	! Fe_2O_3 !	! $FePO_4$!	! Al_2O_3 !	! $AlPO_4$!	! MgO !	! SO_3 !	! Na_2SiF_6 !	! K_2SiF_6 !
! 10,7022 !	! 10,0216 !	! 10,1857 !	! 0,081 !	! 0,883 !	! 0,032 !	! 1,4 !	! 2,046 !	! 1,57 !
! CaO !	! $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$!	! CaF_2 !	! $Mg(H_2PO_4)_2$!					
! 10,9352 !	! 134,1796 !	! 0,348 !	! 0,8493 !	! Σ !	= 143,2 Kg			

(b) Phase liquide de la pulpe :

Afin d'avoir la pulpe (hemihydrate) la mieux adaptée à la filtration et au lavage; le rapport liquide-solide doit être égal à :

(2,3 : 1) ; on a donc :

$$\frac{\text{liquide}}{\text{solide}} = \frac{2,3}{1} \implies \text{liquide} = 2,3 \text{ solide} = 2,3 \times 143,2$$

$$\text{Phase liquide} = 329,36 \text{ Kg.}$$

(c) pulpe à filtrer :

$$\text{pulpe} = \text{liquide} + \text{solide} = 143,2 + 329,36 = 472,56 \text{ Kg.}$$

(d) Pulpe recyclée dans les extracteurs.

$$472,56 \times 2 = 945,12 \text{ Kg.}$$

3. BILANS DE MATIERE DES DIFFERENTS CORPS ARRIVANT SUR LE PREMIER FILTRE ET CACUL DES QUANTITES DE MATIERES RECYCLEES DANS LES EXTRACTEURS.

3-a) - Quantité de liquide retenu dans le gâteau après filtration sur la première zone du filtre.

Après filtration de la pulpe sur la première zone du filtre, les quantités de solide et de liquide qui composent le gâteau sont estimées respectivement à 40 % et 60 % de la quantité de ce gâteau. On a donc :

$$\text{Solide} = \text{"gâteau"} \times 40 \% \dots\dots\dots (a)$$

$$\text{Liquide} = \text{"gâteau"} \times 60 \% \dots\dots\dots (b)$$

$$(a) \text{ === } \frac{\text{Solide}}{40 \%} = \text{gâteau}$$

et en remplaçant dans (b) on aura :

$$\text{Liquide} = \frac{60}{40} \times \text{solide} = (60/40) \times 143,8 = 214,8 \text{ Kg liquide.}$$

$$\text{- dans ce liquide on a : } 214,8 \times 0,42 = 90,216 \text{ Kg } P_{25}O_5 .$$

3-b) - Quantité de filtrat (F) obtenu sous la première zone :

En tenant compte de l'eau évaporée pendant la filtration, la quantité de filtrat est obtenue en effectuant un bilan du liquide de la pulpe arrivant sur la première zone.

$$\begin{aligned} (\text{liquide de la pulpe}) &= (\text{filtrat}) + (\text{Liq. retenu dans le gâteau}) \\ &+ (\text{ eau évaporée}) \end{aligned}$$

$$\text{soit : } 329,6 = F + 214,8 + 1,84$$

$$\text{d'où : } F = 112,96 \text{ Kg dans lequel on a:}$$

$$112,96 \times 0,42 = 47,4432 \text{ Kg } P_{25}O_5 .$$

3-c) - Quantité totale de $P_{25}O_5$ dans la pulpe à filtrer :

$$(\text{quantité filtrée}) + (\text{quantité retenue dans le gâteau}) =$$

$$47,4432 + 90,216 = 137,6592 \text{ Kg.}$$

3-d) - Quantité d'acide phosphorique nécessaire aux extracteurs et provenant de l'acide recyclé.

Cette quantité est obtenue en faisant un bilan de P_2O_5 de la pulpe.
 $(137,6592 + 2,84) - (90,216 + 2,12 + 35,11) = 13,053 \text{ Kg } P_2O_5.$

ou bien ; $(13,053/0,42) = 31,08 \text{ Kg } H_3PO_4 \text{ à } 42 \% P_2O_5.$

■ (2,12 : quantité de P_2O_5 régénérée dans les hydrateurs et recyclée dans les extracteurs - 2,84 : P_2O_5 non utilisé).

3-e) - Quantité de liquide recyclé dans les extracteurs (R).

Cette quantité est obtenue en effectuant un bilan de matière des extracteurs et du refroidisseur, pour cela on a :

3_e-1) - Quantités de matières arrivant dans les extracteurs et le refroidisseur :

(phosphorite) + (silice) + (pulpe) + H_2SO_4 + (H_3PO_4) + (Liq. recyclé)
+ (air) =
100 + 1,385 + 905,12 + 92,885 + 31,08 + R
+ 65,62 = R + 1036,04

3-e-2) - Quantités de matières sortant des extracteurs et du refroidisseur.

(51)

(HF) + (SiF₄) + (eau évaporée) + (pulpe à filtrer) + (pulpe recyclée)
+ (air) =

$$0,4283 + 1,3919 + 43,25 + 472,56 + 945,12 + 65,62 = 1\,528,3702 \text{ Kg.}$$

3-e-3) - Quantité de liquide (R):

$$R = 1\,528,3702 - 1\,236,04 = 292,33 \text{ Kg.}$$

3-f) - Quantité de filtrat obtenue sous la deuxième zone.

Comme deuxième filtrat on aura donc :

$$292,33 - 3,18 = 289,15 \text{ Kg.}$$

* (3,18 : quantité de vapeurs utilisée pour le chauffage direct de l'acide recyclé et de la solution de lavage).

3-g) - Quantité de liquide retenu dans le gâteau après lavage et filtration sur la deuxième zone.

On admet qu'après lavage et filtration sur cette zone on obtient un gâteau composé de 35 % de liquide à 28,6 % P₂O₅ et 65 % de solide;

$$\text{d'où on a : liquide} = \frac{\text{solide} \times 35}{65} = \frac{143,2 \times 35}{65} = 77,1 \text{ KG}$$

$$\text{dans lequel on a : } 77,1 \times 28,6\% = 22,05 \text{ Kg P}_{2}\text{O}_{5} .$$

3-h) - Quantité de la solution de lavage (S) du gâteau:

Cette quantité est obtenue en effectuant un bilan de matière pour la deuxième zone du filtre, pour cela on a :

3-h-1) - Quantités de matières arrivant sur la deuxième zone:

(phase liquide du gâteau de la 1ère zone) + (phase solide)
+ (solution de lavage S) = 214,8 + 143,2 + S .

3-h-2) - Quantités de matières sortant de la deuxième zone:

(filtrat) + (liquide retenu) + (phase solide) =
289,15 + 77,1 + 143,2 = 509,45 Kg.

3-h-3) - Quantité de la solution de lavage (S) :

$$S = 509,45 - 358 = 151,45 \text{ Kg.}$$

La teneur en P_2O_5 de cette solution est obtenue par :

$$\left(\sum \text{mixi} \right)_{\text{entrée}} = \left(\sum \text{mixi} \right)_{\text{sortie}}$$

■ (m_i = quantité du liquide i ; x_i = teneur en P_2O_5 du liquide i).

$$(214,8 \times 0,42) + 151,45 \times (x) = (289,15 \times 0,3204) + (77,1 \times 0,286)$$

d'où : $(x) = 16,16 \% P_2O_5$.

4. CALCUL DES QUANTITES DE PULPE (DHYDRATE) A FILTER SUR LE DEUXIEME ET A RECYCLER DANS LES HYDRATEURS.

La quantité de P_2O_5 régénérée dans les hydrateurs, réagit avec 60% de CaO qui reste , pour former de l'anhydrite ($CaSO_4$); on a donc:

a) formation de :

$$\frac{(0,935 \times 60\%) \times 136}{56} = 1,362 \text{ Kg CaSO}_4.$$

* (136 = Poids moléculaire de CaSO_4).

b) consommation de :

$$\frac{(0,935 \times 60\%) \times 98}{56} = 0,98 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4.$$

c) Des restes de :

$$0,7022 \times 40\% = 0,28 \text{ Kg P}_2\text{O}_5 .$$

$$0,935 \times 40\% = 0,374 \text{ Kg CaO} .$$

4-a) - Quantité d'hémihydrate formée dans les hydrateurs :

CaSO_4 formé précédemment se transforme selon la réaction suivante:



la quantité d'hémihydrate formée est :

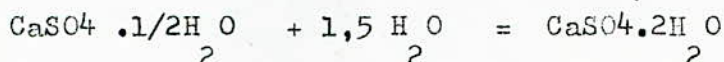
$$\frac{1,362 \times 145}{136} = 1,4521 \text{ Kg CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O} .$$

* (136 : Poids moléculaire de CaSO_4).

4-b) - Quantité de gypse (dihydrate) formée dans les hydrateurs :

La quantité de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ formé dans les extracteurs (voir ler tableau récapitulatif) se transforme dans les hydrateurs en dihydrate selon l'équation :

(54)



et on a formation de :

$$\frac{172 \times 134,1796}{145} = 159,1647 \text{ Kg CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} .$$

* (172 = Poids moléculaire de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

4-c) - Quantité de la phase solide de pulpe (dihydrate).

C'est la somme des quantités des solides qui la composent et qui sont récapitulées par le tableau suivant :

Fe_2O_3	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	FePO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AlPO_4	Na_2SiF_6
0,0216	0,8493	0,1857	1,4521	159,1647	0,883	2,046
K_2SiF_6	SO_3	MgO	CaF_2	CaO	P_2O_5	Al_2O_3
1,57	1,4	0,0032	0,348	0,374	0,28	0,081
Somme		=	168,6586			

- Phase solide = 168,6586 Kg .

4-d)- Quantité de la phase liquide de la pulpe.

Afin d'avoir la pulpe (dihydrate) la mieux adaptée au lavage et à la filtration, le rapport liquide -solide adopté par le procédé est :

(2,1 : 1). On a donc :

$$\text{Liquide} = 2,1 \text{ solide} = 2,1 \times 168,6586 = 354,183 \text{ Kg.}$$

4-e) - Quantité de pulpe à filtrer sur la première zone .

$$\text{pulpe} = \text{liquide} + \text{solide} = 354,183 + 168,66 = 522,8416 \text{ Kg.}$$

4-f) - Quantité de pulpe recyclée dans les hydrateurs.

$$522,8416 \times 1,5 = 5\ 784,2624 \text{ Kg.}$$

5. BILANS DE MATIERE DES DIFFERENTS CORPS ARRIVANT SUR LE DEUXIEME
FILTRE ET CALCUL DES QUANTITES DE MATIERES RECYCLEES DANS LES
HYDRATEURS.

5-1) Quantité de liquide retenue dans le gâteau après filtration:

Après filtration sur la première zone du filtre, il reste dans le gâteau une quantité de liquide estimée à 30 % du poids de ce dernier, d'où :

$$\text{liquide} = \text{Solide} \times 30/70 = 168,6586 \times 30/70 = 72,2822 \text{ Kg}$$

dans lequel on a : $(72,2822 \times 0,161) = 11,6374 \text{ Kg } P_2O_5$.

5-2) - Quantité du premier filtrat (F_1)

Elle est obtenue en effectuant le bilan du liquide de la pulpe; pour cela on a :

$$\begin{aligned} (\text{Liq. de la pulpe}) &= (\text{filtrat}) + (\text{liq. retenu dans le gâteau}) \\ &\quad + (\text{eau évaporée}) \\ 354,183 &= F_1 + 72,2822 + 2,23 \end{aligned}$$

d'où : $F_1 = 279,68 \text{ Kg.}$

dans lequel on a : $279,68 \times 16,1\% = 45 \text{ Kg } P_2O_5.$

5-3) - Quantité totale de P_2O_5 dans la phase liquide de la pulpe.

C'est :

$$\begin{aligned} & (\text{quantité retenue dans le gâteau}) + (\text{quantité filtrée}) \\ = & \qquad \qquad 11,6374 \qquad \qquad \qquad + \qquad \qquad 45 \qquad \qquad \qquad = 56,6374 \text{ Kg.} \end{aligned}$$

5-4) - Quantité de P_2O_5 recyclée dans les hydrateurs(Q)

Elle est calculée en effectuant le bilan de P_2O_5 qui arrive sur le filtre; pour cela on a :

5-4-1) - Avant filtration :

$$\begin{aligned} & (P_2O_5 \text{ de la pulpe}) + (\text{pertes avec Fe et Al}) + (P_2O_5 \text{ n'ayant pas réagi}) \\ \text{soit: } & 56,6374 \quad + \quad (0,4 + 0,7033) \quad + \quad 0,28 \\ & = 58 \text{ Kg } P_2O_5. \end{aligned}$$

5-4-2) - Après filtration :

(P_2O_5 dans le filtrat) + (pertes avec Fe et Al) + (qté retenue avec le liquide du gâteau) + (qté retenue dans les cristaux) + (qté recyclée avec la solution de lavage dans les hydrateurs).

soit:

$$11,6374 + (0,4 + 0,7033) + 22,05 + 1,7378 + Q = (Q + 37,172) \text{ Kg.}$$

de (5-4d'où et (5-4-2) on a ; $(Q + 37,172) = 58$; d'où :

$$Q = 20,828 \text{ Kg } P_2O_5 \text{ ou bien :}$$

$$20,828 / (16,1\%) = 129,3664 \text{ Kg } H_3PO_4 \text{ à } 16,1 \% .$$

5-5) - Quantité d'acide H_2SO_4 arrivant dans les hydrateurs :

Afin de maintenir une "avance" de l'acide sulfurique évaluée à 4%; on ajoute dans le premier hydrateur une quantité de H_2SO_4 qui tient compte des pertes de cet acide dans la phase liquide de la pulpe (0,4Kg) et de la quantité qui retourne avec les solutions recyclées (2,953 Kg) cette quantité ajoutée est alors :

$$0,4 + 2,953 + 0,98 = 4,333 \text{ Kg } H_2SO_4 \text{ à } 100 \%$$

$$\text{ou bien ; } 4,333 \times 0,98 = 4,24 \text{ Kg } H_2SO_4 \text{ à } 98\%$$

5_6) - Quantité de la solution de lavage (L) du gâteau :

Elle est obtenue en effectuant un bilan de matière des hydrateurs; pour cela on a :

a) - Quantités de matières arrivant dans les hydrateurs :

(gâteau du 1er filtre) + (H_2SO_4) + (pulpe recyclée) + (Solution de lavage)

+ (H_3PO_4 recyclé)

$$\text{soit : } 220,3 + 4,42 + 784,2624 + 129,3664 \text{ Kg } = 1138,35 \text{ Kg } + L.$$

b) - Quantités de matières sortant des hydrateurs:

(eau évaporée) + (pulpe à filtrer) + (pulpe recyclée)

soit: $11,6 + 522,8416 + 784,2624 = 1318,7 \text{ Kg}$

c) quantité de la solution de lavage:

$$L = 1318,7 - 1138,35 = 180,35 \text{ Kg}$$

5-7) Quantité de liquide retenu dans le gâteau après lavage et filtration:

On admet qu'après lavage et filtration il reste dans le gâteau 16% de liquide, soit:

$$\begin{aligned} \text{liquide retenu} &= \text{solide} \cdot \frac{16}{84} = 168,6586 \cdot \frac{16}{84} \\ &= 32,12 \text{ Kg} \end{aligned}$$

5-8) Quantité de la solution de lavage:

Son calcul est analogue à celui effectué pour celle du premier filtre. On a:

$$180,15 + 32,12 - 72,28 = 140 \text{ Kg}$$

6- EAU EVAPOREE DE LA PULPE (HEMIHYDRATE) PENDANT LA FILTRATION

- La filtration est effectuée sous une pression de: $0,7998 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$

- Taux de liquide dans le gâteau:

-1- Après filtration sur la première zone: 60%

- Concentrations des filtres pendant la filtration: 35

-2- Après filtration sur la deuxième zone: 35%

- Concentrations des filtrats:

¶ Dans la première zone: 42% P_2O_5 .

¶ Dans la deuxième zone: 32,04% P_2O_5 .

La quantité de liquide pouvant être obtenue à partir de 100Kg de phosphate a été trouvée égale à: 329,36 Kg où bien: 138,3312 Kg P_2O_5 .

La quantité d'air aspiré par le filtre est estimée à 0,94 n.m /mn.par m de surface filtrante.

Le flux massique du filtrat d'une pulpe d'hémihydrate varie entre 1064 et 1451 Kg P_2O_5 /h par m² de surface filtrante. On admettra un chiffre moyen de: 1257,5Kg/h.m² .
Donc, pour filtrer 138,3312 Kg P_2O_5 on aura besoin d'une surface(S):

$$1257,5 \text{ Kg/h.m}^2 = 138,3312 \text{ Kg /h. S} \quad \text{d'où:}$$

$$S = \frac{138,3312}{1257,5} = 0,11 \text{ m}^2 .$$

le débit d'air à travers le filtre sera:

$$0,94 \cdot 60 \cdot 0,11 = 6,2 \text{ n.m}^3 / \text{h} .$$

Ce débit se répartit selon les zones comme suit:

$$\text{—première zone: } 6,2 \cdot 33\% = 2,046 \text{ n.m}^3 / \text{h}$$

$$\text{—deuxième zone: } 6,2 \cdot 167\% = 4,154 \text{ n.m}^3 / \text{h} .$$

On admet que la pulpe à filtrer se refroidit un peu et arrive sur la première zone à une température de

de 73°C. A cette temperature la tension des vapeurs d'eau sur la solution d'acide phosphorique à 42% P2O5 est de: $0,2488 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Les vapeurs sont à 90% absorbées par l'air, d'où la pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air:

$$0,2488 \cdot 10^5 \cdot 0,9 = 0,2239 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

Le pourcentage de ces vapeurs dans l'air est alors:

$$\frac{0,2239 \cdot 10^5}{0,7798 \cdot 10^5} = 28\%$$

Le debit des vapeurs d'eau à travers le filtre sera donc:

$$\frac{2,046 \cdot 28}{66 - 28} = 0,87957 \text{ m}^3/\text{h}$$

ou bien:

$$\frac{0,87957 \cdot 18}{22,4} = 0,64 \text{ Kg/h}$$

■ (18 = P.M DE l'eau. 22,4 (litres) = volume molaire des vapeurs d'eau assimilés à un gaz parfait.)

CHaleur dépensée par la pulpe par suite de la vaporisation de l'eau.

$$Q = 0,64 \cdot 2632,12 = 1684,56 \text{ Kj}$$

■ 2632,12 = Entropie des vapeurs d'eau à t=73° C (en Kj/Kg)

DIFFERENCE DE TEMPERATURE DUE A LA VAPORISATION

$$T = \frac{Q}{M_p C_p} = 1,44^\circ \text{ C}$$

(6I)

73°C. A cette temperature la tension de vapeur d'eau sur la solution d'acide phosphorique à 42 % P_2O_5 est de : $0,2488 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Les vapeurs sont à 90 % absorbées par l'air; d'où la pression partielle des vapeurs dans l'air :

$$0,2488 \cdot 10^5 \times 0,90 = 0,2239 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

Le pourcentage de ces vapeurs dans l'air est alors :

$$\frac{0,2239}{0,7998} = 28 \%$$

- Le débit des vapeurs d'eau à travers le filtre sera donc :

$$\frac{2,046 \times 28}{100 - 28} = 0,7957 \text{ m}^3/\text{h}$$

ou bien :

$$\frac{0,7957 \times 18}{22,4} = 0,64 \text{ Kg/h.}$$

* (18 = poids moléculaire de l'eau - 22,4 (litres) = Volume molaire des vapeurs d'eau assimilées à un gaz parfait).

• Chaleur dépensée par la pulpe par suite de la vaporisation de l'eau

$$\Delta Q = 0,64 \times 2632,12 = 1684,56 \text{ KJ}$$

* (2632,12 (KJ/Kg) = entropie des vapeurs d'eau à $t = 73^\circ\text{C}$).

• Difference de temperature due à la vaporisation de l'eau (Δt).

$$\Delta t = \frac{\Delta Q}{M_p C_p} = \frac{1684,56}{(472,56 - 0,64) \times 2,481} = 1,44^\circ\text{C}$$

* (- M_p = quantité de pulpe à filtrer = (472,56 - 0,64)

(- C_p = 2,481 = chaleur spécifique de la pulpe (KJ/(Kg°C))

* -0,64= Eau évaporée de la pulpe).

Compte tenu des pertes de chaleur, on peut admettre que la pulpe se refroidit de $t = 2^\circ \text{C}$.

Sur la deuxième zone du filtre, arrivent:

- 214,8 Kg = phase liquide de la pulpe filtrée sur la première zone.
- 143,2 Kg = phase solide " " " " " " " " " " " "
- 151,45 Kg = solution des lavages.

La température moyenne de cette pulpe est;

$$T_m = \frac{\sum m_i c_i t_i}{\sum m_i c_i} ; \text{ où } m_i ; c_i ; t_i \text{ sont respectivement les masses; chaleurs spécifiques et températures des arrivant sur la zone.}$$

$$\begin{aligned} T_m &= \frac{(151,45 \cdot 3,634 \cdot 70) + (214,8 \cdot 2,51 \cdot 73) + (143,2 \cdot 1,122 \cdot 73)}{(151,45 \cdot 3,634) + (214,8 \cdot 2,51) + (143,2 \cdot 1,122)} \\ &= 71,68^\circ \text{C} \end{aligned}$$

En pratique la pulpe se refroidit jusqu'à 68°C . A cette température la tension de vapeur de l'acide à 32,04% P_2O_5 et $0,235 \cdot 10^5 \text{N/m}^2$. Alors la pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air est :

$$0,235 \cdot 10^5 \times 0,90 = 0,2115 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

- et le taux de vapeurs dans l'air :

$$\frac{0,2115}{0,7998} = 26,45\%$$

- et le débit de vapeurs d'eau à travers la 2e zone du filtre :

(63)

ou bien :

$$\frac{4,154 \times 26,45}{100 - 26,45} = 1,494 \text{ nm}^3/\text{H}$$

$$\frac{1,494 \times 18}{22,4} = 1,2 \text{ Kg/h.}$$

- Chaleur dépensée par la vaporisation :

$$\Delta Q' = 1,2 \times 2622,78 = 3147,336 \text{ KJ}$$

• (2622,78 : entropie des vapeurs d'eau à $t = 68^\circ\text{C}$)

- Difference de temperature due à l'évaporation :

$$\Delta t' = \frac{3147,336}{1250,1877} = 2,52 \text{ }^\circ\text{C}$$

- Temperature de la pulpe :

$$T = T_m - \Delta t' = 71,68 - 2,52 = 69,16 \text{ }^\circ\text{C.}$$

- Quantité totale de l'eau évaporée :

C'est la somme de quantités évaporées de la 1ere et 2e zone:

$$0,64 + 1,2 = \underline{1,84 \text{ Kg/h}}$$

7. EAU EVAPOREE DE LA PULPE (DIHYDRATE) PENDANT LA FILTRATION.

Données :

a)- pression.....: $0,7998 \text{ IO}^5 \text{ N/m}^2$

b)- concentration des liquides:

-dans la 1ere zone : $16,1 \% \text{ P}_{205}$

-dans la 2e zone : $6,33 \% \text{ P}_{205}$

(64)

La quantité de filtrat pouvant être obtenue par une filtration totale (jusqu'à obtention d'un gâteau sec) est :

354,183 Kg de liquide

La quantité d'air aspirée par le filtre est estimée à

$0,94 \text{ nm}^3/\text{hm}^2$

Le flux massique du filtrat (pour une pulpe de dihydrate) varie entre 717,35 et 896,643 Kg/hm². On admettra un chiffre moyen de 806,98 Kg/hm². Donc, pour filtrer 354,183 Kg on a besoin d'une surface $S' = 0,209 \text{ m}^2$.

1°) - Débit de l'air à travers le filtre :

$$0,94 \times 60 \times 0,209 = 11,7876 \text{ nm}^2/\text{h} .$$

2°) - Débits d'air aspirés selon la zone

a) - première zone: $11,7876 \times 45\% = 5,3 \text{ nm}^2/\text{h}$

b) - deuxième zone: $11,7876 \times 55\% = 6,483 \text{ nm}^2/\text{h} .$

En pratique la pulpe se refroidit de 60°C à 57°C pendant la filtration sur la 1ère zone . La tension de vapeur de l'acide (H₃PO₄) à 16,1% à 57°C est égale à $0,1712 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, d'où la pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air ; $0,1712 \cdot 10^5 \times 0,90 = 0,1541 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

-Le taux des vapeurs d'eau dans cet air est :

$$\frac{0,1541}{0,7998} = 19,26 \%$$

- Debit des vapeurs d'eau à travers le filtre;

$$\frac{5,3 \times 19,26}{100 - 19,26} = 1,264 \text{ n } \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ ou bien } 1,016 \text{ Kg/h}$$

3°) Chaleur emportée par les vapeurs d'eau:

$$1,016 \cdot 2602,54 = 2644,2 \text{ Kj}$$

■ 2602,54 = Entropie des vapeurs d'eau à $t=57^\circ\text{C}$.

4°) Difference de temperature de la pulpe:

$$\frac{2644,2}{(522,8416 - 1,016) \cdot 2,481} = 2^\circ\text{C}$$

La pulpe se refroidit donc jusqu'à: $60 - 2 = 58^\circ\text{C}$.

Sur la deuxième zone du filtre arrivent;

-72,2822 Kg de liquide retenu dans le gâteau après filtration sur la première zone.

-168,6586 Kg de solide.

-180,35 Kg (solution de lavage)

La temperature moyenne de ces corps est:

$$\frac{(180,35 \cdot 4,19 \cdot 60) + 57(72,28 \cdot 3,63 + 168,6586 \cdot 1,11)}{(180,35 \cdot 4,19) + (72,28 \cdot 3,63 + 168,6586 \cdot 1,11)} = \frac{70966,8}{1205,26} = 58,88^\circ\text{C}$$

At=55°C la tension de vapeur de l'acide à 6,33% P₂O₅ est $0,1687 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

- Pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air :

$$0,1687 \cdot 10^5 \times 0,90 = 0,1518 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

- Taux des vapeurs d'eau dans l'air :

$$\frac{0,1518}{0,7998} = 18,98 \%$$

- Debit des vapeurs d'eau aspirées avec l'air :

$$\frac{6,486 \times 18,98}{100 - 18,98} = 1,52 \text{ m}^3/\text{h} = 1,214 \text{ Kg/h}$$

- Chaleur emportée par les vapeurs d'eau:

$$2596,78 \times 1,214 = 31,52,49 \text{ KJ}$$

* (2596,78 = entropie des vapeurs d'eau à $t = 55^\circ\text{C}$).

- Difference de temperature de la pulpe :

$$\Delta t = \frac{3152,49}{1205,26} = 2,62 \text{ }^\circ\text{C}.$$

- Temperature de la pulpe après l'évaporation de l'eau :

$$= 58,88 - 2,62 = 56,26 \text{ }^\circ\text{C}.$$

- Quantité totale de l'eau évaporée de la pulpe du second filtre :

$$1,214 + 1,016 = \underline{2,23 \text{ Kg/h}}$$

8. QUANTITE D'AIR FOURNIE POUR REFROIDIR LA PULPE DES EXTRACTEURS.

Donées :

- La temperature moyenne de la pulpe arrivant dans le refroidisseur est estimée à 85°C . A cette temperature la tension de vapeur sur

(67)

la phase liquide à 42% P_2O_5 est de $0,4062 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

- La pression dans le refroidisseur est de $0,9979 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

- 90 % des vapeurs sont supposées être absorbées par l'air qui pénètre dans le refroidisseur, d'où la pression partielle des vapeurs d'eau dans cet air : $0,462 \cdot 10^5 \times 0,90 = 0,3656 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

• Le taux des vapeurs d'eau dans l'air est alors :

$$\frac{0,3656}{0,9979} = 36,63 \%$$

• Quantité d'air fournie au refroidisseur (f)

- Dans le refroidisseur, l'eau évaporée est estimée à $29,3 \text{ N/m}^2\text{h}$

ou bien $23,5 \text{ Kg/h}$, on a donc :

$$29,3 = 36,63\% \times (f + 29,3)$$

d'où : $f = 29,3 \left(\frac{100 - 36,63}{36,63} \right) = 50,69 \text{ nm}^3/\text{h}$

ou bien $f = 65,62 \text{ Kg/h}$.

9/ QUANTITE D'AIR FOURNIE AU PREMIER HYDRATEUR.

Données :

- La pression dans les hydrateurs est $0,7998 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

- La température de la pulpe dans cet appareil est de 65°C .

- La tension de vapeur sur l'acide (H_3PO_4) à 16,1 % P_2O_5 à $t = 65^\circ\text{C}$ est de : $0,2526 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

• Pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air :

$$0,2526 \cdot 10^5 \times 0,90 = 0,2273 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

• Taux des vapeurs d'eau dans l'air :

$$- \frac{0,2273}{0,7998} = 22,78 \%$$

• Quantité d'air fournie au premier hydrateur (f').

-L'eau évaporée de cet appareil est estimée à $7,96 \text{ nm}^3/\text{h}$
ou $6,4 \text{ Kg/h}$. Donc , la quantité d'air fournie sera :

$$f' = \frac{(100 - 22,78)}{22,78} \times 7,96 = 26,98 \text{ nm}^3/\text{h} = 34,93 \text{ Kg/h.}$$

10 - QUANTITE D'AIR FOURNIE AU DEUXIEME HYDRATEUR.

- Temperature dans le deuxième hydrateur = $62 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Tension des vapeurs sur la solution H_3PO_4 à $16,1 \%$ P_2O_5
 $0,2127 \text{ IO}^5 \text{ N/m}^2$

- Pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air fournie à l'appareil : $0,2127 \text{ IO}^5 \times 0,90 = 0,1914 \text{ N/m}^2$

-Taux des vapeurs d'eau dans l'air :

$$0,1914/0,7998 = 19,18 \%$$

• Quantité d'air fournie à l'appareil (f'').

Dans cet appareil l'eau évaporée est estimée à $6,47 \text{ nm}^3/\text{h}$
ou bien $5,2 \text{ Kg/h}$. D'où :

$$f'' = \frac{(100 - 19,18)}{19,18} \times 6,47 = 27,26 \text{ nm}^3/\text{h}$$
$$= 35,29 \text{ Kg/h}$$

BILAN DE MATIERE DES EXTRACTEURS ET DU REFROIDISSEUR.

Tableau n°1 :

ENTREE	Kg	SORTIE	Kg
Phosphorite.....	100	HF.....	10,4283
H ₂ SO ₄ à 98 %.....	92,885	SiF ₄	1,3919
SiO ₂	1,335	Eau évaporée:	
H ₃ PO ₄ recyclé.....	31,08	-des extracteurs....	19,7
Solution de lavages...	292,33	-du refroidisseur...	23,55
Pulpe recyclée.....	945,12	Pulpe à filtrer.....	472,56
Air.....	65,62	Pulpe recyclée.....	945,12
		Air.....	65,62
T O T A L	1528,37	T O T A L	1528,37

BILAN DE MATIERE DES HYDRATEURS

Tableau n° 2

ENTREE	Kg	SORTIE	Kg
! Pulpe dup premier filtré		! Eau évaporée :	!
! - phase solide.....!	143,2	! -du 1er hydrateur.!	6,4
! - phase liquide.....!	77,1	! -du 2ème " !	5,2
! H ₂ SO ₄ à 98%	4,42	! Pulpe recyclée.....!	784,26
! H ₃ PO ₄!	129,37	! PULpe à filtrer..!	522,84
! Pulpe recyclée.....!	784,26	! Air :	!
! Solutions de lavages...!	180,35	! -du 1er hydrateur!	34,93
! Air :	!	! -du 2ème " !	35,29
! -dans le 1er hydrateur	34,93	!	!
! -dans le 2ème hydrateur	34,29	!	!
! TOTAL	! 1388,92!	! TOTAL	! 1388,92 !

B - BILAN DE MATIERE POUR UNE PRODUCTION DE
165000tonnes P O /AN ET 340 JOURS
DE TRAVAIL

La quantité d'acide H_3PO_4 à 42% P_2O_5 produite à partir de 100Kg de minéral a été trouvée égale à $81,05 \text{ Kg}$ ou bien $81,05 \cdot 0,42 = 34,04 \text{ Kg } P_2O_5$.

Alors, la quantité de phosphate nécessaire pour une production de 165000tonnes P_2O_5 sera:

(71)

$$\frac{100 \times 165000}{34,01 \times 340 \times 24} = 59,4 \text{ tonnes } \frac{P_2O_5}{25}$$

• La quantité de HF qui se dégage pour une production de 165000 t sera donc:

$$\frac{0,4283 \cdot 165000}{34,041 \cdot 340 \cdot 24} = 0,2544 \text{ t/h}$$

• (0,4283: voir tableau n°1)

Les calculs des autres quantités des corps intervenant dans le processus de fabrication (pour une production de 165000 t/h) sont déduits des tableaux (1) et (2) par un calcul analogue à celui donné en exemple pour HF.

BILAN DE MATIERE DES EXTRACTEURS ET DU REFROIDISSEUR

6

Tableau n°3

ENTREE	t/h	SORTIE	t/h
Phosphorite.....	59,4	HF	0,254
H ₂ SO ₄ à 98%.....	55,17	SiF ₄	0,826
SiO ₂	0,793	Eau évaporée.....	25,69
H ₃ PO ₄	18,456	Pulpe (totale).....	842,1
Pulpe recyclée.....L.....	561,4	Air.....	38,975
Solution de lavage.....	173,64		
TOTAL:	907,8	TOTAL :	907,8

(72)

BILAN DE MATIERE DES HYDRATEURS

6

tableau n°3

6

ENTREE	t/h	SORTIE	t/h
Pulpe du 1er filtre..	130,86	Eau évaporée.....	6,9
H SO	2,63	Pulpe.....	776,42
H PO ₄	76,84	Air.....	41,7
Pulpe recyclée.....	465,85		
Solution de lavages	107,13		
Air	41,7		
TOTAL:	825	TOTAL:	825

C- BILANS THERMIQUES

C-I) BILAN THERMIQUE DES EXTRACTEURS

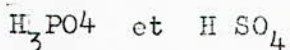
C-I.I) CHLEUR RECUE

C.I.I.1) Quantités de chaleur apportées par les corps arrivant dans les extracteurs.

	-CORPS(i)	Ti	Gi	Ci	Qi =Gi. Ci.Ti.
I	Phosphorite	25	100	1,045	2612,5
2	H ₂ SO ₄	25	92,885	1,4567	3382,639
3	Sol. de lav.	75	292,33	2,994	65642,701
4	H ₃ PO ₄	75	31,08	2,513	5857,803
5	Pulpe	75	945,12	2,481	175863,2
6	SiO ₂	25	1,335	0,599	19,991

- * Ti =temperature du corp i en °C.
- * Gi =quantité " " " " Kg(voir tableau n°1)
- * Ci =chaleur spécifique en (Kj/Kg °C)
- * Qi =chaleur apportée par le corp (i) en Kj.

C-I-I-2) Quantités de chaleur fournies par les dilutions des acides



a) Chaleur de dilution de l'acide sulfurique de 98% à 13% .

-La chaleur dégagée par la dilution de 1 Kmole est donnée par la relation suivante:

$$\Delta Q = 74800 \left[\frac{n_2}{1,7983+n_2} - \frac{n_1}{1,7983+n_1} \right]$$

où: $n_2 = \frac{\text{Nombre de moles de H}_2\text{O après la dilution}}{\text{nombre de moles de H}_2\text{SO}_4 \text{ après la dilution}}$

$$n_1 = \frac{\text{nombre des moles de H}_2\text{O avant la dilution}}{\text{nombre de moles de H}_2\text{SO}_4 \text{ avant la dilution}}$$

$$n_2 = \frac{87}{18} \cdot \frac{98}{13} = 36,4$$

$$n_1 = \frac{2}{18} \cdot \frac{98}{98} = 0,11$$

par suite:

$$\Delta Q = 66966,869 \text{ Kj/K mole.}$$

nombre de moles diluées:

$$\frac{92,885}{98} \cdot 0,85\% = 0,8 \text{ Kmoles/}$$

d'où la chaleur de dilution:

$$Q_7 = 66966,869 \times 0,8 = 53573,495 \text{ Kj}$$

b) Chaleur de dilution de l'acide H₃PO₄ de 100 à 57,96% P₂O₅.

$$Q_8 = G \cdot \Delta H_d = 47,49 \cdot 162,46 = 7715,225 \text{ Kj.}$$

où:

G = quantité d'acide H₃PO₄ formé dans les extracteurs (en Kg)

ΔH_d = chaleur de dilution de l'acide de 100 à 57,96% P₂O₅ (Kj/Kg)

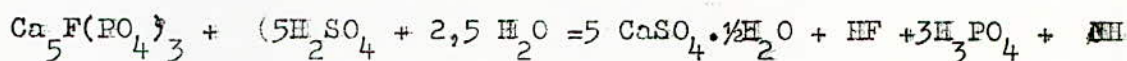
C-I-I-3) Chaleur de réaction -phosphorite-acide sulfurique.

. Cette chaleur est donnée par la relation suivante:

$$\Delta H = \left(\sum \Delta H_f \right)_{\text{prod.}} - \left(\sum \Delta H_f \right)_{\text{réactifs}}$$

où: ΔH_f = chaleur de formation en Kj/mole.

La réaction de décomposition de la phosphorite par H_2SO_4 est:



D'où:

$$\Delta H = (5 \cdot 1577,4 + 3 \cdot 1258,6 + 1 \cdot 267,8) - (1 \cdot 6825 + 5 \cdot 784 + 2,5 \cdot 286,26) \\ = 419,95 \text{ Kj/mole.}$$

Mais on a vu que dans les extracteurs on avait 98% de décomposition de la phosphorite, d'où:

$$Q_9 = \frac{100 \cdot 0,98}{504} \cdot 419,95 = 81656,944 \text{ Kj}$$

504: p.M. de $Ca_5F(PO_4)_3$

C-I-I-4) Quantité totale de chaleur recue: (Q)

$$Q = \sum_{i=1}^{i=9} Q_i = 396324,48 \text{ K j .}$$

C-I-2) CHALEUR DEPENSEE

a) avec le gaz HF :

$$q_1 = m \cdot c \cdot t = 0,4283 \cdot 0,915 \cdot 94 = 36,838 \text{ Kj.}$$

m(Kg°) (voir tableau 1); c=chaleur spécifique(Kj/kg °C) & t=95°C.

b) avec le gaz SiF_4 .

$$q_2 = 1,3919 \cdot 1,072 \cdot 94 = 140,26 \text{ Kj.}$$

= 1,072 =chaleur spécifique de SiF_4 à t=94°C.

c) avec l'eau évaporée :

$$q = 19,7 \cdot 2669,2 = 52583,24 \text{ Kj.}$$

2669,2 =entropie des vapeurs d'eau à t= 94°C

(d) Pertes de chaleur

Ces pertes sont estimées à 3% de la quantité totale de chaleur recue.

$$q_4 = Q \cdot 3\% = 396324,48 \cdot 0,03 = 11889,734 \text{ K j.}$$

(E) Quantité totale de chaleur recue.

$$q = \sum_{i=1}^{i=4} q_i = 64650,072 \text{ K j}$$

Température de la pulpe sortant des extracteurs:

$$Q - q = M_p C_p t \quad \text{d'où: } t = \frac{Q - q}{M_p C_p}$$

M_p = quantité de pulpe sortant des extracteurs = $472,56 + 945,12 = 1417,68 \text{ KG}$
(voir tableau I)

C_p = chaleur spécifique de la pulpe.

d'où:

$$t = \frac{396324,48 - 64650,072}{1417,68 \times 2,481} = 94,3^\circ \text{ C}$$

BILAN THERMIQUE DES EXTRACTEURS

tableau n°5

ENTREE	Kj	SORTIE	Kj
Phosphorite.....	2612,5	HF.....	36,888
H ₂ SO ₄	3382,639	SiF ₄	1140,26
sol. de lavages.....	65642,701	EAU évaporée.....	52583,24
H ₃ PO ₄	5857,803	Pertes.....	11889,734
Pulpe recyclée.....	175863,2	Pulpe sortant des	
silice.....	19,991	extracteurs.....	331674,41
dilution de H ₂ SO ₄	53573,495		
dilution de H ₂ PO ₄	7715,225		
RRéaction (H ₂ SO ₄ + phosphate)	81656,944		

111

TOTAL	! 396324,48 !	TOTAL	! 396324,48 !
-------	---------------	-------	---------------

C-2) BILAN THERMIQUE DU REFROIDISSEUR

C-2-1) CHALEUR REUE RECUE

a) chaleur del la pulpe arrivant des extracteurs:

$$Q_1' = 331674,41 \text{ Kj} \quad (\text{voir tableau 5})$$

b) chaleur de l'air fourni :

$$Q_2' = 65,62 \cdot 1,0056 \cdot 25 = 1649,687 \text{ Kj}$$

* 1,0056: chaleur spécifique de l'air (Kj/Kg.°C)

c) quantité totale de chaleur recue:

$$Q_4 = Q_1' + Q_2' = 333324,09 \text{ Kj.}$$

C-2-2) CHALEUR DEENSEE

a) avec l'eau évaporée:

$$q_1' = 23,55 \cdot 2653 = 62478,15 \text{ Kj;}$$

* 22653: entropie des vapeurs d'eau à t=85°C.

b) avec l'air sortant des du refroidisseur:

$$q_2' = 65,62 \cdot 1,0056 \cdot 75 = 4949,06 \text{ Kj.}$$

c) pertes de chaleur :

ces pertes sont estimées à 2,5% de la quantité totale de chaleur recue.

$$q_3 = Q_4 \cdot 2,5\% = 333324,09 \cdot 0,025 = 8333,1 \text{ Kj}$$

d) quantité totale de chaleur dépensée:

$$q' = \sum_{i=1}^{i=3} q_i' = 75760,31 \text{ Kj}$$

i=1

La température de la pulpe est alors :

$$t' = \frac{Q^* - q'}{M_p C_p} = \frac{333324,09 - 75760,31}{1417,68 \cdot 2,481} = 73,26^\circ\text{C}.$$

C-3) BILAN THERMIQUES DU PREMIER HYDRATEUR.

C-3-1) CHALEUR RECUE

a) Quantités de chaleur apportées par les corps arrivant dans l'appareil

i	Corps	t _i (°C)	G _i (Kg)	C _i (Kj/kg°C)	Q _g = G _i · C _i · t _i
1	Pulpe du premier filtre:				
	- phase solide....	68	143,2	1,122	10925,587
	- " liquide....	"	77,1	3,06	16042,2968
2	Sol. de lavages....	55	180,35	4,003	39706,77
3	H ₃ PO ₄	70	129,37	3,634	32909,14
4	H ₂ SO ₄	25	4,42	1,4567	160,965
5	Pulpe recyclée....	60	784,26	2,481	116745,3
6	Air.....	25	34,9	1,0056	878,14

b) Chaleurs dégagées par la dilution des acides H₃PO₄ et H₂SO₄:

b-1) Chaleur dégagée par la dilution de H₂SO₄ de 98% à 4% (Q₇)

La chaleur dégagée par la dilution d'un Kmoles est donnée par:

$$74800 \left(\frac{n_1}{n_2 + 1,7983} - \frac{n_1}{n_1 + 1,7983} \right)$$

n₁ et n₂ ont déjà été définis; on vérifie qu'on a:

$$n_1 = 0,11 \quad ; \quad n_2 = 130,66$$

et la chaleur dégagée par la dilution de 1 Kmoles = 69472,798 Kj

La chaleur dégagée par la dilution de l'acide de 98% à 4% est donc:

$$Q''_7 = \frac{(0,98-0,04)}{98} \cdot 4,42 \cdot 10^3 \cdot 69472,798 = 2919,857 \text{ KJ}$$

b-2) chaleur de dilution de l'acide H_3PO_4 formé dans l'appareil, de 100 à 21,17% (Q''_8)

$$Q''_8 = 0,5814 \cdot 205,31 = 119,31 \text{ KJ}$$

$\approx 205,31$ = chaleur de dilution de H_3PO_4 de 100 à 21,17% (KJ/Kg)

b-3) chaleur de dilution de l'acide (retenu dans le gâteau) de 39,47% ($28,6\%P_2O_5$) à 21,17%:

Le liquide arrivant avec le gâteau contient:

$$77,1 \cdot 28,6 = 22,05 \text{ Kg } P_2O_5.$$

$$\text{soit: } 22,05 \cdot 1,38 = 30,429 \text{ Kg } H_3PO_4$$

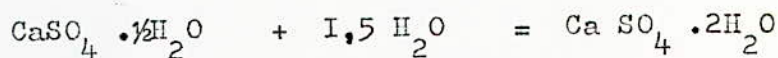
$\approx 77,1$ (voir tableau I) - 1,38 : facteur de conversion.

$$\text{d'où: } Q''_9 = \frac{30,429}{98} \cdot 10^3 \cdot 43,9 = 13,63 \text{ KJ.}$$

$\approx 43,9$ = chaleur de dilution de H_3PO_4 de 39,47 % à 21,17% (KJ/Kmol)

c) Quantités de chaleur dégagées par les réactions:

c-1) chaleur d'hydratation de l'hémihydrate: (Q''_{10})



La chaleur dégagée par mole est donnée par:

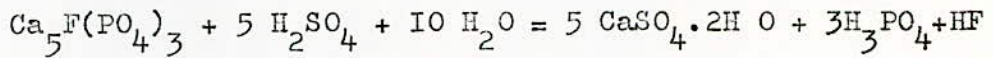
$$\left(\sum H_f \right)_{\text{produits}} - \left(\sum H_f \right)_{\text{réactifs}} =$$

$$2024,02 - (1,5 \cdot 286 + 1 \cdot 1577,4) = 17,62 \text{ KJ}$$

$$\text{d'où: } Q''_{10} = \frac{1347196 \cdot 17,62 \cdot 10^3}{1145} = 16305,134 \text{ KJ}$$

c-2) chaleur de réaction $\text{-H}_2\text{SO}_4$ -phosphorite(Q''_{II})

réaction qui a lieu :



pour 1 mole décomposée, la chaleur dégagée est:

$$(5 \cdot 2024,02 + 3 \cdot 1258,6 + 267,8) - (6825 + 5 \cdot 794,1 + 286,21 \cdot 10) =$$

$$= 14163,7 - 13657,6 = 506,1$$

d'où:

$$Q''_{II} = \frac{1,20 \cdot 10 \cdot 506,1}{504} = 1205 \text{ Kj}$$

504: p.M. de $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$

d) Quantité totale de chaleur recue: (Q'')

$$Q'' = \sum_{i=I}^{i=II} Q''_i = 237931,83 \text{ Kj}$$

C-3-2) CHALEUR DEPENSEE

a) avec l'eau évaporée:

$$q''_1 = 6,4 \cdot 2617,8 = 16753,12 \text{ Kj}$$

$\times 2617,8$ = entropie des vapeurs d'eau à $t = 65^\circ\text{C}$.

b) avec l'air sortant :

$$q''_2 = 34,93 \cdot 1,0056 \cdot 65 = 2283,1645 \text{ Kj.}$$

c) pertes de chaleur:

Ces pertes sont estimées à 3% de l'apport total, soit:

$$q''_3 = 237931,83 \cdot 0,03 = 7137,9549 \text{ Kj.}$$

d) Dépense totale: (q'')

$$q'' = \sum_{i=1}^{i=3} q''_i = 26174,239 \text{ Kj}$$

-La température de la pulpe (dihydrate) dans le premier hydrateur est alors:

$$\frac{Q'' - q''}{M_P C_P}$$

où: M_P = quantité de pulpe dans l'appareil
 $P = 522,84 + 784,26 + 5,2 = 1312,3 \text{ Kg}$

$$\text{d'où la température} = \frac{237931,83 - 26174,239}{1312,3 \cdot 2,481} = \frac{211757,6}{3255,8163} = 65^\circ\text{C}$$

C-4) BILAN THERMIQUE DU DEXIEME HYDRATEUR

C-4-1) CHALEUR RECUE

a) chaleur de la pulpe arrivant du premier hydrateur:

$$Q'' - q'' = 211757,6 \text{ Kj}$$

b) chaleur de l'air fourni à l'appareil:

$$35,29 \cdot 1,0056 \cdot 25 = 887,19 \text{ Kj}$$

c) quantité de chaleur recue (totale)

$$211757,6 + 887,19 = 212644,79 \text{ Kj.}$$

C-4-2) CHALEUR DEPENSEE

a) avec l'eau évaporée :

$$5,2 \cdot 2511,9 = 13061,88 \text{ Kj.}$$

b) pertes de chaleur:

ces pertes sont estimées à 2% de la quantité totale recue.

$$212644,79 \cdot 2\% = 4252,8958 \text{ Kj}$$

c) avec l'air sortant de l'appareil:

$$35,29 \cdot 1,0056 \cdot 60 = 2129,2574 \text{ Kj}$$

d) quantité totale de chaleur dépensée

$$13061,88 + 4252,8958 + 2129,2574 = 19444,033 \text{ Kj}$$

-La température de la pulpe dans le deuxième hydrateur est alors:

$$\frac{212644,79 - 6 - 19444}{1312,3 \cdot 2,481} = 59,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

BILAN THERMIQUE DU PREMIER HYDRATEUR

ENTREE	Kj	SORTIE	Kj
chaleur de:		chaleur de :	
-Pulpe du premier filtre...	26967,883	-Eau évaporée.....	16753,12
Solution de lavages.....	39706,757	-Air sortant.....	2283,1645
H ₃ PO ₄ recyclée.....	32909,14	-Pertes.....	17137,9549
H ₂ SO ₄	160,965	-Pulpe Sortante.....	211757,6
Pulpe recyclée.....	116745,3		
Air.....	878,14		
dilution de H ₂ SO ₄	2919,857		
Dilution de H ₃ PO ₄ de 100% à 21,17%.....	119,31		
Dilution de H ₃ PO ₄ de 39,47% à 21,17%.....	13,63		
Hydratation de l'hémihydrate	16305,134		
Réaction (Phosphate-H ₂ SO ₄)	1205		
TOTAL	237931,83	TOTAL	237931,83

BILAN THERMIQUE DU DEUXIEME HYDRATEUR

ENTREE ENTREE		SORTIE	
chaleur de:	Kj	chaleur de:	Kj
Pulpe du premier hydrateur...	211757,6	Eau évaporée.....	13061,88
Air.....	887,19	Pertes.....	4252,8958
		Air.....	2129,2574
		Pulpe de l'appa- reil.....	193200,76
TOTAL	212644,79	TOTAL	212644,79

V CONSIDÉRATIONS D'ORDRE GÉNÉRAL

I- STOCKAGE

a) Généralités: L'acide à 85 % H_3PO_4 a une température de cristallisation trop élevée (fig. I) pour être transporté à longue distance ou dans les pays froids. Mais les impuretés de l'acide de voie humide font baisser la température de cristallisation en augmentant la viscosité.

Les impuretés favorisent le sous refroidissement, empêchant très nettement la cristallisation. Néanmoins dans les pays froids on limite la concentration à 52% P_2O_5 .

Les difficultés de transport sont liées aux viscosités élevées des acides à plus de 54% P_2O_5 qui ne peuvent plus être pompés qu'après avoir été réchauffés. Il y a aussi les problèmes de corrosion mais aux températures courantes l'acide H_3PO_4 est moins corrosif que les acides HCl ou HNO_3 , on pourrait utiliser l'inox 304 mais il faut craindre l'hydrogène et la présence d'un peu de chlorure et on préfère généralement utiliser: -- L'acier caoutchouté jusqu'à 50°C à condition d'utiliser plusieurs couches de caoutchouc.

-- L'acier revêtu de caoutchouc butyle jusqu'à 80°C.

-- L'acier inox 316L jusqu'à 100°C et sans chlorure (dans l'acide).

-- L'inox 317L qui est le meilleur mais il est très coûteux.

b) Problèmes de boue:

La boue s'accumule toujours au fond des bacs de stockage (ou de transport) .

On lave les wagons, les remorques de camion avec de l'eau

(ou de transport).

On lave les wagons, les remorques de camion avec de l'eau et élimine les produits qui peuvent stagner; on les collecte alors.

Mais il y a des solides qui sont pris en masse après un temps de stockage prolongé. On utilise de l'eau chaude sous pression ou de l'acide dilué. L'acide H_2SO_4 est efficace mais très dangereux.

Il y a des boues qui ne contiennent pas de P_2O_5 ou peu de P_2O_5 (silicates, sulfates.) et en général il faut les précipiter à la concentration dans l'acide chaud avant le stockage (ou le transport).

Il ya surtout des boues qui contiennent du P_2O_5 (phosphates de Fer, d'Al, de Mg de potassium...). Elles peuvent atteindre 2 à 6 % de la quantité d'acide stocké. C'est cette forme qui se trouve dans les précipités à longue distance ou après un stockage prolongé. Il est difficile de les éviter.

2- TRANSPORT

a) Transport à courte distance

A courte distance l'acide à 54 % P_2O_5 est transporté depuis longtemps dans des wagons caoutchoutés ou dans des wagons en inox qui sont plus chers mais demandent moins d'entretien.

Les camions ont été largement utilisés. On se sert encore de frêts et même pour l'acide de qualité alimentaire de bonbonnes de verre.

Les barges ont fait leur apparition. Malgré son coût très élevé l'acier inox 316L est très souvent préféré car il demande moins d'entretien.

b) Transport à longue distance.

Depuis 1970, il existe des ventes et un commerce international notables d'acide phosphorique. Des bateaux transporteurs d'acide ont vu le jour en quantité toujours croissante.

En 1974, c'est plus de 500.000 tonnes de P_2O_5 qui ont été transportées par bateau à travers le monde et ^{la} croissance de ce commerce est rapide.

En 1976, on a commencé à favoriser la production d'acide près des minerais puisque leur richesse a diminué.

De nombreux bateaux peuvent aujourd'hui transporter l'acide avec d'autres produits chimiques. Au total il y a une quinzaine de sociétés à travers le monde qui possèdent des bateaux transporteurs d'acide H_3PO_4 .

Des dépôts d'acide ont été constitués ou sont en cours de (ré)réalisation dans plus de 20 ports du monde soit pour charger soit pour décharger les bateaux d'acide.

Les grands groupes utilisateurs ou producteurs d'acide se sont installés des "terminaux" de plusieurs dizaines de milliers de tonnes, car ils pensent que l'acide H_3PO_4 va tendre à devenir un produit de grand commerce international.

3. FACTEURS ECONOMIQUES

Les éléments majeurs du coût de production d'acide de voie humide sont les prix du phosphate et de l'acide sulfurique. Dépendant de

la capacité de l'unité, ces matières représentent entre 60 et 80% des charges totales de production, par conséquent choisir le site le plus favorable et la capacité optimale est un acte de première importance. A moins que l'unité soit de petite taille ou que le prix de l'acide sulfurique soit assez bas et fourni d'une source assez proche de l'unité, il est de coutume d'installer l'atelier de l'acide sulfurique au voisinage de l'unité d'acide phosphorique (ou d'engrais).

L'expérience a montré que la taille minimum d'une unité peut être économiquement justifiée pour une production de l'ordre de 20 tonnes P_2O_5 /an qui dépend bien sûr du coût d'acquisition ainsi que d'autres facteurs.

4- CORROSION

Les solutions d'acide phosphorique ont une action corrosive sur la plupart des matériaux courants:

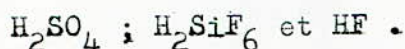
- _ L'aluminium, le Nickel, l'étain et le zinc sont fortement attaqués par l'acide de voie humide.
- _ Le chrome offre une résistance à l'acide pur mais supporte moins bien l'acide de voie humide.
- _ Le cuivre résiste à l'acide pur concentré, non aéré. Par contre, l'acide à 25% P_2O_5 aéré l'attaque fortement ainsi que l'acide de voie humide non aéré, attaque favorisée par l'agitation.
- _ Le Fer et les alliages fer-carbone se dissolvent rapidement dans

dans l'acide pur et l'acide brut (de voie humide) concentré.

— Très peu d'alliages non ferreux résistent à l'acide pur ou brut, tels les laitons, le bronze.

-- Parmi les alliages ferreux le durriron est très résistant à l'acide pur et moyennement résistant seulement à l'acide brut par suite de la présence de l'acide HF.

D'une manière générale les solutions d'acide phosphorique ont une action corrosive sur la plupart des matériaux courants et il n'existe pas encore de matériau métallique technique qui résiste à l'acide phosphorique à toutes les températures et toutes les concentrations. La vitesse de corrosion augmente avec la concentration, la température et la quantité des impuretés telles que :



C'est l'acier chrome-nickel à teneur de molybdène qui est relativement stable, mais aux températures dépassant 100°C l'acide à 30 / P_2O_5 produit déjà une certaine attaque. L'acier inox 316 L (I6àI8 / Cr; I0àI4 / Ni; 2à3 / Mo et 0,08 / maximum de carbone) est assez utilisé dans les mélangeurs et digesteurs, il est relativement satisfaisant, mais la vitesse de corrosion est accélérée par la présence de H_2SO_4 et HF et l'augmentation de la température à plus de 100°C .

On se sert souvent de caoutchoutage ou un revêtement en matière plastique, par exemple en opphol.

Les pierres réfractaires sont également utilisées pour l'acide phosphorique de voie humide, mais il y a extraction de SiO_2 et cela d'autant plus que la concentration et la température sont élevées. Les impuretés, telles que HF agissent dans le même sens.

Aux températures au-dessous de 50° C le chlorure de polyvinyle et les matières plastiques sont stables vis-à-vis de toutes les concentrations. On utilise pour la filtration des toiles en saran et en C.P.V. .

5. SECURITE DE TRAVAIL

Une installation d'acide phosphorique de voie humide n'est pas exposée aux risques d'incendies graves vu que les matières utilisées et les produits obtenus pendant les différentes phases de la production sont inflammables.

Les dangers dans une usine d'acide phosphorique proviennent spécialement de l'acide et des gaz de fluor. Ces derniers sont toxiques, il faut donc prévoir des systèmes de ventilation travaillant sous vide afin de dégazer tous les points d'où ils se dégagent ou peuvent circuler. IL faut par ailleurs équiper les ouvriers de masques spéciaux..Quant à l'acide il n'est pas toxique mais il faut sécuriser les au maximum de ces attaques corporelles probables. En outre, les ouvriers doivent porter des bottes, des gants et des tabliers, en caoutchouc. D'un autre côté des canaux d'évacuation rapide de l'acide doivent être disponibles en cas d'avarie.

CONCLUSION GENERALE

L'acide phosphorique, est, avec l'acide sulfurique, est aussi naturellement l'acide carbonique, l'un des trois grands animateurs vitaux.

Dans notre étude nous avons donné les principes des techniques utilisées pour sa préparation que nous avons comparées pour montrer l'importance de la voie humide qu'on s'est finalement proposé d'examiner en détail. Après un bref exposé sur les matières premières nous avons fait une étude générale des phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu lors de la fabrication d'acide par cette voie, et des influences des différents facteurs sur les principales phases du processus à savoir: attaque du minerai et cristallisation- filtration. Puis nous avons cité les principaux types de procédés utilisés dans le monde en donnant le principe de leur mode d'opération ainsi que leurs principales caractéristiques qui ont mis en relief les avantages des procédés à l'hémihydrate-dihydrate (acide directement concentré de 40% à 54% P_2O_5) et un taux de récupération pouvant atteindre 98. Nous avons ensuite, examiné ce type en décrivant de manière succincte les principaux et en donnant leurs principales caractéristiques qui nous ont amené à conclure que le procédé nouveau NISSAN avait un aspect économique particulier (une consommation en énergie électrique inférieure à 80K. Wh/tonne de P_2O_5) en plus des avantages communs avec les autres procédés. On s'est donc intéressé particulièrement à ce procédé qu'on a décrit plus en détail et donné son schéma.

Enfin, nous avons procédé à un calcul de bilans de matière et de chaleur. Les bilans de matière ont été effectués, d'abord sur 100Kg de minerai, puis les résultats ont été généralisés pour une unité produisant 165000 t. P_2O_5 /a. Cette capacité est celle qui a été adoptée par l'Algérie et dont l'acide sera destiné à la production de superphosphate triple. Quand on sait que ce

dernier utilise un acide à plus de 38% P_2O_5 et que la tendance est à la production d'engrais de plus en plus concentrés, alors la recherche et le choix d'un procédé donnant un acide de plus de 40% P_2O_5 tout en procurant le maximum d'avantages, trouvent leur intérêt.

REFERENCES CITEES

- (1) WAGGMAN W.H : Phosphoric acids, phosphates and phosphatic fertilizers (1952- 2nd éd. New-York)
- (2) SHREVE R.N : The chemical process industries(1956. 2nd éd.)
- (3) KIRK & OTHNER: Encyclopédia of chemical technology(volume I5)
- (4) ELVIER : New développements in phosphate fertilizer technology (1977-Scientific publishing corporation- Oxford-New-York)
- (5) BLUMRICH & KOENING : Chemical engineering progress. vol.n°1 Page158. année1978.
- (6) CARRE. P :Traité de chimie minérale industrielle (1953)
- (7) Chemical Abstract :December 1980, vol.93 ,n°22 article: n° 206936 q.
- (8) DUMON .R. ;/ ;Le phosphore et les composés phosphorés(1980-ED.MASSON)
- (9) DUMON .R :Chimie et industrie . vol.87 n°1 janvier 1962 page 5
- (10) DUMON .R :Chimie et industrie . vol.92 n°3 septembre1964 p.233
- (11) GRAIRE & KAIKINGER :Chimie et industrie . VOL.87 n°1 janvier 1962.P.113-114
- (12) DEPRADIEU :Chimie et industrie n°4 vol 93 ;avril 1965 . p.399 .
- (13) HEINS & KOSTING : Industrial engineering chemistry. T3 n° 2. 1931. PI40
- (14) INFORMATIONS CHIMIE : n°167 .Juin 1977- Spécial procédés .page 159-160.
- (15) INFORMATIONS CHIMIE : n° 183.novembre 1978 .page 127.
- (16) LEONARDI & MAGNIER: informations chimie n°206 octobre 1980.
- (17) MUKHLYONOV.I.P : Calculations of chemical technological processes (1979 ed.MIR . MOSCOU)
- (18) PASCAL. P :Nouveau traité de chimie minérale(TomeX .ed.MASSON.1956)
- (19) REITR & STOCKER:Chemical engineering progress.vol.70 n°1january 1974 p.5
- (20) SAUCHELLI.V. :Chemistry and technology of fertilizers(1963-Reinhold publishing corporation-NEW-YORK)
- (21) TECHNIQUES DE L'INGENIEUR; Généralités-TomeIV J.26070-3
- (22) WINNACKER : TECHNOLOGIE minérale .Tome 3- 2eme partie6ed. EYROLLES 1964
- (23) INFORMATIONS CHIMIE : n° 180/181 p.106 -

- (24) INFORMATIONS CHIMIE: n°221 -Mars 1981 -
- (25) " " : n°152 -Fevrier 1976-
- (26) ENCYCLOPEDIE FRANCAISE: Volume 5-Partie filtration-
- (27) DESSART & JODOGNE : CHIMIE minérale(éditions A.DE BOECK-BRUXELLES)
17^{ème} édition- 1975)
- (28) RICHARD.H : Chimie et industrie . volume 87 n°1 janvier 1962.p 139

