

## Section 1

### Physico-Chimie du Procédé

## Table des matières

<b>1. OPERATION GENERALE DU PROCEDE PAR VOIE HUMIDE</b>	<b>4</b>
1.1.Préparation et dosage des matières premières	4
1.2.Attaque du phosphate et séparation de l'acide produit	4
1.3.Concentration de l'acide phosphorique obtenu par filtration	5
<b>2. PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR ATTAQUE SULFURIQUE</b>	<b>7</b>
2.1.Réactions chimiques de la production d'acide phosphorique	7
2.1.1.Les réactions principales	7
2.1.2.Les réactions secondaires	8
2.1.3.Chimie de l'assainissement des gaz	11
2.2.Influence des impuretés contenues dans le phosphate	11
2.3Cristallisation du sulfate de calcium	14
2.3.1.Cristallisation du Gypse	15
2.3.2.Influence des conditions d'attaque	17
2.3.3.Sulfate soluble dans l'acide	18
2.3.4.Influences diverses sur la cristallisation	22
2.3.5.Dimensions et formes des cristaux	23
<b>3. LE PROCEDE PRAYON MARK IV</b>	<b>27</b>
3.1.Section Attaque.	28
3.2.Section Digestion.	29
3.3.Système de lavage des gaz.	30
3.4.Filtration.	30
<b>4. CARACTERISTIQUES DU PROCEDE MARK IV</b>	<b>31</b>
4.1.Origine des pertes en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31
4.1.1.Pertes en inattaqué	33
4.1.2.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> cocrystallisé	34
4.1.3.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble eau	36
<b>5. CONCEPTS PARTICULIERS</b>	<b>38</b>
5.1.Evaporateur à bas niveau	38
5.2.Cuve d'attaque multi-compartiments et agitateurs Prayon	38
5.3.Digestion	39
5.4.Filtre	40

---

<b>6. CONCENTRATION</b>	<b>42</b>
6.1.Introduction	42
6.2.Concentration - principe	42
6.3.Incrustations	43
6.4.Dégagement du fluor durant l'étape de concentration	45
<b>7. CLARIFICATION DE L'ACIDE</b>	<b>48</b>
7.1.Désursaturation et Clarification de l'acide faible	48
7.2.Clarification et décantation de l'acide concentré	48

## **1. OPERATION GENERALE DU PROCEDES PAR VOIE HUMIDE**

En pratique, la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide fait intervenir les opérations suivantes

1. Broyage du minerai et dosage des matières premières,
2. Attaque du phosphate et séparation de l'acide produit,
3. Concentration de l'acide.

### ***1.1. Préparation et dosage des matières premières***

Suivant l'origine du minerai, il y a lieu de lui faire subir ou non un broyage. Le minerai de Kola enrichi par flottation ne demande aucune préparation supplémentaire. Les phosphates d'Afrique du Nord, roches tendres et facilement attaquées, ne demandent qu'un broyage modéré. Les phosphates de Floride, étant plus durs exigent un broyage plus poussé d'où une plus forte consommation d'énergie.

Le dosage des matières premières consiste à contrôler simultanément le débit de phosphate sec et le débit d'acide sulfurique alimentant la cuve d'attaque. Le rapport des deux débits est ajusté périodiquement en fonction des analyses de contrôle.

A cet égard, les progrès de la technologie sont assez remarquables; le développement des moyens de mesure, d'une part, et des moyens de contrôle, d'autre part, permet d'ajuster très exactement les quantités de réactifs nécessaires.

### ***1.2. Attaque du phosphate et séparation de l'acide produit***

#### ***L'ATTaque DU PHOSPHATE***

Le minerai de phosphate est tout d'abord mélangé à la bouillie de gypse recyclée de la queue du réacteur à la tête du réacteur puis, à l'aide de dispositifs divers, on introduit l'acide sulfurique frais et de l'acide phosphorique de faible concentration provenant du procédé lui-même.

L'ensemble de la bouillie traverse une série de compartiments formant la cuve d'attaque. Une agitation appropriée permet l'homogénéisation de la bouillie et le maintien en suspension des cristaux formés.

Les réactions qui se produisent (dilution de l'acide sulfurique et attaque du minerai) sont largement exothermiques. Comme la température du milieu conditionne la forme cristalline du sulfate de chaux, on doit donc résoudre le problème délicat de l'élimination des calories. La nature même de la bouillie exclut la possibilité d'utiliser

un système par échange direct; aussi a-t-on recours à l'évaporation par mise sous vide d'une partie de la bouillie. Ce système permet, en recyclant en tête du réacteur la bouillie refroidie, de contrôler la température de l'ensemble du réacteur ainsi que la concentration des divers constituants de la bouillie réactionnelle.

Le rendement de l'installation dépend essentiellement de la solubilisation maximale du phosphate, ce qui revient à l'obtention d'un résidu de sulfate de chaux contenant un minimum de P2O5 total. Pour atteindre ce but, on cherche à obtenir des cristaux de forme aussi régulière que possible et de dimensions suffisantes. A cet effet le contrôle de la concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  permet d'éviter l'enrobage des grains de minerai. Le respect de conditions opératoires bien déterminées permet de limiter la formation de nouveaux germes tout en favorisant le grossissement des germes existants. Pour ce faire, il convient de contrôler non seulement la température mais également la concentration des cristaux dans la bouillie, ce qui s'obtient en réglant le débit d'acide phosphorique faible recyclé par rapport à la masse de solides formés.

A ces facteurs prépondérants viennent encore s'ajouter d'autres paramètres tels que la concentration de l'acide phosphorique, la qualité de l'agitation et la recirculation qui conditionnent non seulement le grossissement des cristaux mais aussi le taux de rétention du phosphate bicalcique à l'intérieur du réseau cristallin de gypse. Cette rétention appelée "syncristallisation" a une importance variable suivant les phosphates: plus importante pour les phosphates facilement attaquables (comme les phosphates Nord Africains), son influence sur le rendement d'attaque de tels phosphates peut être prépondérante.

#### *LA SEPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE*

La séparation de l'acide phosphorique et du sulfate de calcium résiduaire est effectuée à l'aide d'un filtre sous vide avec lavage systématique à contre-courant. Les filtres utilisés sont du type soit à bande, soit à godets. Le gypse, après avoir subi les différents lavages, est évacué par le transport hydraulique ou par bande transporteuse.

#### **1.3. Concentration de l'acide phosphorique obtenu par filtration**

L'acide phosphorique préparé par les procédés classiques titre de 28 à 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  lorsqu'il est récupéré à la sortie du filtre. Dans la majorité des usages ultérieurs, on utilise de l'acide à 38, 48 et 54 %. Il convient donc de concentrer cet acide.

Trois procédés sont employés

- l'évaporation directe par barbotage d'air chaud;
- le chauffage indirect de l'acide suivi d'évaporation sous vide;
- l'évaporation par combustion immergée.

Le deuxième procédé est le plus employé surtout lorsqu'un excédent de vapeur basse pression est disponible pour le chauffage de l'acide, vapeur provenant en particulier des ateliers de fabrication d'acide sulfurique presque toujours associés à ceux d'acide phosphorique.

## 2. PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR ATTAQUE SULFURIQUE

Le procédé de production de l'acide phosphorique par attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique est le plus ancien procédé de fabrication par voie humide.

### 2.1. Réactions chimiques de la production d'acide phosphorique

#### 2.1.1. Les réactions principales

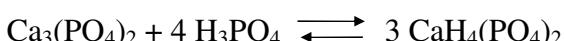
Les phosphates naturels sont formés principalement de carbonato-fluorapatite de formule générale  $[Ca_3(PO_4)_2] \cdot 3CaF_2 \cdot CaCO_3$ .

La réaction principale d'attaque par l'acide sulfurique est:



Lorsque le rapport  $H_3PO_4/H_2SO_4$  dans le milieu réactionnel est élevé, on considère que cette réaction globale s'effectue en deux étapes:

l'attaque du phosphate par  $H_3PO_4$ , pour former le phosphate monocalcique soluble :



la réaction entre le phosphate monocalcique et l'  $H_2SO_4$  pour former l'acide phosphorique et le gypse :

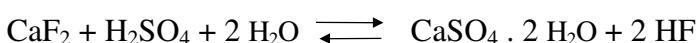


Dans le cas de phosphates riches en  $CaCO_3$ , il y a décomposition du carbonate avec formation de sulfate et d'anhydride carbonique :

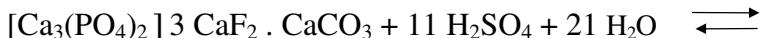


Le  $CO_2$  dégagé provoque la formation de mousses. Lorsqu'on attaque des roches contenant des matières organiques ces dernières contribuent à stabiliser les mousses.

Parallèlement il y a attaque du fluorure de calcium pour donner de l'acide fluorhydrique :



Donc il y a destruction du complexe fluophosphocarbonate suivant la réaction globale:



### 2.1.2. Les réactions secondaires

Des réactions secondaires d'une importance considérable se réalisent. Elles sont dues à la présence d'impuretés dans le phosphate.

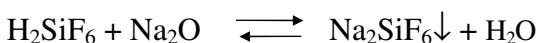
Tous les phosphates contiennent un peu de silice. Il y a donc action de l'acide fluorhydrique sur la silice soluble ou réactive donnant soit du tétrafluorure de silicium, soit de l'acide fluosilicique.

La silice réagit avec HF. La proportion de HF participant à cette réaction dépend de la teneur en silice du phosphate



La répartition du fluor dans l'acide phosphorique produit et dans le gâteau de gypse dépend des rapports  $SiO_2/F$  et  $Na_2O/F$  dans le phosphate.

Le  $Na_2O$  ou le  $K_2O$  réagissent avec le  $H_2SiF_6$



Ces précipités se déposent dans les appareils sous forme d'écailles dures. En cas de défaut de  $Na_2O$  ou de  $K_2O$  dans le phosphate, l'excès de  $H_2SiF_6$  formé se décompose



Dans la production d'acide phosphorique faible,  $SiF_4$  a une tension de vapeur plus élevée que HF. C'est pourquoi il se dégage plus facilement. Par conséquent, lors de l'absorption des gaz dans l'eau se forment un précipité de silice et une solution de  $H_2SiF_6$ :



A titre indicatif, les figures 1 et 2 reproduisent les courbes de solubilité dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique de ces fluosilicates en fonction de la température.

D'autre part, la majeure partie des oxydes métalliques restants,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  passent en solution et dégradent partiellement l'acide phosphorique en fixant des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Souvent les cations  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc. se trouvent en solution sursaturée dans l'acide produit et donnent lieu à la précipitation de différents composés normalement insolubles dans ce milieu. Ce phénomène est appelé post-précipitation. Si la nature des ions présents dans ces précipités est bien établie, il n'en est pas de même de la nature des composés que forment entre eux ces ions. Le nombre d'études publiées à ce sujet montre assez l'incapacité actuelle dans laquelle se trouvent les chercheurs du monde entier de résoudre définitivement le problème.

Il est généralement admis que les précipités rencontrés se composent en majeure partie de :

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$   
 $\text{Ca SO}_4$  (sous forme anhydre, hémi ou di-hydratée)  
 $\text{K}_2\text{SiF}_6$   
 $\text{CaF}_2$

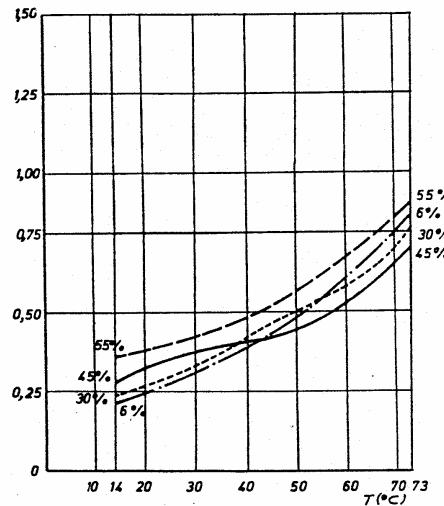
la chukhrovite  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{SiF}_6 \cdot \text{AlF}_6 \cdot \text{OH} \cdot 12\text{HO}$  que l'on distingue du  $\text{CaF}_2$  par le spectre des rayons X.

Les deux premiers précipités peuvent être éliminés en grande partie dans un décanteur où l'acide est à la concentration de 42%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (donnant le minimum de solubilisation).

Si l'acide est riche en Mg, Al, et F, il y a précipitation d'un mélange de  $(\text{Fe}, \text{Al})_3 \text{K H}_{14} (\text{PO}_4)_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Na Mg Al}_5 \text{F}_{12}(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (ralstonite) dans lequel les teneurs en Na, Mg, Al et OH peuvent varier sans altérer sensiblement la forme du cristal.

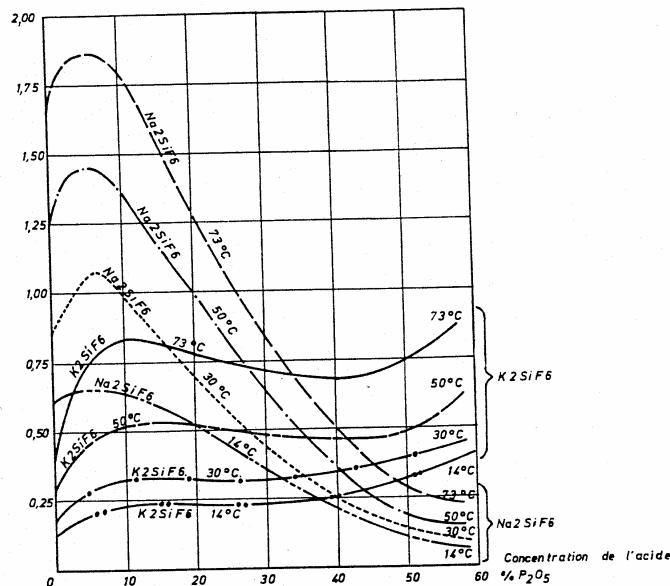
Dans certaines conditions, les sels suivants peuvent également apparaître :

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  si l'acide est anormalement haut en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
 $\text{Fe H}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans l'acide à 40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 %  $\text{CaO}$   
 $\text{Al} (\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  dans un acide à 58%  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 $\text{Fe} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$  dans un acide à 50%  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 4,5%  $\text{FeO}$ ; ce sel peut s'oxyder en présence de K et donner  $\text{Fe}_3 \text{K H}_{14} (\text{SO}_4)_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$



**FIGURE 1**

Solubilité de K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (%) dans l'acide phosphorique en fonction de la température



**FIGURE 2**

Solubilité des fluosilicates (%) de sodium et de potassium dans l'acide phosphorique

### **2.1.3. Chimie de l'assainissement des gaz**

Comme le montre les réactions primaires et secondaires, lors de la réaction il se forme un certain nombre de composés volatils. Il s'agit essentiellement de SiF<sub>4</sub>, HF, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Ceux-ci sont entraînés vers le laveur de gaz pour être solubilisés ou condensés dans de l'eau.

La vapeur d'eau est condensée. Le CO<sub>2</sub> très peu soluble dans l'eau passe directement vers la cheminée.

Le SiF<sub>4</sub> et le HF se solubilisent dans l'eau et sont ainsi enlevés des gaz. Cette solubilisation est d'autant meilleure que l'eau de lavage contient peu de fluor. En effet, la tension de vapeur du fluor augmente très vite avec la teneur en fluor du liquide. En d'autre terme le rendement d'absorption est d'autant plus mauvais que la teneur en acide fluosilicique de la solution est élevée.

Les réactions de solubilisation sont les suivantes:



### **2.2. Influence des impuretés contenues dans le phosphate**

Comme on peut le voir à la lecture des paragraphes ci-dessus, de nombreux composés interviennent lors de la fabrication d'acide phosphorique. Les paragraphes ci-dessous reprennent les principaux d'entre eux ainsi que leurs effets principaux sur le procédé.

Rapport CaO/ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

S'il est < 1.33 c'est excellent car la consommation d'acide sulfurique sera minimale.

S'il est > 1.7 - 1.8 la consommation d'acide sulfurique est importante.

Carbonate

il augmente la consommation d'acide sulfurique (formation de CO<sub>2</sub>), améliore la réactivité (décomposition plus rapide des grains de phosphate).

Si il est en présence de matières organiques, on a des risques de se retrouver en présence de mousse (et d'odeurs).

*Remarque :* si les matières organiques sont calcinées, le Ca se retrouve sous forme de chaux vive (incrustations lors de la réhydratation de la chaux libre dans le phosphate).

Si la teneur en CO<sub>2</sub> est < 4%, la teneur est basse

Si elle est > 6 - 7 %, la teneur est haute.

**Fluor:**

Le ratio F / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est assez constant dans le phosphate (généralement fluoroappatite)

Amène des problèmes de corrosion (si on a un déficit de silice réactive)

Amène des problèmes de pollution atmosphérique.

**Silice:**

Si elle est réactive, elle se lie avec le fluor pour former du H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. C'est positif car cela diminue l'effet corrosif du fluor.

En général on considère le rapport molaire SiO<sub>2</sub> réactive + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réactive)/6F. Si le rapport est inférieur à 1 on risque de former du HF. Un excès de SiO<sub>2</sub> soluble peut avoir un effet négatif sur la filtration par formation de gel de silice.

Sous forme de quartz, elle diminue la filtrabilité du gypse

En grande quantité, la silice non soluble (tel le quartz) érode fortement les appareils (broyeurs, agitateurs attaque, pompes à bouillie...).

**Fe:**

Forme des composés insolubles contenant du K, PO<sub>4</sub>. Ces composés se forment lors de la concentration.

**Al:**

A un effet positif car se lie avec le F (formation de AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>). On trouve généralement de 0.1 (limite basse) à 1 % (limite haute) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le phosphate. On en ajoute parfois pour améliorer la cristallisation: valeur minimum environ 0,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'acide faible produit..

**Fe + Al:**

Ces composés peuvent former des précipités complexes à la concentration qui sont responsables de pertes importantes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Mg:**

A un effet défavorable sur la viscosité. Peut aussi se lier avec le fluor (effet favorable sur la corrosion)

**Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O:**

Les teneurs supérieures à 0.2% sont considérées comme élevées. Ces éléments forment des sels de silice responsables de nombreuses incrustations (fluosilicates principalement).

**Cl:**

Si la teneur est supérieur à 300 ppm on risque de rencontrer des problèmes de corrosion importants.

F + Fe + Al + Si + certaines matières organiques

Ont un effet positif sur la cristalisation du gypse. Certaines combinaisons de ces éléments permettent l'obtention de cristaux ayant des rapports longueur / largeur proches de 1.

### **2.3. *Cristallisation du sulfate de calcium***

Les réactions que nous avons décrites ci-dessus font apparaître l'état d'hydratation du sulfate de calcium.

En effet, la plupart des procédés précipitent ce sulfate sous forme de sulfate de calcium lié à deux molécules d'eau (gypse -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Il faut ensuite séparer les cristaux de gypse de l'acide phosphorique.

Les conditions opératoires de la formation de gypse sont telles que l'acide obtenu par ces procédés titre de 28 à 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et contient des impuretés diverses (reflet du phosphate traité). D'autres procédés permettent d'obtenir de l'acide phosphorique à plus haut titre en opérant dans des conditions où le sulfate de calcium est précipité soit sous forme d'anhydrite  $\text{CaSO}_4$ , soit sous forme d'hémihydrate  $\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Nous nous intéresserons dans la suite du texte essentiellement au procédé dihydrate (formation de gypse)

La cristallisation ou précipitation est induite par la supersaturation d'une solution. Cette supersaturation a lieu lorsque l'on ajoute des ions  $\text{Ca}^{++}$  ou  $\text{SO}_4^{--}$  à une solution saturée en ces composés.

Lorsque l'on ajoute du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à une bouillie d'attaque contenant du  $\text{CaO}$ , la concentration en  $\text{SO}_4^{--}$  augmente puis diminue rapidement suite à la précipitation de sulfate de calcium. La teneur en  $\text{SO}_4$  et  $\text{CaO}$  diminue proportionnellement.

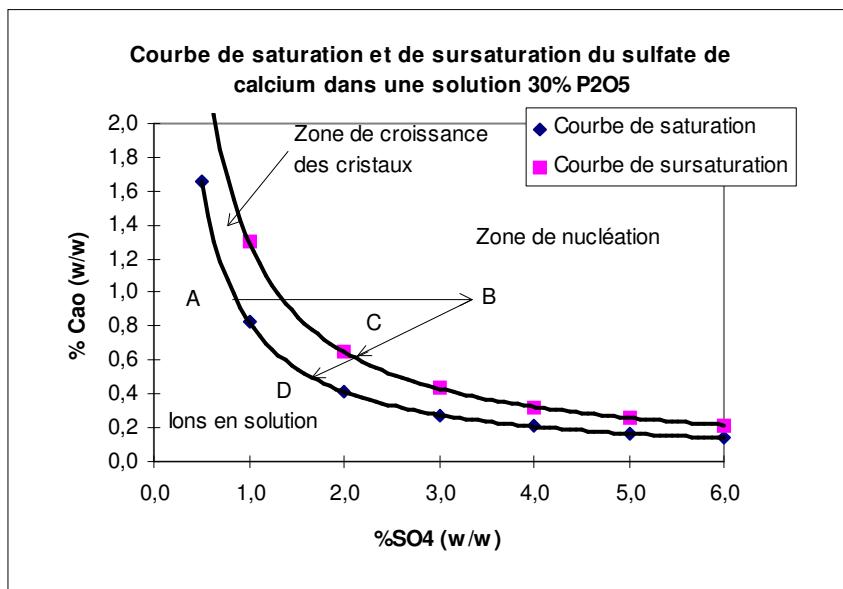
En cas de supersaturation importante la formation de sulfate de calcium se fait spontanément et non sur les cristaux existant en solution. Il y a nucléation.

La figure 3 ci dessous illustre le phénomène. Elle présente les courbes typiques de solubilité et de sursaturation du sulfate de calcium.

Le point A représente le point de départ. Les ions  $\text{SO}_4^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$  sont à l'équilibre. A cette solution on ajoute de l'acide sulfurique. La teneur en  $\text{SO}_4$  va augmenter (point B) puis, diminuer rapidement (Passage de B à C).

La sursaturation étant importante il y a nucléation. Lors du passage de C à D les teneurs en ions continuent de diminuer mais il n'y a plus formation de nuclei. Il y a croissance des cristaux existant. Le point D représente le nouvel équilibre.

Figure 3:



### 2.3.1. Cristallisation du Gypse

Suivant différents facteurs (teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>4</sub> et température de la bouillie d'attaque) le type de cristal formé par le sulfate de calcium varie. Dans les conditions d'attaque normale d'un procédé dihydrate, il est sous forme de CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (gypse).

La forme des cristaux de gypse varie suivant le type de phosphate ainsi que les impuretés qu'il contient.

Les figures suivantes reprennent une illustration des différents types rencontrés.

Figure 4: Forme typique d'un cristal de gypse.

Figure 5: illustre la croissance des cristaux. Elle se fait par couche successive dans les trois directions de l'espace mais suivant des vitesses différentes. La vitesse de croissance est plus élevée suivant l'axe des X puis des Y et enfin des Z.

Figure 6 montre l'influence des impuretés.

En A le cristal de gypse provient d'un phosphate contenant peu d'impuretés (ex Kola ou Khouribga calciné) le rapport longueur sur largeur est important et peut aller jusque 15.

En B: La présence d'impuretés freine le développement du cristal de gypse suivant l'axe des X. Le ratio L/l est beaucoup plus petit. Les impuretés principales ayant la propriété de modifier la forme du cristal sont: F, Al, Fe, Si, certaines matières organiques.

Figure 7: les cristaux individuels ont parfois tendance à se rassembler pour former des cristaux jumeaux ou en épis ou macles.

Figure 4

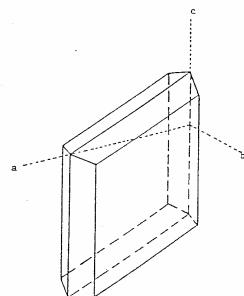


Figure 5

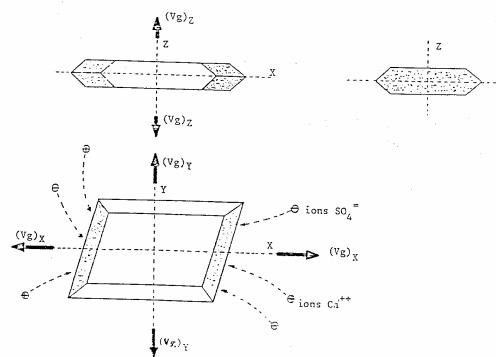


Figure 6 A

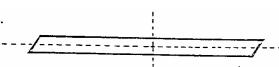


Figure 6 B

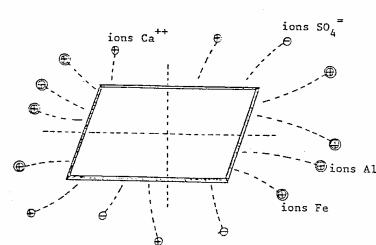
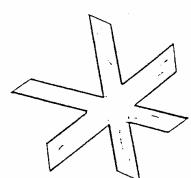
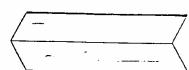


Figure 7



### 2.3.2. Influence des conditions d'attaque

La quantité de gypse produite par kg de phosphate mis en oeuvre dépend tout d'abord des conditions d'attaque. Elle est déterminée par le coefficient de conversion

$$X = \frac{\text{masse de gypse séché à } 250^{\circ}\text{C}}{\text{masse de phosphate correspondant}}$$

soit encore

$$X = \frac{\% \text{ CaO dans phosphate sec} - \% \text{ CaO dans l'acide produit} \times Z}{\% \text{ CaO dans gypse séché à } 250^{\circ}\text{C}}$$

avec

$$Z = \frac{\% \text{ P2O5 dans phosphate sec}}{\% \text{ P2O5 dans acide produit}}$$

Les meilleures conditions d'attaque imposent la formation de cristaux larges. Elles sont aussi celles du meilleur lavage du gâteau de gypse. En effet, le lavage se fait par dilution de l'acide phosphorique qui accompagne le gâteau avec de l'eau et l'efficacité de la dilution est d'autant meilleure que la cristallisation est bonne.

Pour bien choisir les conditions d'attaque, on notera que :

- le gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , de masse spécifique  $2,32 \text{ kg/dm}^3$  cristallise dans le système prismatique monoclinique, des doubles soudures entre cristaux étant caractéristiques,
- le sulfate de calcium hémihydraté,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , cristallise dans le système hexagonal sous deux variantes de masses spécifiques respectives égales à  $2,67$  et  $2,73 \text{ kg/dm}^3$  (type  $\alpha$  en milieu aqueux et  $\beta$  en milieu sec),
- le sulfate de calcium anhydre ou anhydrite,  $\text{CaSO}_4$ , cristallise dans le système rhomboédrique sous une forme soluble  $\text{CaSO}_4 \text{ III}$  de masse spécifique  $2,32 \text{ kg/dm}^3$  et sous une forme insoluble  $\text{CaSO}_4 \text{ II}$  ou  $\text{I}$  de masse spécifique  $2,99 \text{ kg/dm}^3$ .

### **2.3.3. Sulfate soluble dans l'acide**

La présence du sulfate de calcium dans l'acide constitue une impureté et est sous la dépendance étroite de sa solubilité dans l'acide phosphorique. Les diagrammes des figures 8 à 11 montrent l'influence sur cette solubilité de trois facteurs principaux, à savoir: la température, la concentration de l'acide rapporté en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et la teneur en excès des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ces courbes démontrent l'intérêt d'obtenir la solution d'acide phosphorique la plus concentrée possible.

La solubilité du sulfate de calcium dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique a été étudiée par de nombreux auteurs, notamment par Lehrecke, Weber, Saint-Fourche et Belopolsky.

A la température de 80°C et pour des concentrations variant de 0 à 60 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la seule phase stable à l'équilibre est le sulfate anhydre CaSO<sub>4</sub> qui se montre donc le moins soluble.

Pour des concentrations comprises entre 0 et 33 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le gypse CaSO<sub>4</sub> . 2 H<sub>2</sub>O est moins soluble que CaSO<sub>4</sub> 1/2 H<sub>2</sub>O , donc plus stable que l'hémihydrate; lorsque la concentration dépasse 33 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, c'est l'inverse qui se produit.

A 60 °C, les stabilités restent les mêmes mais le point d'égale solubilité de CaSO<sub>4</sub> . 2 H<sub>2</sub>O et CaSO<sub>4</sub> . 1/2 H<sub>2</sub>O correspond à 40,9 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A 25°C et au-dessous de 33 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le moins soluble est le CaSO<sub>4</sub> . 2 H<sub>2</sub>O ; au-dessus de 33 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le moins soluble est alors l'anhydrite.

La solubilité du cristal hydraté augmente avec la température (de 25 à 90°C).

A 80 °C et avec 18 à 25 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la solubilité du gypse est 1,40 % CaSO<sub>4</sub>

A 25 °C, cette solubilité tombe à 0,7 %.

L'anhydrite à 80 °C et avec 14 à 18 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a une solubilité de 1,1 % CaSO<sub>4</sub> et à 25 °C de 0,8 % CaSO<sub>4</sub>

NOTE: les valeurs citées ci-dessus varient avec la teneur en SO<sub>4</sub> de l'acide.

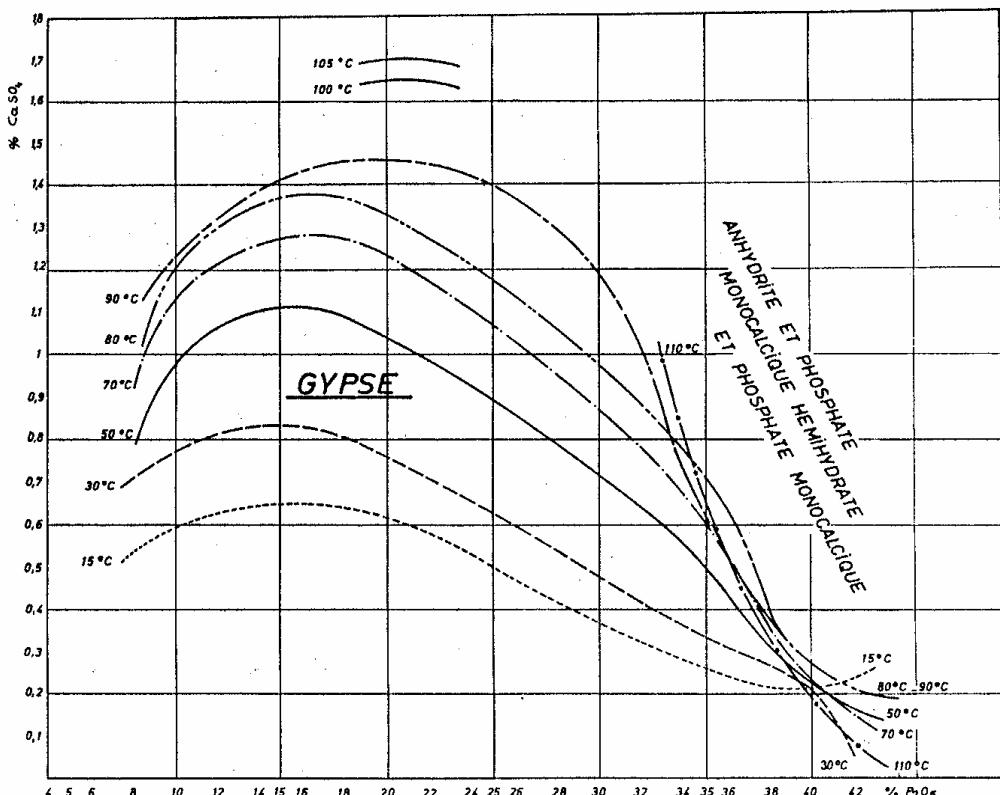


FIGURE 8 - Solubilité du gypse dans l'acide phosphorique pur en fonction de la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et de la température

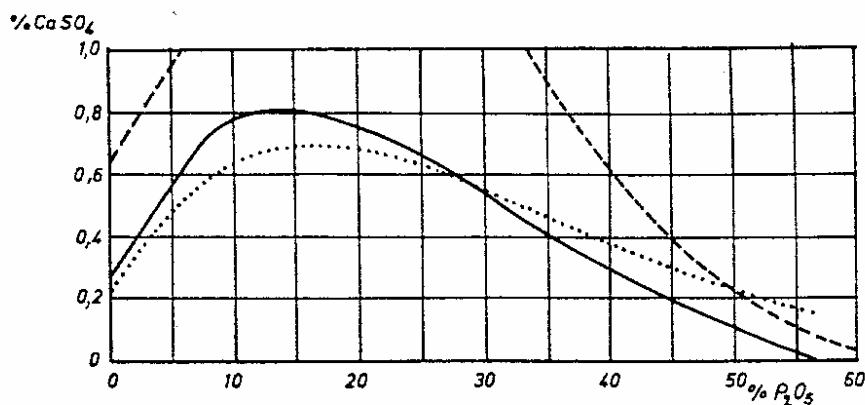


FIGURE 9

Solubilité du gypse dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique à 25 °C sous forme de:

- $\text{CaSO}_4$
- - -  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (α)
- .....  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Par conséquent, lors de l'attaque et de la filtration, le refroidissement des solutions doit être évité afin d'empêcher la cristallisation dans les appareils.

Ces divers résultats relatifs à l'état de cristallisation du sulfate de calcium en fonction de la température et de la concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont repris graphiquement aux figures 12 et 13.

Le diagramme de la figure 12 montre que pour obtenir du gypse dans les conditions industrielles de production, il y a lieu de maintenir des températures voisines de 75 °C et des concentrations de 28 à 30 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La qualité du phosphate traité (origine, impuretés) détermine les valeurs optimales. Comme la réaction est exothermique, il est nécessaire de refroidir le milieu réactionnel.

On remarquera sur ce même diagramme que le gypse est formé sous la courbe A tandis que l'hémihydrate instable, apparaît entre les courbes A et B. Immédiatement au-dessus de la courbe B l'hémihydrate stable est produit. Quant à la courbe correspondant au CaSO<sub>4</sub> stable, elle n'a pas été déterminée avec précision mais peut être tracée parallèlement à la courbe B environ 15 à 20 °C plus haut.

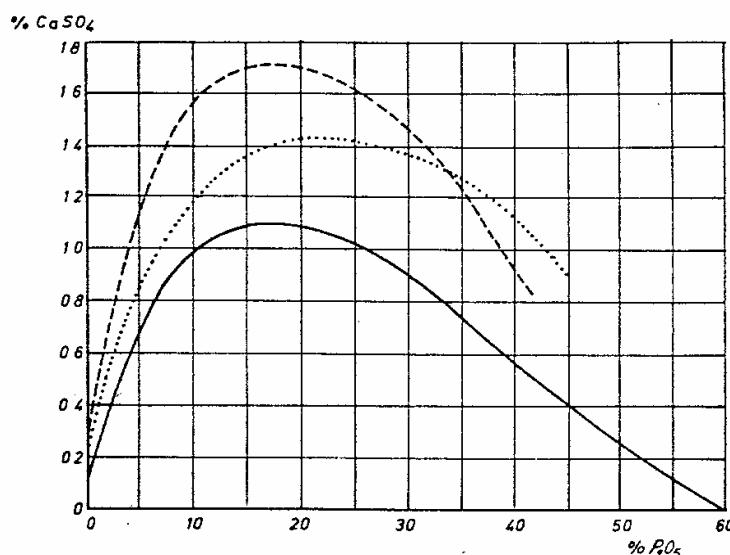


FIGURE 10

Solubilité du gypse dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique à 80 °C sous forme de:

- CaSO<sub>4</sub>
- - - - CaSO<sub>4</sub> ·  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (α)
- · · · CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

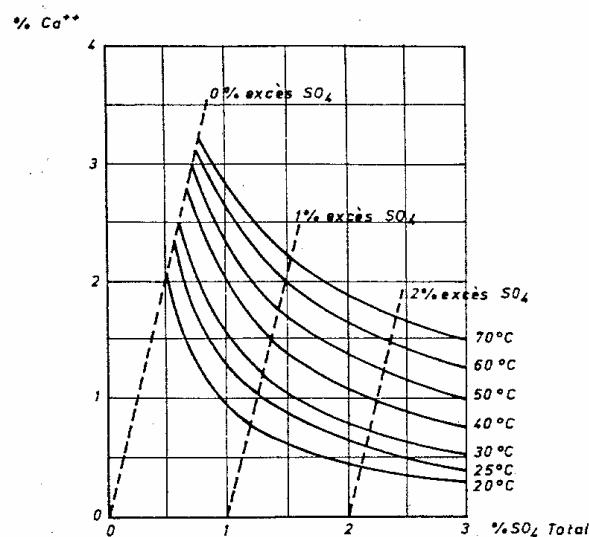


FIGURE 11

Solubilité du gypse dans l'acide phosphorique à 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  avec 0 à 3 % d'excès de  $\text{SO}_4$  à des températures de 20°C à 70 °C

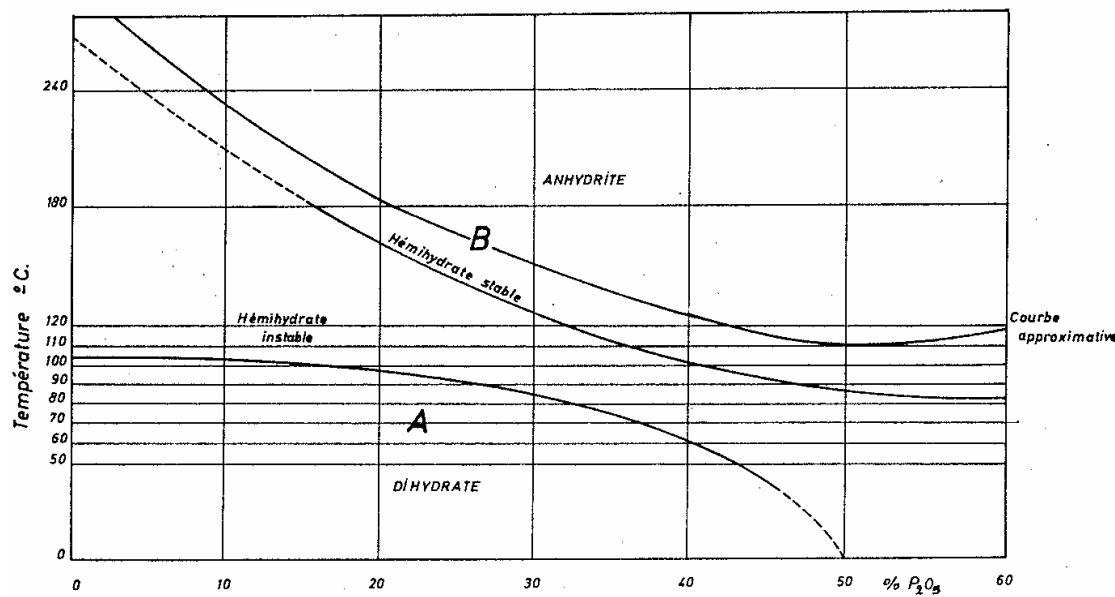


FIGURE 12    Cristallisation du sulfate de calcium en fonction de la température et de la concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$

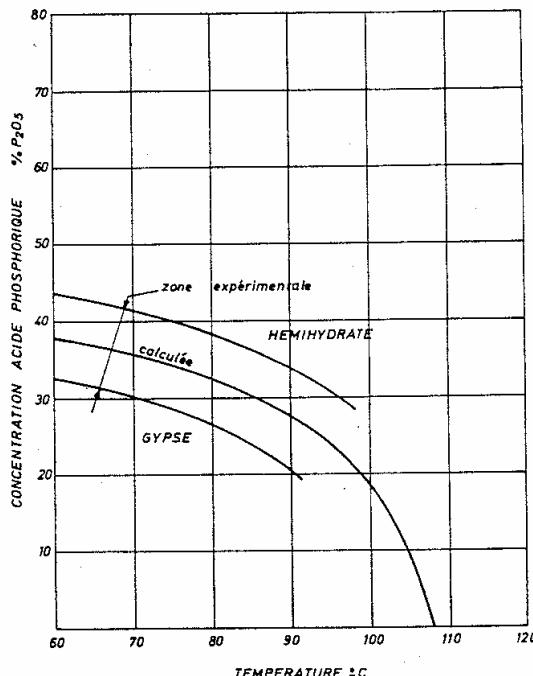


FIGURE 13

Cristallisation du sulfate de calcium en fonction de la température et de la concentration en  $P_2O_5$

#### 2.3.4. Influences diverses sur la cristallisation

L'hémihydrate étant instable poursuit son évolution vers l'anhydrite: forme plus stable encore que le gypse. Il faut éviter de laisser dériver les paramètres (température, teneur en  $SO_4$  en  $P_2O_5$ ) et subir la présence d'hémihydrate dans le gypse: la dégradation des cristaux et de la filtration est importante ainsi que la formation d'incrustations dans les équipements.

L'hémihydrate peut se retransformer rapidement en gypse près de la zone de transition. La vitesse de transformation s'accroît avec la diminution de température et des concentrations ( $SO_4$  et  $P_2O_5$ ) et peut être accélérée par la présence de cristaux de gypse dans la pulpe.

L'adjonction de certains éléments dans la solution d'acide phosphorique peut aussi accélérer ou ralentir la transformation de formes métastables en formes stables.

A température constante, l'acide sulfurique accélère la transition du gypse vers l'hémihydrate et du gypse ou de l'hémihydrate vers l'anhydrite. Le diagramme présenté à la figure 14 indique quantitativement le déplacement des zones de cristallisation en fonction de la concentration en acide sulfurique.

Les ions  $Si^{4+}$ ,  $Al^{+++}$   $Fe^{+++}$  et  $Mg^{++}$  ralentissent la transition.

### **2.3.5. Dimensions et formes des cristaux**

La forme cristalline du gypse est caractéristique du phosphate de départ: origine, impuretés. Ainsi, la figure 15 donne un exemple de la répartition granulométrique d'un gypse obtenu industriellement; la figure 16 reproduit des micrographies de cristaux de gypse, d'hémihydrate et d'anhydrite obtenue respectivement au départ de phosphates de Kola et de Gafsa.

Le Kola donne des cristaux allongés où le rapport longueur/largeur vaut environ 8-4. Les dimensions type sont  $160 \mu \text{ x } 30 \mu$ . Toutefois, on en rencontre de plus gros avec toujours un faible pourcentage de petits grains qui ralentissent la filtration de la bouillie d'attaque.

Le K09 donne des cristaux d'allongement intermédiaire: longueur/ largeur 2-3; taille moyenne  $150 \times 60 \mu$ . Les plus petits ne gênent guère la filtration, vu leur forme trapue.

Le Floride donne des cristaux trapus: longueur/largeur = 1; ils sont constitués de fragments agglomérés, soudés en un cristal de forme régulière, de très bonne filtrabilité.

Ainsi les dimensions des cristaux obtenus dans les conditions industrielles dépendent de très nombreux facteurs et, entre autres, du degré de sursaturation de la solution.

Les cristaux grands et homogènes au point de vue dimensions se forment à faible sursaturation. La constance du régime de température est favorable à la formation de grands cristaux homogènes car elle stabilise les conditions de cristallisation. Les cristaux plus grands se forment lorsque la solution contient un excès optimal d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Si la solution contient un grand excès d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  (ou manque de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) les cristaux en forme d'aiguille ont tendance à se former.

Expérimentalement, il est établi que la structure optimale des cristaux est obtenue en solution à faible concentration et avec un léger excès d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Mais pour définir le temps de réaction et, par suite, le volume des cuves d'attaque, il faut aussi tenir compte des facteurs suivants :

- vitesse de dissolution des grains de différentes tailles du minéral;
- vitesse de cristallisation du gypse pendant le stade initial et temps nécessaire pour réduire la sursaturation.

Plus le temps d'attaque est prolongé, moindre est la sursaturation puisque le minerai et l'acide sulfurique entrent en solution dans un plus grand volume de produits de réaction ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Dans les conditions de production, on ne parvient jamais à faire disparaître totalement la sursaturation. La courbe cinétique de cristallisation en phase initiale descend rapidement et par après atteint graduellement et asymptotiquement la ligne de solution saturée. Le temps de contact dans les réacteurs dure ordinairement plusieurs heures. Ce temps est nécessaire aussi bien pour assurer une dissolution suffisante et pratiquement complète du phosphate que pour effectuer la précipitation maximale du sulfate de calcium, la solution restant saturée en ce dernier composé du fait de son produit de solubilité du gypse.

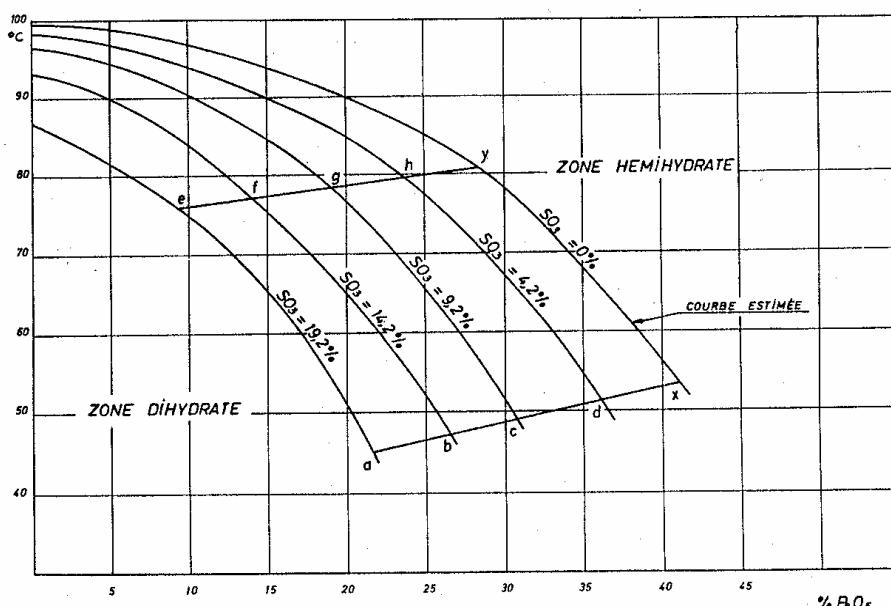


FIGURE 14 - Cristallisation du sulfate de calcium en milieu sulfophosphorique en fonction de la température et de la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  selon IKENO KAJI, TSUDA

# PRAYON TECHNOLOGIES S.A.

Affaire n° : 2806  
Contrat n° : 00050-0805/7

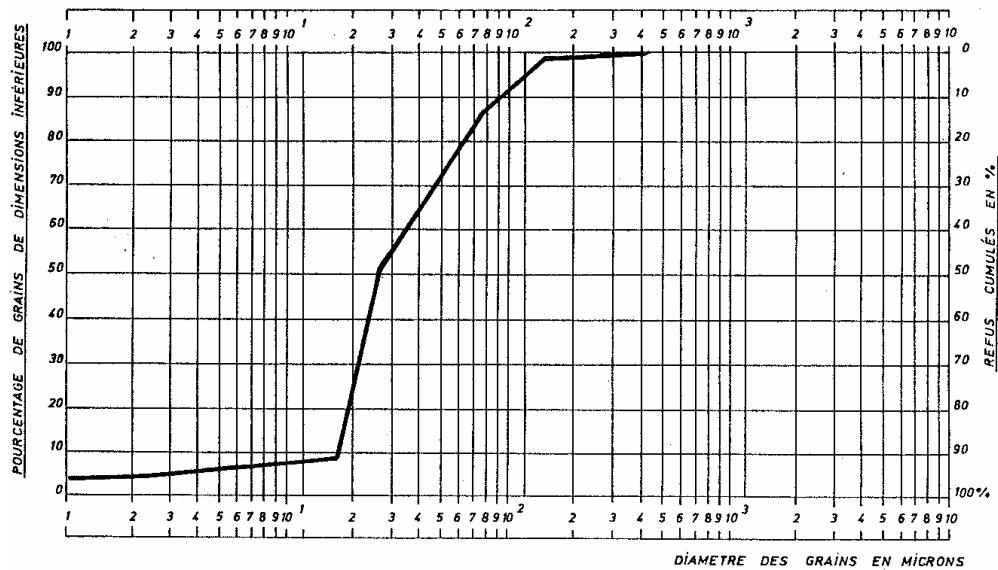
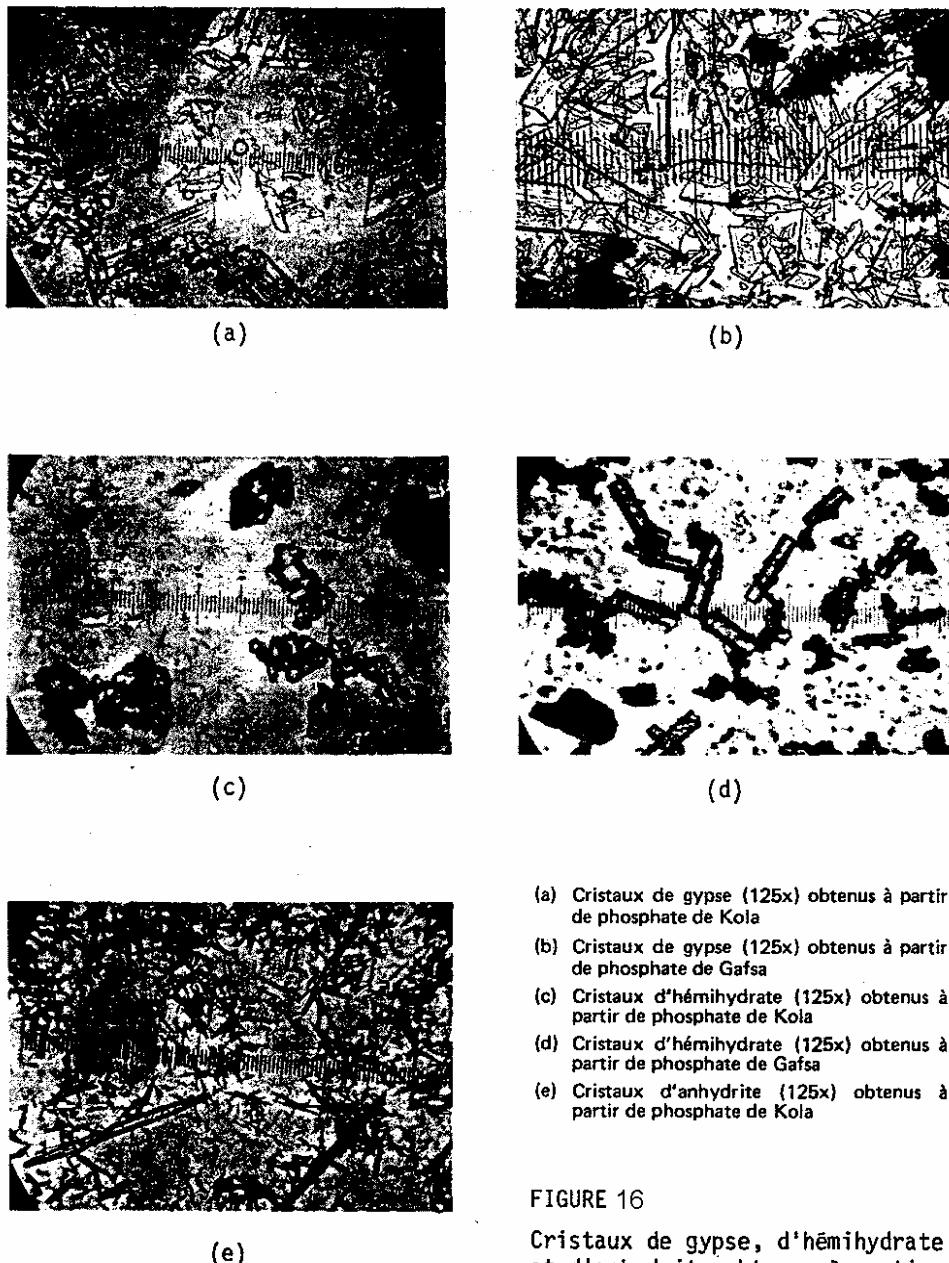


FIGURE 15 - Courbe de distribution granulométrique de gypse obtenu industriellement



- (a) Cristaux de gypse (125x) obtenus à partir de phosphate de Kola
- (b) Cristaux de gypse (125x) obtenus à partir de phosphate de Gafsa
- (c) Cristaux d'hémihydrate (125x) obtenus à partir de phosphate de Kola
- (d) Cristaux d'hémihydrate (125x) obtenus à partir de phosphate de Gafsa
- (e) Cristaux d'anhydrite (125x) obtenus à partir de phosphate de Kola

**FIGURE 16**

Cristaux de gypse, d'hémihydrate et d'anhydrite obtenus à partir de phosphates différents

### 3. LE PROCEDE PRAYON MARK IV

La figure 1 ci-dessous reprend un schéma simplifié du procédé MARK IV.

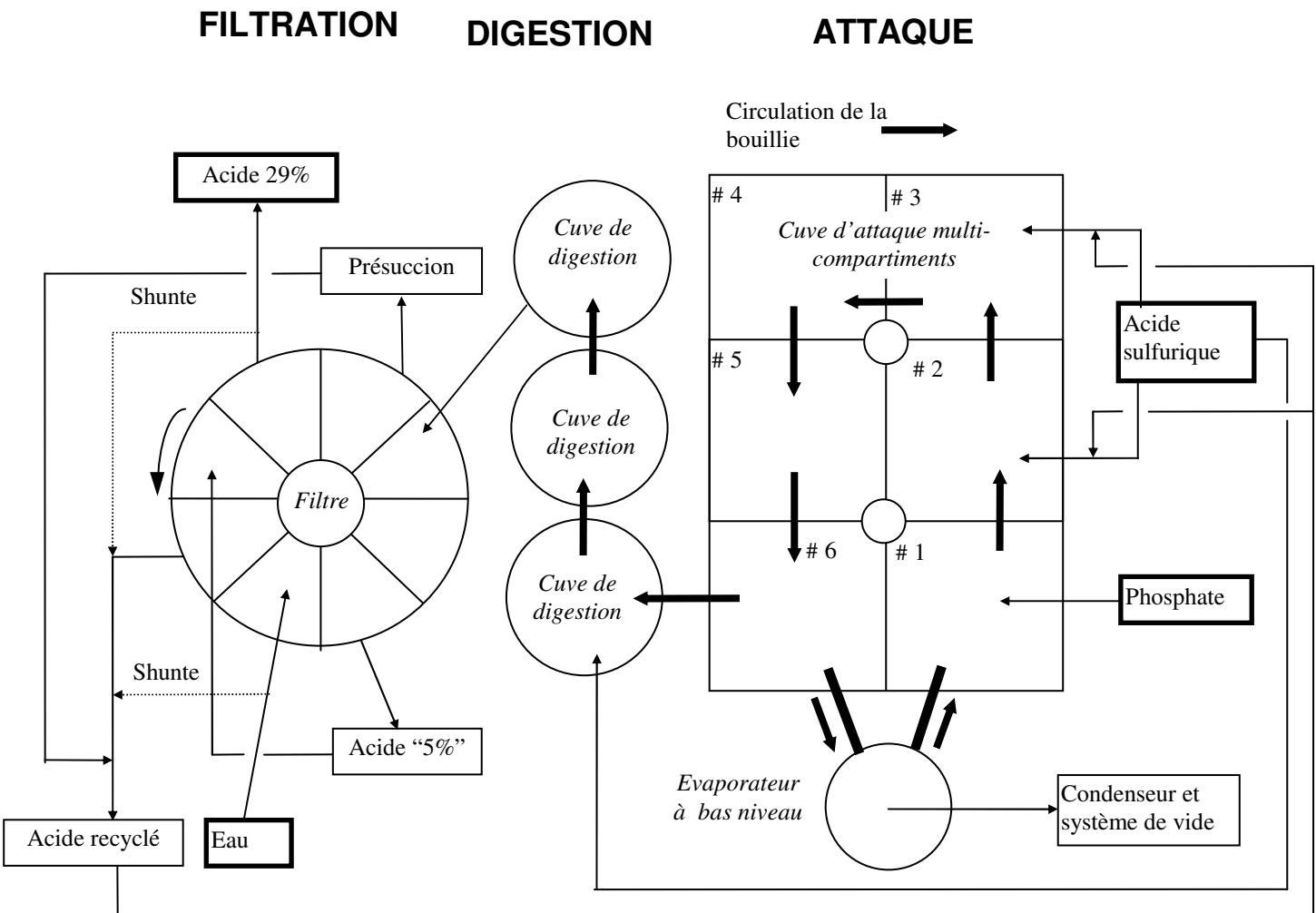


Figure 1: schéma simplifié de l'attaque-filtration

### **3.1. Section Attaque.**

La cuve d'attaque est formée d'une cuve à plusieurs compartiments. Chaque compartiment est équipé d'un agitateur à trois rangs de pales de modèle PRAYON. Il permet une bonne homogénéisation de la bouillie d'attaque et possède des pales radiales à la surface de la bouillie permettant de casser et abattre les mousses qui se forment lors de la réaction.

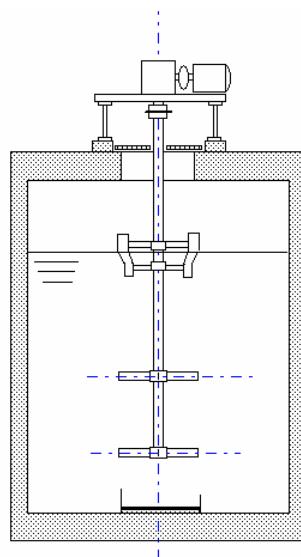


Figure 2: agitateur Prayon pour les cuves d'attaque. Il permet une bonne homogénéisation de la bouillie d'attaque et possède des pales radiales à la surface de la bouillie permettant d'abattre les mousses qui se forment lors de la réaction.

Les cloisons entre compartiments de la cuve d'attaque sont munies de grandes ouvertures permettant à la bouillie de circuler d'un compartiment à l'autre avec un minimum de pertes de charge. Elles permettent aussi aux mousses de se répandre sur toute la surface de la cuve d'attaque.

Les gaz de réaction sont collectés par deux ouvertures sur le ciel de la cuve pour être envoyés vers le système de lavage des gaz. Celui-ci maintient une légère dépression dans la cuve de manière à éviter l'échappement à l'atmosphère des gaz de réaction.

La pulpe de phosphate est introduite dans les compartiments 2 et/ou 3 de la cuve d'attaque. L'acide sulfurique concentré mélangé à l'acide retour est ajouté dans les compartiments 1 et 2 de la cuve d'attaque.

Les réactions chimiques se produisant dans la cuve d'attaque ainsi que la dilution de l'acide sulfurique étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir la bouillie à une température de l'ordre de 72 -74 °C. Ce refroidissement est réalisé dans un évaporateur à bas niveau - “ LLFC: low level flash cooler”. Les vapeurs d'eau quittant le LLFC sont condensées. Cet appareil est maintenu sous vide.

La bouillie de réaction circule des compartiments 8 à 1 de la cuve d'attaque, grâce à deux circulateurs (pompes axiales), un desquels passe via le refroidisseur.

### 3.2. *Section Digestion.*

A partir du compartiment 8 de la cuve d'attaque, la bouillie s'écoule vers la section digestion qui comprend trois cuves cylindriques verticales similaires placées en série.

Les cuves de digestion sont équipées chacune d'un agitateur de modèle PRAYON à double rang de pales hélicoïdes, étudiées pour produire un grand débit de pompage avec une basse consommation énergétique et éviter la sédimentation des solides tout en assurant une agitation douce.

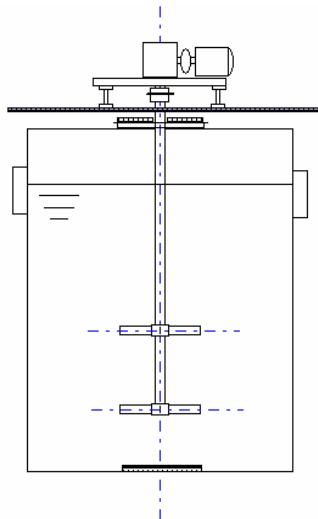


Figure 3: agitateur Prayon pour les cuves de digestion. Il permet un maintien en suspension des solides tout en consommant un minimum d'énergie.

Une injection d'acide sulfurique est prévue dans la première cuve afin de favoriser la désursaturation de l'acide.

La bouillie ainsi mûrie est pompée, à débit contrôlé, vers le Filtre BIRD-PRAYON.

### **3.3. Système de lavage des gaz.**

Le système de lavage des gaz reçoit les gaz fluorés venant de:

- la cuve d'attaque
- des cuves de digestion
- la hotte du filtre BIRD-PRAYON

Il est destiné à abattre la quantité de fluor rejetée à l'atmosphère.

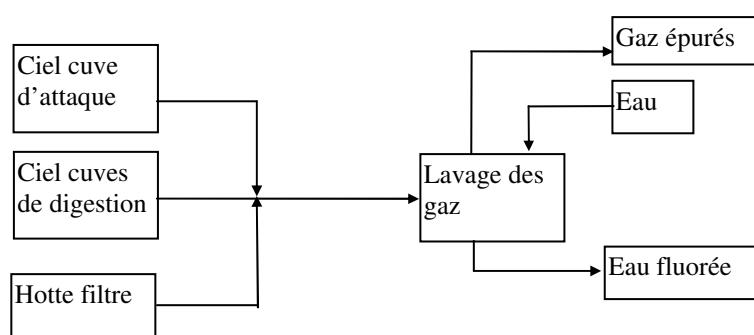


Figure 4: Schéma bloc du lavage des gaz de l'attaque filtration

### **3.4. Filtration.**

La bouillie d'attaque est alimentée vers l'auge de distribution du filtre horizontal à cellules basculantes sous vide BIRD-PRAYON. Une première partie du filtrat de production, contenant des cristaux très fins (portion trouble) et parfois légèrement diluée par l'eau restant sur la toile, est envoyée vers l'aspiration de l'acide recyclé. La quantité de filtrat correspondant à la production est envoyée vers le stockage, tandis que le surplus de ce filtrat est envoyé à l'aspiration de la pompe d'acide recyclé. Il permet le contrôle de la teneur en solides dans la bouillie de réaction.

Après séparation des eaux mères, le gâteau de gypse est lavé à contre-courant en deux étapes.

Le lavage final (second lavage) avant sa décharge est réalisé au moyen d'eau chaude. Le filtrat de ce dernier lavage est drainé et envoyé vers le premier lavage. Le filtrat de ce premier lavage va à l'aspiration de la pompe d'acide recyclé. Cet acide recyclé est envoyé vers l'attaque pour le contrôle des solides d'une part et la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la bouillie d'attaque d'autre part.

Une partie de l'eau servant au lavage du gâteau peut être envoyée à l'aspiration de la pompe à acide recyclé (shunte en pointillé sur le schéma) en fonction de l'opération de

---

filtration liée à la cristallisation du gypse. Cela permet de rendre indépendant filtration et attaque.

Le gypse est finalement déchargé et évacué.

## **4. Caractéristiques du procédé Mark IV**

Le procédé Mark IV a été conçu pour répondre aux critères suivants: minimiser les pertes en  $P_2O_5$  et réduire au minimum les entretiens des installations.

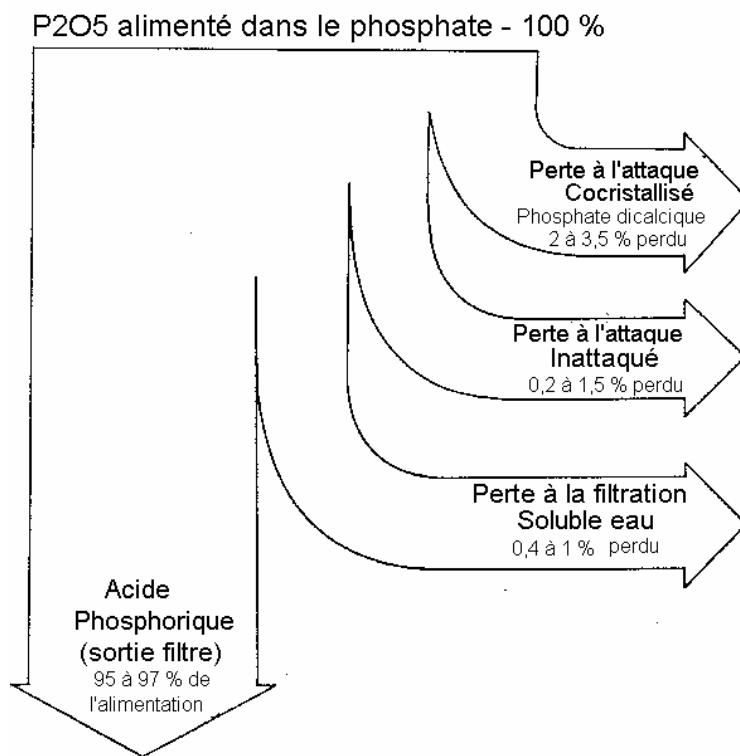
### **4.1. Origine des pertes en $P_2O_5$**

Ce paragraphe a pour but de reprendre les éléments essentiels traitant des pertes dans le chapitre “philosophie de base de la production d’acide phosphorique”

Tout le  $P_2O_5$  amené avec le phosphate ne ressort pas du procédé avec l’acide phosphorique. Cette partie perdue est responsable de pertes d’exploitation qui peuvent être fort importantes. Il faut donc les minimiser. Ces pertes, outre les pertes accidentelles, ont trois origines possibles.

Elles peuvent être minimisées par un bon contrôle des paramètres de marche mais également par la conception du procédé de production d’acide phosphorique.

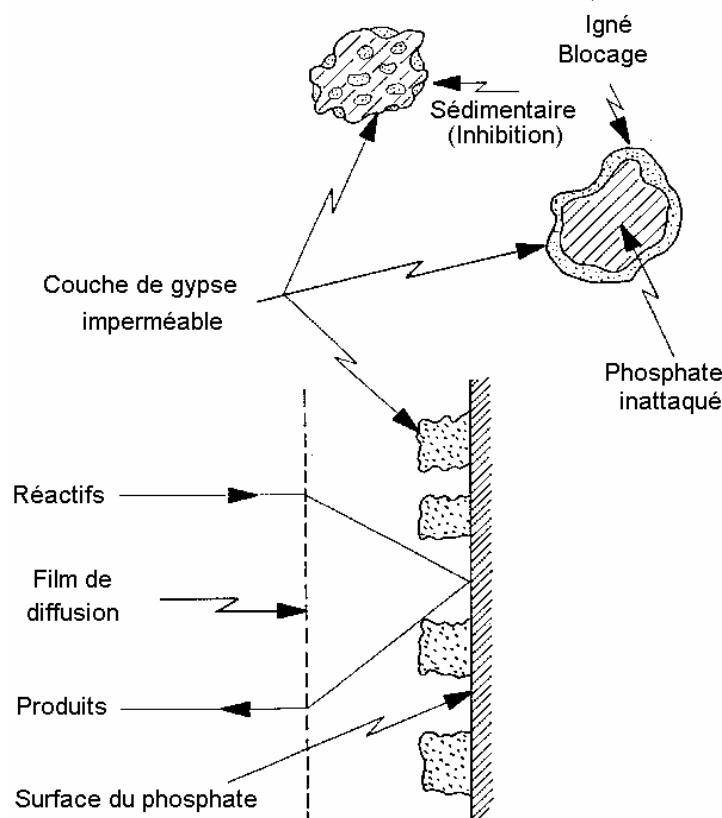
Figure 5 : Distribution typique des pertes



#### 4.1.1. Pertes en inattaqué

Elles proviennent de la formation d'un manteau de sulfate de calcium autour des particules de phosphates empêchant ainsi la réaction avec le sulfate. La figure 6 illustre le phénomène.

Figure 6: mécanisme du blocage de la réaction



La figure 7 reprend les paramètres pouvant être contrôlés lors de la marche de l'installation qui ont une influence sur les pertes en phosphate inattaqué.

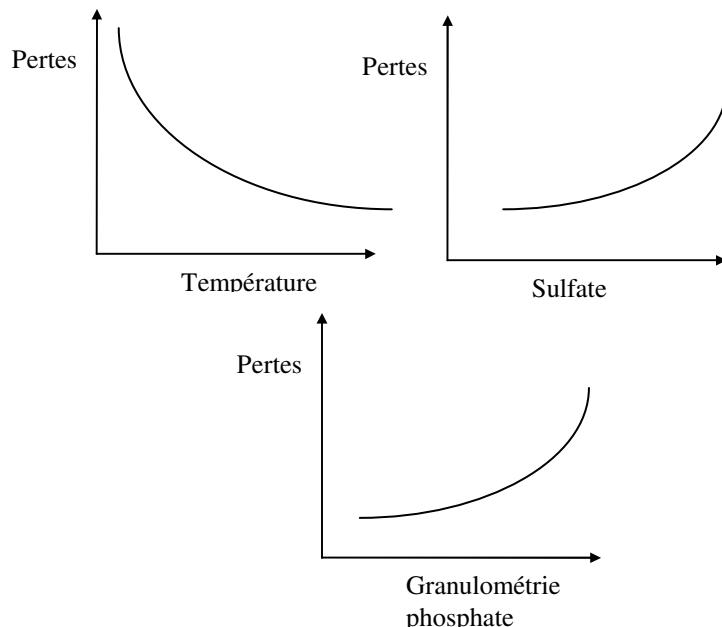
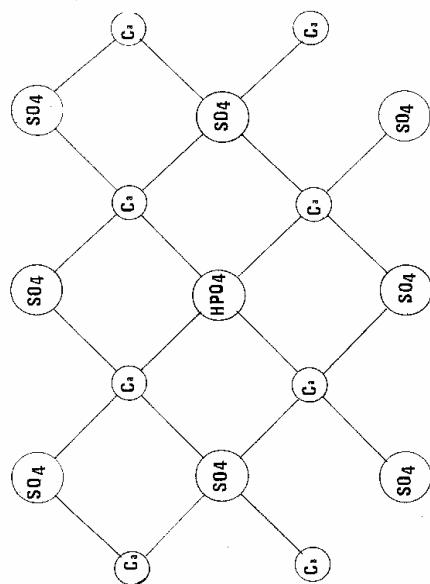


Figure 7: évolution des pertes en inattaqués

#### 4.1.2. $\text{P}_2\text{O}_5$ cocrystallisé

Dans les cristaux de gypse les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  se disputent la place du  $\text{Ca}^{++}$  (figure 8). Cette partie du  $\text{P}_2\text{O}_5$  perdu sous cette forme s'appelle "Pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  cocrystallisé (ou syncristallisé ou encore citrate soluble)".

Figure 8: P2O5 cocrystallisé



La figure 9 reprend les variables principales responsables des pertes en  $P_2O_5$  cocrystallisé

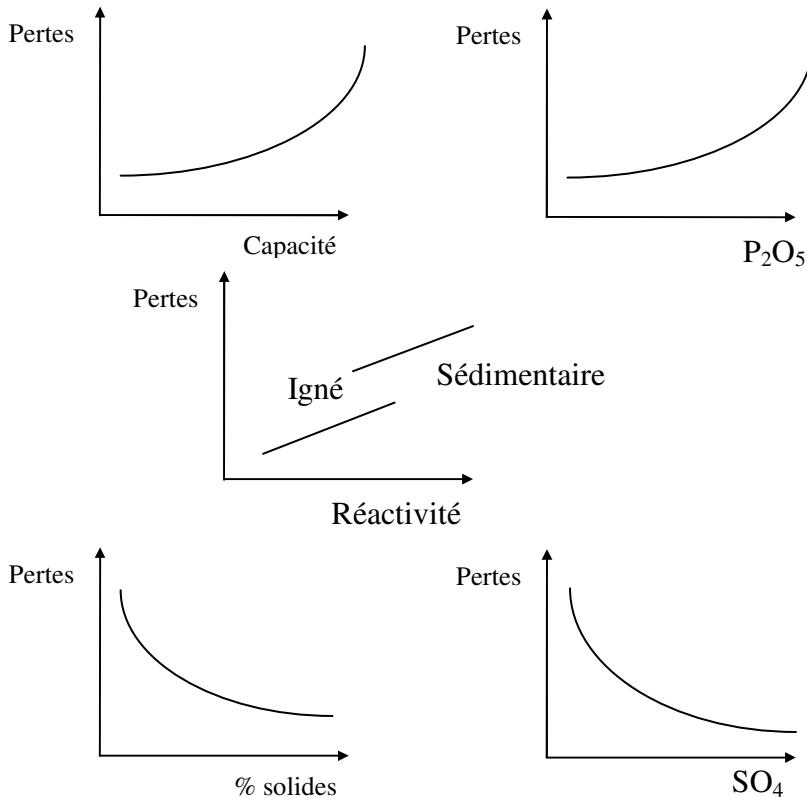


Figure 9: Evolution des pertes en  $P_2O_5$  cocrystallisé en fonction de différents facteurs

On remarque que la teneur en sulfate est toujours source de pertes. Si elle est trop élevée, elle est source de pertes sous forme de  $P_2O_5$  inattaqué. Si elle est trop faible elle sera source de perte sous forme de  $P_2O_5$  cocrystallisé.

#### 4.1.3. $P_2O_5$ soluble eau

C'est le  $P_2O_5$  accompagnant l'eau d'imprégnation du gypse et qui est éliminé avec celui-ci. Les pertes en soluble eau sont fonction d'une part de la taille et de la forme des cristaux de gypse et d'autre part du taux de lavage ainsi que du nombre de lavages sur le filtre ainsi que du type de filtre utilisé.

On remarque donc que c'est d'une part les conditions d'attaque et d'autre part les caractéristiques de filtration qui vont influencer ces pertes.

La figure 10 reprend l'influence des paramètres de marche sur la cristallisation. D'une façon générale plus gros et homogènes en taille seront les cristaux, meilleure sera la filtration.

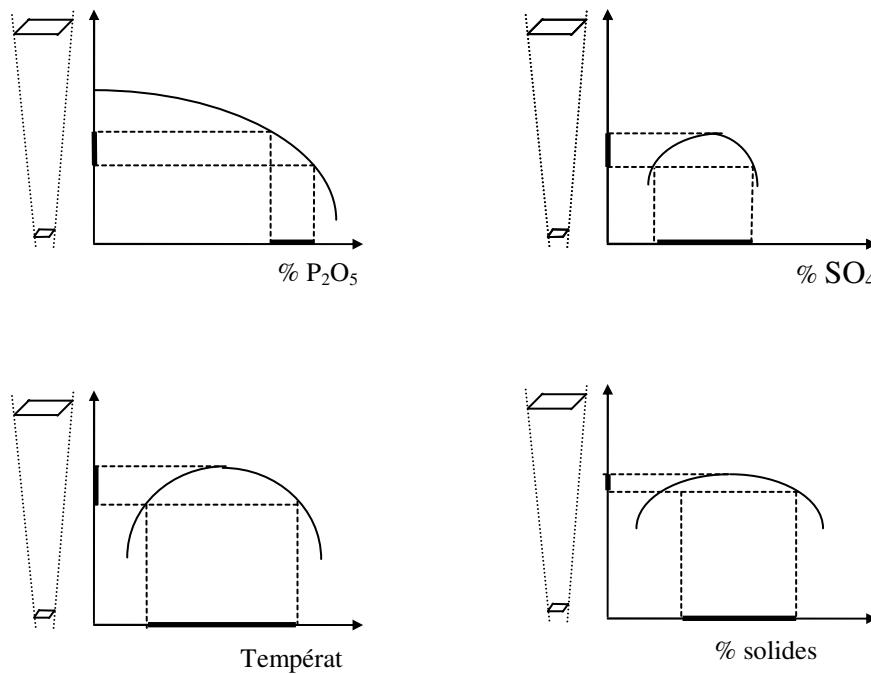


Figure 10: influence des paramètres de marche sur la cristallisation

## 5. CONCEPTS PARTICULIERS

### 5.1. *Evaporateur à bas niveau*

A la lecture du chapitre concernant la “chimie de la production d’acide phosphorique 29%” et plus particulièrement du paragraphe 2.3.3 (sulfate soluble dans l’acide) on remarque que le contrôle de la température est d’une importance cruciale dans la production d’acide phosphorique. Il est essentiel de refroidir la solution afin de ne pas changer la nature des cristaux de sulfate de calcium (impact négatif sur la filtration).

Si la température est trop basse, par contre, la viscosité de la bouillie augmentant, la vitesse de migration des ions diminue ce qui favorise la nucléation de cristaux au dépend de la croissance des cristaux existant. Il en résulte une mauvaise filtration conduisant à une augmentation des pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cela explique l’allure en “cloche” des pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble en fonction de la température (voir figure 10)

En cas de refroidissement trop important de la bouillie, la constante de solubilité du sulfate de calcium diminue brusquement. Il en résulte une précipitation brusque à l’origine de la production de cristaux de très petite taille (nucléi). Ceux-ci ont également un impact fortement négatif sur la filtrabilité et donc sur les pertes.

Le procédé Mark IV est muni d’un évaporateur à bas niveau permettant de travailler avec une faible différence de température lors du refroidissement (de l’ordre de 2°C) et d’avoir un contrôle très précis de la température de l’attaque. Le principe de cet appareil est d’amener la bouillie d’attaque dans une enceinte sous vide. Le vide est contrôlé pour que l’acide entre en ébullition, et ce, à une température légèrement inférieure (2°C) à la température d’entrée de l’acide et en fait correspondant à la pression de vapeur de l’acide pour la pression absolue considérée. La quantité de calories nécessaires au refroidissement est ainsi enlevée par évaporation de l’eau. Le faible gradient de température entre l’entrée et la sortie s’obtient grâce au fort débit qui passe au travers de l’appareil.

### 5.2. *Cuve d’attaque multi-compartiments et agitateurs Prayon*

Grâce à la distribution du volume réactionnel en compartiments, les agitateurs Prayon créent dans chaque compartiment un flux vertical important permettant d’obtenir une vitesse importante entre les particules solides et le liquide. Cela permet d’une part de promouvoir la croissance des cristaux de gypse et d’autre part de favoriser la dissolution des grains de phosphate.

Le taux de circulation interne dans chaque compartiment autorise l'alimentation séquentielle du phosphate et de l'acide sulfurique. Cela permet la diminution des pertes en inattaqué tout en maintenant les pertes en cocrystallisé à un valeur minimum. En effet, si on regarde l'influence de la teneur en  $\text{SO}_4$  sur les pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  inattaqué et cocrystallisé, on remarque que l'effet est antagoniste. A mesure que le  $\text{SO}_4$  augmente, les pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  inattaqué augmentent alors que les pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  cocrystallisé diminuent (voir figure 7 et 9) Dans les procédés monocuve il est donc important de trouver la teneur moyenne en  $\text{SO}_4$  permettant de limiter les pertes.

Ce n'est pas le cas dans le procédé Mark IV. En effet, la possibilité d'injecter l'acide et le phosphate en plusieurs points permet de se mettre dans des conditions permettant de minimiser les deux sources de pertes. Cet ajout multi-étage couplé à une agitation optimale permet de minimiser les pertes.

De plus, les risques de blocage de réaction étant moindrse que dans les procédés monocuve, il est possible de travailler avec une granulométrie de phosphate un peu plus grossière. Cette économie sur le broyage est non négligeable.

### **5.3. *Digestion***

La digestion augmente le temps de séjour des cristaux de gypse dans la bouillie d'attaque. Cela permet d'une part de compléter la réaction (diminution des pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  inattaqué et cocrystallisé) et d'autre part cela permet l'obtention de cristaux de gypse plus importants (meilleure filtrabilité et donc moins de pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble par désaturation de la phase liquide de la bouillie).

Mais ce n'est pas tout, trois autres avantages découlent de ce point.

1. Une réduction de la puissance d'agitation. Cette réduction est possible car il n'y a plus de zone de sursaturation importante et la réaction du phosphate avec le sulfate est complète. Cela implique que les besoins d'homogénéisation sont moins importants et que l'on peut donc diminuer la puissance d'agitation. Cela permet des économies lors de l'achat de l'agitateur ainsi que lors de son fonctionnement.
2. Une réduction des post précipitations de l'acide dans les stockages du fait de la désaturation de l'acide avant filtration.
3. Et pour la même raison, une réduction des incrustations sur le filtre: les fluosilicates de Na et K se formant de préférence sur les cristaux de gypse existants.

La digestion est également munie d'une entrée d'acide sulfurique. Cet ajout permet, dans le cas de phosphate faiblement réactif de désaturer plus avant la bouillie (complétion de la réaction).

#### **5.4. Filtre**

La façon d'opérer un filtre affecte fortement ses performances. Plus sa vitesse est lente, plus le cycle de filtration est important, plus le gâteau est épais et moins les pertes sont importantes grâce au plus long temps de contact entre les liquides de lavage et les cristaux de gypse.

Les filtres à bande lorsqu'ils travaillent à des vitesses raisonnables donnent de relativement bons résultats. Si on les fait tourner à des vitesses trop rapides, la teneur en solides de l'acide produit augmente, il est dilué, le vide est faible dû à l'aspiration importante d'air ce qui conduit à un gâteau humide et à des incrustations provenant du refroidissement de l'acide, le  $P_2O_5$  SE augmente (par manque de temps de contact).

Ce même genre de problèmes se rencontre parfois avec les filtres UCEGO.

Les filtres à cellules basculantes Bird-Prayon permettent de travailler avec des épaisseurs de gâteau importantes permettant un cycle plus long de la filtration réduisant de la sorte les pertes en  $P_2O_5$  soluble.

Lorsque l'on survole l'ensemble des paramètres de l'attaque filtration, on se rend compte en observant le bilan eau, que c'est l'eau mise en excès par rapport au différents besoins qui définit la teneur en  $P_2O_5$  de l'acide.

L'eau rentre dans le procédé avec le phosphate, l'acide sulfurique et l'eau de lavage du gâteau à la filtration.

L'eau quitte l'unité sous forme vapeur (dans l'évaporateur à bas niveau ainsi que dans les buées au-dessus du filtre et de la cuve d'attaque), sous forme d'eau cristal et d'eau libre avec le gypse et sous forme d'eau de dilution de l'acide et d'eau de formation de du  $H_3PO_4$ .

Des différentes entrées d'eau, afin de perturber le moins possible la stabilité des installations, seul l'eau accompagnant l'acide de recyclage peut varier. Cette quantité d'eau doit être ajustée de façon à pouvoir compenser les différentes pertes.

En cas de mauvais contrôle ou d'installation inadaptée, on peut observer le scénario suivant:

1. La teneur en  $P_2O_5$  de l'acide augmente;
2. La filtrabilité diminue;
3. Le teneur en eau du gâteau augmente;
4. la teneur en  $P_2O_5$  de l'attaque augmente...

Cette spirale se répète jusqu'à ce que le filtre déborde. A ce moment il n'y a qu'une seule chose à faire: diminuer la capacité de l'installation.

La seule façon d'éviter ce " cercle vicieux " est d'avoir une méthode permettant le contrôle de la teneur en eau de l'acide de retour indépendamment des conditions de filtration.

---

Cette option est prévue dans les procédés Prayon par la mise en place d'un shunte permettant suivant les cas soit l'alimentation directe de l'eau à l'aspiration de la pompe acheminant l'acide de recyclage vers la cuve d'attaque soit en augmentant le débit d'eau recyclé du bac à effluents.

A condition que ce shunte soit limité de manière raisonnable son impact sur les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble sur le filtre reste marginal.

L'acide produit peut également subir une DILUTION. Cette dilution est causée par un apport d'eau dans l'acide final provenant de l'eau restée sur le filtre avant le déversement de la bouillie d'attaque.

Cet apport peut être minimisé par les actions suivantes:

- Faire tourner le filtre à une plus basse vitesse;
- S'assurer que la zone de préséparation du filtre est correctement dimensionnée et que la sortie n'est pas bloquée.

Les derniers dessins du filtre PRAYON ont un distributeur central muni d'une trappe à eau résiduaire suivi d'une zone de préséparation variable. Elle permet d'orienter un éventuel acide dilué directement vers l'acide de recyclage.

## 6. CONCENTRATION

### 6.1. *Introduction*

L'acide phosphorique sortant de la section attaque et clarifié est concentré jusque 54 % dans 3 évaporateurs sous vide fonctionnant en parallèle.

Le choix du type d'évaporateur répond aux conditions suivantes:

1. Peu de pollution atmosphérique.
2. Utilisation comme agent de chauffage de la vapeur basse pression généralement "gratuite" fournie par l'unité de production d'acide sulfurique.
3. Température peu élevée ce qui diminue les problèmes de corrosion.
4. Perte en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> très faible.
5. Coefficient opératoire élevé grâce à la prévention des dépôts et des incrustations.
6. Capacité de production unitaire élevée sous un faible encombrement.

### 6.2. *Concentration - principe*

La concentration de l'acide phosphorique consiste en une élimination d'une partie de son eau de dilution par une évaporation forcée sous vide; on favorise ce phénomène par une augmentation de la température de l'acide.

L'acide faible est mélangé à une grande quantité d'acide concentré en circulation constante, ce mélange passe dans un échangeur chauffé par de la vapeur basse pression. Il va y subir une augmentation de température amenant la tension de vapeur de l'eau contenue dans le mélange à une valeur supérieure à la pression absolue fixée dans l'évaporateur: il va y avoir ébullition. Cette ébullition, si on travaille en batch, va se maintenir jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Dans les faits le déséquilibre est maintenu en permanence car l'alimentation en acide "chaud" dans l'évaporateur est continue (voir schéma de principe ci-après) et que le système de vide évacue en continu l'eau évaporée.

La quantité d'eau évaporée est directement liée à l'échange thermique survenant dans l'échangeur et par conséquent est liée au débit de vapeur alimentée.

La relation triangulaire "pression absolue - titre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sortant de l'évaporateur - température de l'acide sortant de l'évaporateur" est bien déterminée pour tout type d'acide en fonction de ses impuretés.

Les figures et tableaux présentés en annexe montrent un schéma de principe de la concentration ainsi que les propriétés physico-chimiques typiques des acides phosphoriques concentrés.

### **6.3. *Incrustations***

Lors de la concentration de l'acide, les constantes de solubilité de différents composés diminuent. Il s'agit essentiellement du  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  et du  $\text{CaSO}_4$  (qui en plus va changer de forme cristalline; de gypse il passe en hémihydrate). Cela a pour conséquence la production de solides qui vont en partie s'incruster sur les parois. Les réactions de formation de ces produits sont reprises au chapitre traitant de la chimie du procédé.

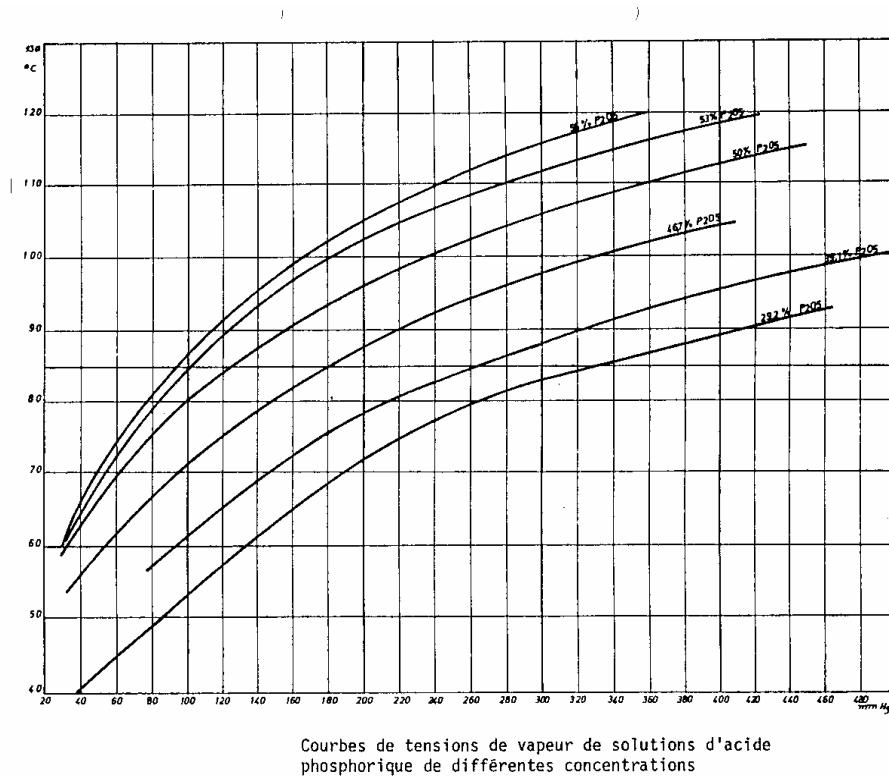
Ces incrustations, si elles sont trop importantes, gênent la bonne marche de l'installation. Il faut donc les enlever régulièrement. Cela s'effectue par un lavage régulier à l'eau ou à l'acide sulfurique dilué, ou encore par de l'acide fluosilicique dilué. Ce lavage est prévu pour durer 12 h par semaine. Afin d'éviter l'arrêt ou la diminution de capacité de la section attaque, la capacité instantanée des concentrations a été prévue pour pouvoir effectuer ces arrêts pour nettoyage.

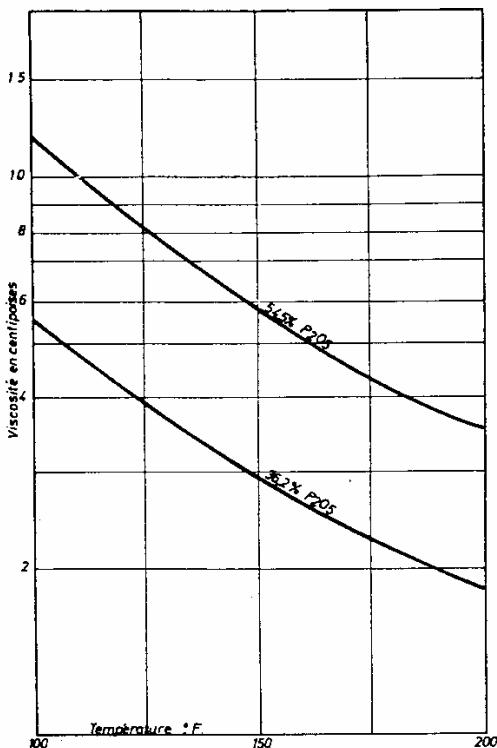
Afin de réduire ces arrêts pour nettoyage, différents principes ont été suivis lors de la conception de l'installation. Il s'agit:

1. De placer l'échangeur sous une charge hydrostatique suffisante: Elle a pour objet d'éviter l'ébullition de l'acide dans les tubes. En effet, en cas d'ébullition, les surconcentrations locales qui se forment accélèrent le processus d'incrustation. De plus, les vibrations qui sont engendrées risquent de briser les tubes.
2. D'introduire l'acide dilué à la circulation d'acide concentré après passage dans l'échangeur. Cela permet:
  - ☞ d'une part d'éviter de déposer les sels apportés par l'acide faible directement sur les tubes de l'échangeur.
  - ☞ d'autre part d'éviter la mise en ébullition de l'acide car l'acide à évaporer est "déjà concentré"
3. D'assurer un grand débit de circulation d'acide concentré. Cela permet:
  - ☞ d'une part d'augmenter la vitesse dans les tubes ce qui diminue la vitesse d'incrustation;
  - ☞ cela permet également de travailler avec une faible différence de température, 'Δtac',

entre l'entrée et la sortie de l'échangeur; ce qui diminue la vitesse d'incrustation.

Les incrustations peuvent également être limitées en travaillant avec 1 % de solides dans l'évaporateur. Ces solides ont un double rôle. D'une part ils servent de germes lors de la précipitation des impuretés et d'autre part ils nettoient l'échangeur lors de leur passage (par érosion).

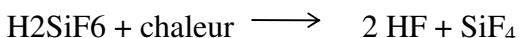




Viscosité des solutions d'acide phosphorique produit respectivement à 36 et 54 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### **6.4. Dégagement du fluor durant l'étape de concentration**

L'acide phosphorique avant concentration contient en solution de l'acide fluosilicique. Cet acide est chauffé et donne lieu au dégagement de vapeur d'eau, d'acide fluorhydrique ainsi que de SiF<sub>4</sub> suivant la réaction:



Dès lors, il s'établit un équilibre entre le H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> contenu dans l'acide phosphorique et les vapeurs de HF et de SiF<sub>4</sub>. Cet équilibre dépend d'un certain nombre de facteurs:

- Pression partielle en HF et SiF<sub>4</sub>.
- Silice réactive de l'acide bouillant.
- Température.
- Concentration de l'acide phosphorique.

C'est ainsi que, s'il y a un défaut de silice, il y a un excès de HF par rapport à H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; ce dernier composant voit sa teneur dans l'acide diminuer à mesure que la concentration en HF croît.

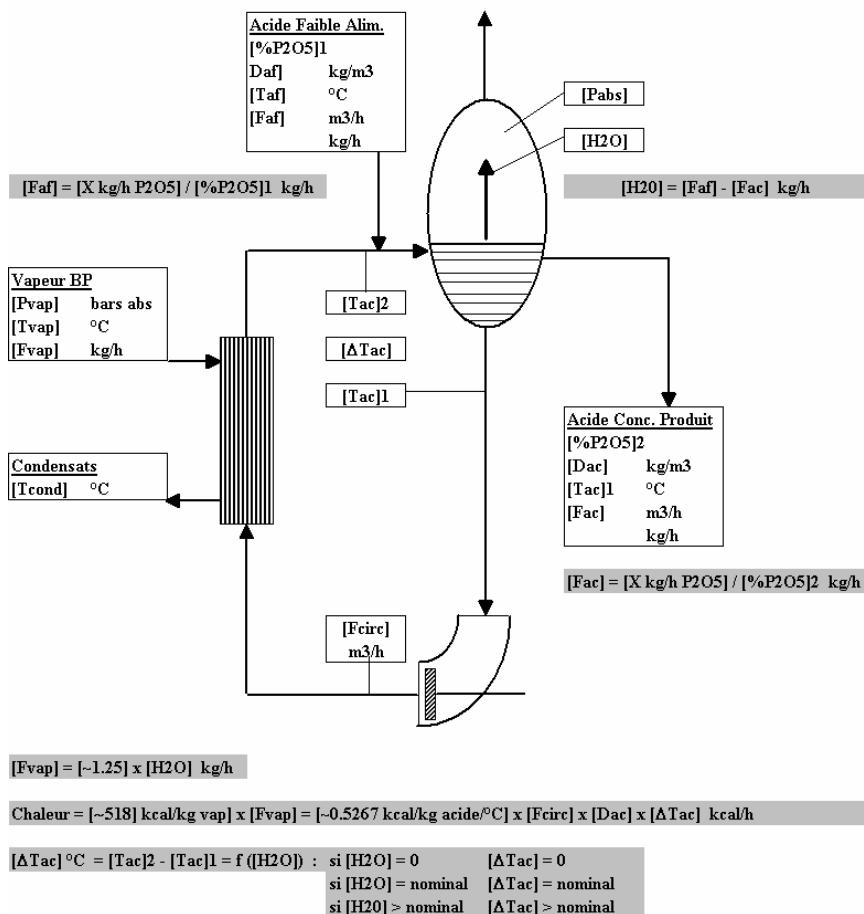
La concentration en acide phosphorique influence la solubilité de l'acide fluosilicique et des fluosilicates.

Les constatations suivantes peuvent être faites:

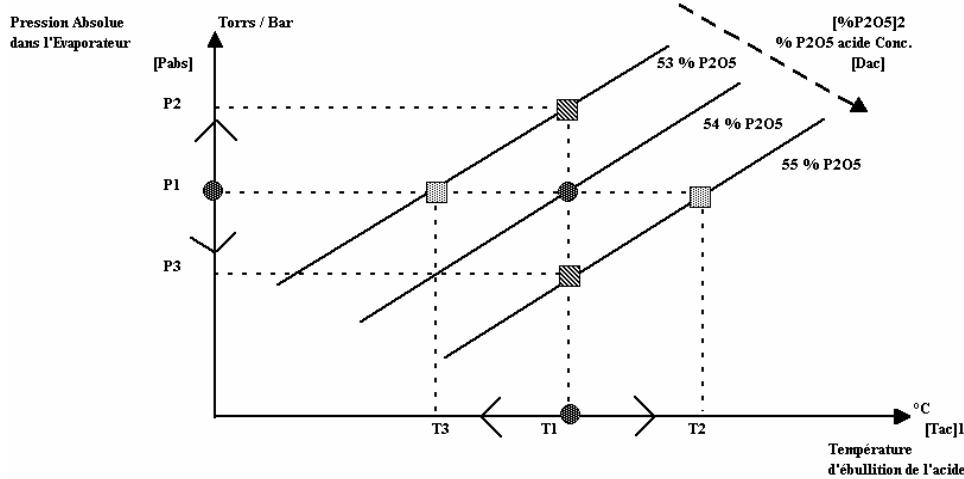
- La solubilité des fluosilicates diminue avec l'augmentation de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- La solubilité du fluor diminue également lorsque la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de l'acide augmente.
- A l'étage de concentration de l'acide, le fluor se volatilise à mesure que la température et la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmentent. Il semblerait que ce dégagement devienne particulièrement opérant à partir d'une concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bien déterminée dépendant de la nature du phosphate et des conditions opératoires.

#### CONCENTRATION : PRINCIPES & PARAMETRES

##### Condenseur & Groupe de Vide



CONCENTRATION : SCHEMA D'EQUILIBRE



<u>Si :</u>		<u>Effet :</u>	
$[Tac]l = T1$	&	$[Pabs] = P1 \rightarrow$	Point d'équilibre pour acide à 54 % P2O5 → OK
$[Tac]l \Rightarrow T2$	&	$[Pabs] = P1 \rightarrow$	Augmentation du titre vers 55 % P2O5 → correction
$[Tac]l \Rightarrow T3$	&	$[Pabs] = P1 \rightarrow$	Diminution du titre vers 53 % P2O5 → correction
$[Tac]l = T1$	&	$[Pabs] \Rightarrow P2 \rightarrow$	Diminution du titre vers 53 % P2O5 → correction
$[Tac]l = T1$	&	$[Pabs] \Rightarrow P3 \rightarrow$	Augmentation du titre vers 55 % P2O5 → correction

## **7. CLARIFICATION DE L'ACIDE**

### ***7.1. Désursaturation et Clarification de l'acide faible***

L'acide sortant de la filtration contient des solides. Ce sont pour plus des neuf dixièmes des solides sous forme de gypse. Le reste étant composés essentiellement de sel fluorés et de silice. Ces solides proviennent d'une part des cristaux qui sont passés au travers des toiles de filtration et d'autre part de la désursaturation de l'acide.

La réaction de formation des différents précipités suit une certaine cinétique, elle n'est pas instantanée. De plus lors du refroidissement de l'acide les valeurs des constantes de solubilité diminuent. Ces deux facteurs sont à l'origine de la formation des solides.

Les réactions chimiques de formation de ces composés sont les mêmes que celles présentées à l'attaque (chapitre traitant de la "chimie du procédé de la production d'acide phosphorique 29% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

De par leur aspect abrasif sur les concentrations et pour ne pas alourdir la teneur en solide de l'acide final, ceux-ci sont enlevés de l'acide avant concentration.

Les solides récupérés le sont dans une matrice liquide d'acide faible. Afin d'éviter de perdre ce P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, les boues sont recyclées en cuve d'attaque à débit constant et à titre en solides constant.

### ***7.2. Clarification et décantation de l'acide concentré***

Lors de la concentration, le teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de l'acide augmente. Cela a pour conséquence de diminuer les constantes de solubilité d'une série de composés (CaSO<sub>4</sub>.1/2 H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>...).

La présence de ces solides dans un acide "merchant grade" n'est pas envisageable. Il faut donc les enlever du liquide avant d'envoyer l'acide vers les stockages. Cela se fait dans les décanteurs. La boue pompée en pied de décanteur est envoyée dans les stockages avant concentration afin de ne pas perdre le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qu'elle contient.

La désursaturation de l'acide n'est pas immédiate. Il faut donc laisser le temps à la réaction d'avoir lieu. Cela se fait dans une cuve de désursaturation.