



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 27488 A1**
- (51) Cl. internationale : **C01B 21/48; C01F 11/44; C05C 5/04; C05C 5/00; C05C 1/00**
- (43) Date de publication : **01.08.2005**
-
- (21) N° Dépôt : **28264**
- (22) Date de Dépôt : **06.05.2005**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/NO2002/000400 01.11.2002**
- (71) Demandeur(s) : **YARA INTERNATIONAL ASA, BYGDOY ALLE 2, P.O.BOX 2464 SOLLI, N-0202 OSLO (NO)**
- (72) Inventeur(s) : **ISAKSEN, JAN, BIRGER ; OBRESTAD, TORSTEIN ; MOLAND, LARS**
- (74) Mandataire : **SABA & CO**
-
- (54) Titre : **PROCEDE DE PRODUCTION DE PRODUITS CONTENANT DU NITRATE A PARTIR DE MASSES FONDUES EN SURFUSION**
- (57) Abrégé : Procédé de production de produits contenant du nitrate (engrais, produits techniques) à partir de masses fondues en surfusion, selon lequel une solution d'eau et de XN est évaporée jusqu'à ce que la teneur en XN soit de 50 à 99,8 % en poids, X représentant un ou plusieurs produits choisis parmi Ca, Mg, NH₄, Na et K, et N représentant nitrate. La plage préférée de teneur en XN est de 70 à 99,5 % en poids. La masse fondue est refroidie et maintenue à une température égale ou inférieure au point de cristallisation et de la poudre de XN solide à fines particules constituée des phases d'équilibre est ajoutée à la masse fondue. Des gouttes de masse fondue sont ensuite formées, puis amenées à refroidir et à se solidifier pendant un laps de temps allant jusqu'à 70 secondes. Il est préférable d'utiliser une bande de refroidissement pour la solidification des particules. Ladite bande est refroidie par air, par eau ou par un autre milieu

ABREGÉ

Procédé de production de produits contenant du nitrate (engrais, produits techniques) à partir de masses fondues en surfusion, selon lequel une solution d'eau et de XN est évaporée jusqu'à ce que la teneur en XN soit de 50 à 99,8 % en poids, X représentant un ou plusieurs produits choisis parmi Ca, Mg, NH₄, Na et K, et N représentant nitrate. La plage préférée de teneur en XN est de 70 à 99,5 % en poids. La masse fondue est refroidie et maintenue à une température égale ou inférieure au point de cristallisation et de la poudre de XN solide à fines particules constituée des phases d'équilibre est ajoutée à la masse fondue. Des gouttes de masse fondue sont ensuite formées, puis amenées à refroidir et à se solidifier pendant un laps de temps allant jusqu'à 70 secondes. Il est préférable d'utiliser une bande de refroidissement pour la solidification des particules. Ladite bande est refroidie par air, par eau ou par un autre milieu.

Procédé de production de produits contenant du nitrate à partir de masses fondues en surfusion

L'invention se rapporte à la production de produits contenant du nitrate (engrais, produits techniques) à partir de masses fondues en surfusion.

5 Le CN pure ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) fond à 560°C et cette température très élevée ne convient pas à la particulation. Afin d'utiliser des dispositifs tels un appareil de grenolage centrifuge ou à buse ou des plateaux de granulation/granulateurs à tambour, la composition de la masse fondue de CN doit contenir 5 à 8 % en poids de nitrate d'ammonium (AN). Aujourd'hui, tous les grêlons ou granulés
10 de CN contiennent cette quantité d'AN en plus de 14 à 16 % en poids d'eau (eau de cristallisation). Si la teneur en nitrate d'ammonium est éliminée de la masse fondue, la composition subit une surfusion telle que le grenolage/granulation n'est pas possible.

15 On a toujours besoin d'un CN sans AN et il est souhaitable de trouver des procédés de production d'un solide CN-eau en grandes quantités.

A partir du Brevet Britannique No. 392 531, on connaît un procédé de production d'engrais distribuables et non-agglutinants contenant du nitrate de calcium. Selon ce brevet, une solution de nitrate de calcium/eau est évaporée jusqu'à obtenir une consistance sableuse-pâteuse qui contient environ 90 à 95
20 % en poids de nitrate de calcium (calculé en tant que nitrate de calcium anhydre). Ensuite, le produit concentré est converti sans autre concentration importante, en forme granulaire par désagrégation mécanique en vrac à une température de $50-100^\circ\text{C}$. Ce procédé forme des dépôts de sel sur l'équipement et un produit poussiéreux en flocons. Ce procédé est, par
25 conséquent, considéré non-approprié pour la production de CN à grande échelle.

A partir d'une solution CN-eau, des cristaux $\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peuvent être obtenus par des procédés de cristallisation bien décrits dans la documentation. De tels cristaux sont disponibles sur les marchés. Ils contiennent 69 à 70% en poids
30 de CN, mais ils possèdent normalement une tendance à l'agglutination et, avec le temps, deviennent durs et difficiles à manipuler. Ainsi, il n'est pas souhaitable d'en faire une matière cristalline.

En traçant le diagramme de phase (de Gmelin) du système CN-AN-eau, il a été possible de trouver une région plutôt étroite de la composition d'une
35 masse fondue qui peut être réduite en particules au moyen d'installations ordinaires et aujourd'hui les granulés ou les grêlons de CN contiennent 77 à 80 % en poids de CN, 5 à 8 % en poids d'AN et 15 à 17 % en poids d'eau.

En étudiant le diagramme de phase du CN-eau (Fig. 1), nous pouvons remarquer que les composés solides suivants peuvent se former dans le système :

- Ca(NO₃)*4H₂O
- 5 Ca(NO₃)*3H₂O
- Ca(NO₃)*2H₂O
- Ca(NO₃)₂

En plus, on doit savoir que, selon le système CN-eau, toutes les concentrations en CN en dessus de 70 % en poids doivent se solidifier, ce qui signifie que tout le liquide doit avoir disparu à l'équilibre si la température est en dessous de 40-43°C. En plus, on peut constater qu'en refroidissant une solution de CN-eau où le CN est moins que 70 % en poids, des cristaux CN*4H₂O se formeront.

L'objectif de l'invention est d'obtenir un procédé pour la production aisée de particules solides de CN-eau de très bonne qualité, en grandes quantités. Un autre objectif consiste à identifier un procédé de production qui pourrait être appliqué en général pour les sels contenant du nitrate qui tendent très souvent à former des masses fondues en surfusion.

Ces objectifs ainsi que d'autres objectifs de l'invention sont obtenus par le procédé comme décrit ci-dessous, et l'invention est définie et caractérisée davantage par les revendications annexées du brevet.

L'invention concerne ainsi un procédé de production de produits contenant du nitrate (engrais, produits techniques) à partir de masses fondues en surfusion, où une solution XN-eau est évaporée jusqu'à une teneur de 50 à 99.8 % de XN en poids, où X est un ou plusieurs choisi parmi Ca, Mg, NH₄, Na et K, et N signifie le nitrate. La marge préférée de XN est de 70 à 99.5 % en poids. La masse fondue est refroidie et maintenue à une température qui correspond, ou qui est inférieure, au point de cristallisation et une poudre XN solide finement divisée comprenant les phases d'équilibre est ajoutée à la masse fondue. Des gouttes de la masse fondue se forment alors et sont laissées pour se refroidir et se solidifier pendant une durée allant jusqu'à 70 secondes, de préférence 20-70 secondes. On préfère utiliser un tapis de refroidissement pour la solidification des particules. Le tapis est refroidi par l'air, l'eau, l'huile ou un autre milieu.

La température de la masse fondue est de préférence maintenue à 0-10°C en dessous du point de cristallisation de la masse fondue. Lorsque des particules de nitrate de calcium sont produites, du CN*2H₂O et du CN*3H₂O sont utilisés comme particules d'ensemencement. Les particules formées possèdent une dimension particulière comprise entre 0.2 et 0.8 mm, de préférence entre 0.4 et 0.6 mm. Les particules peuvent être faites à partir d'une masse fondue composée de 74 % de nitrate de calcium en poids, 14 % de nitrate de

potassium en poids et 12 % d'eau en poids. Les particules solides produites peuvent également comporter un mélange homogène de nitrates, de chlorures et d'eau de cristallisation. A titre d'exemple, on cite les particules faites à partir d'une masse fondue comportant essentiellement 50 % de nitrate de calcium en poids, 4 % de nitrate d'ammonium en poids, 26.5 % de chlorure de calcium en poids et 18 à 20 % d'eau en poids.

Plusieurs expériences ont été faites afin d'essayer de fabriquer des particules à partir de masses fondues.

Exemple 1 - granulés (Pour la comparaison)

10 Des solutions de CN-eau ont été évaporées jusqu'en dessus de 70, 75 et 78 % de CN en poids. Les diverses masses fondues ont été atomisées sur un plateau granulateur rotatif de laboratoire contenant du NH-CN solide (nitrate de calcium de Norsk Hydro ASA) selon des rapports différents et à diverses températures.

15 Aucun des essais n'a réussi comme le liquide/masse fondue ne s'est pas solidifié. La matrice entière (CN solide+masse fondue) s'est transformée en bouillie gluante qui ne pouvait pas être traitée selon des rapports de liquide/solide dans des limites acceptables.

Exemple 2 – grêlons (Pour la comparaison)

20 Les masses fondues, avec les concentrations en CN susmentionnées, ont été maintenues à des températures proches du point de cristallisation donné dans la documentation. Les NH-CN finement écrasés ont été mélangés dans la masse fondue après pompage de la masse fondue à haute pression aux buses où des gouttes se sont formées et laissées pour se refroidir à 20°C pendant 5-10 secondes.

A titre de milieu frigorifique, l'eau et l'huile ont été expérimentées. Les particules solides ne se sont pas formées en raison de la surfusion.

Exemple 3 - fabrication de pastilles

Essai 1 (Pour la comparaison) :

30 Des gouttelettes de masses fondues de CN avec des concentrations en CN supérieures à 70, 75 et 78 % de CN pur en poids ont été laissées pour se refroidir sur une plaque métallique refroidie jusqu'à 10°C pendant plusieurs minutes. Les gouttes de masse fondue se sont transformées en liquide visqueux gluant ; les particules solides ne se sont pas formées.

Essai 2 (Pour la comparaison) :

La même procédure que ci-dessus a été appliquée, mais maintenant une poudre CN solide finement divisée a été ajoutée à la masse fondue avant que les gouttelettes ne se déposent sur la plaque. Du NH-CN solide et des cristaux écrasés de $\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été appliqués.

Les gouttes de la masse fondue se sont transformées, en se refroidissant, en bouillies ne possédant aucune résistance particulière.

Essai 3 (selon l'invention) :

La masse fondue de CN ayant 23 % d'eau en poids et 77 % de CN en poids a été laissée pour se refroidir sur une plaque pendant 48 heures à 20°C. Une matière solide blanche s'est formée pendant ce temps-là.

Il est maintenant évident que la masse fondue s'est transformée en matière solide dure durant ces heures et une analyse par rayons X démontre que la matière comporte du $\text{CN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du $\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Cependant, le temps de solidification est trop long pour un procédé approprié de particulation.

Essai 4a (selon l'invention) :

La même procédure que celle de l'essai 1 a été appliquée, mais maintenant une masse fondue de CN composée de 23 % d'eau en poids et de 77 % de CN en poids a été refroidie jusqu'à 50-55°C et 2 % en poids de matière écrasée de l'essai 3 a été soigneusement mélangée dans la masse fondue.

Au fur et à mesure que les gouttes se sont refroidies, des cristaux se sont formés et, pendant 30-70 secondes, des pastilles dures se sont formées avec une résistance particulière en dessus de 1 kg. Avec le temps, la résistance particulière s'est accrue de façon considérable.

Les particules se sont formées avec ce procédé et la partie vitale de ce procédé est évidemment l'adjonction de la matière solide finement divisée comportant les phases d'équilibre du système à la température ambiante. ($\text{CN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Essai 4b (selon l'invention) :

La même procédure que celle de l'essai 4a a été appliquée, mais maintenant la composition de la masse fondue est de 25 % en poids/75 % en poids et 21.5% en poids/78.5 % en poids de ($\text{H}_2\text{O}/\text{CaN}$).

Essai 5 (selon l'invention) :

La même procédure que celle de l'essai 4 a été appliquée. Après la réduction de la température de la masse fondue (23% de H_2O en poids/77% de CN en poids) à approximativement 45°C, la matière solide finement divisée y a été mélangée en tant que particules d'ensemencement. Comme les cristaux ont commencé à se former dans le bécher, des gouttelettes sont tombées sur la

plaque frigorifique et, en même temps, une masse fondue pure (23 % en poids/77% en poids) à une température en dessous de 50°C a été ajoutée au b cher, tout en remuant.

5 De cette façon, des gouttes contenant des cristaux solides avec la bonne composition se sont formées sans interruption et se sont solidifiées sur la plaque métallique juste en ajoutant une portion de matière solide pour déclencher la cristallisation.

10 Cependant, 40 à 70 secondes est un temps trop long pour utiliser une technique de granulation ou de grenolage avec un rapport de recyclage acceptable.

Afin d'utiliser la procédure 5 pour la production de grandes quantités de particules, on a cherché une manière d'obtenir un temps de cristallisation de 40 à 70 secondes.

15 Exemple 4 – fabrication de pastilles de CN à l'échelle industrielle (selon l'invention)

Des expériences ont été effectuées sur un tapis de refroidissement mobile en acier (comme décrit dans le brevet US No. 5326541) dont la température est maintenue à un degré bas en utilisant l'eau comme agent frigorifique. Sur ce tapis, un tambour rotatif à buses fournit des gouttes susceptibles de se solidifier sur le tapis. Un essai en usine a été effectué avec une masse fondue de CN (23% en poids/77% en poids).

En utilisant la procédure décrite dans "Essai 5", plusieurs centaines de kg de particules de CN (pastilles) ont été produites sur le tapis de refroidissement.

Exemple 5 – fabrication de pastilles de MgN (selon l'invention)

25 L'essai 5 dans l'exemple 3 a été répété en remplaçant la masse fondue de CN par 1) une masse fondue de MgN-eau ayant une composition de 67% de MgN en poids et 33% de H₂O en poids (point d'ébullition 180 C) et 2) une masse fondue de MgN-eau ayant une composition de 58% de MgN en poids et 42% d'eau en poids (point d'ébullition 155 C). Les deux masses fondues 1 et 2 ont 30 été refroidies à 30 C par la procédure mentionnée dans l'essai 5 (Exemple 3). La matière d'ensemencement s' st formée en laissant les compositions 1 et 2 se solidifier dans un dessiccateur pendant 3 jours, puis en écrasant les solides formés en fine poudre.

35 Avec les masses fondues 1 et 2 et la procédure décrite, nous avons obtenu du MgN*4H₂O et du MgN*6H₂O respectivement. Le MgN*6H₂O a été fabriqué également sans matière d'ensemencement comme la masse fondue de MgN*6H₂O s' st facilement solidifiée.

Exemple 6 - fabrication de pastilles de MgN-AN et CN (selon l'invention)

Une masse fondue comportant 67 % de CN en poids, 4.0 % d'AN en poids, 10 % de MgN en poids et 20 % d'eau en poids a été maintenue à une température de 110°C. La masse fondue a été refroidie à 65°C et une matière
5 d'ensemencement y a été soigneusement mélangée comme des gouttes tombaient sur une plaque métallique froide.

Des pastilles dures se sont formées sur la plaque pendant 60 secondes. La matière d'ensemencement s'est formée en laissant la composition de la masse fondue se cristalliser dans un dessiccateur pendant 2 ou 3 jours, puis en
10 broyant en fine poudre.

Exemple 7- mélange de CN, AN et CaCl₂ (selon l'invention)

Une masse fondue comportant 50 % de CN en poids, 4 % d'AN en poids, 26.5 % de CaCl₂ en poids et 18 à 20 % d'eau en poids a été fabriquée en faisant fondre un mélange de NH-CN et CaCl₂*2H₂O (130-140°C).

15 En utilisant la procédure décrite dans 4b (matière d'ensemencement ajoutée à 120°C), de bonnes particules se sont formées en l'espace de 30 secondes sur une plaque froide en acier. Les particules étaient des particules de CaCl₂ CaN-AN solidifiées de façon homogène.

Exemple 8 - mélange de CN et KN (selon l'invention)

20 Une masse fondue comportant 74 % de CN en poids, 14 % de KN en poids et 12 % d'eau en poids a été faite en évaporant l'eau d'une solution de CN-KN-H₂O. La température de la masse fondue a été réduite à 86°C, app. 5-6°C en dessus du point de cristallisation. 3 % en poids de matière d'ensemencement finement granulée y a été soigneusement mélangée et des gouttelettes sont
25 tombées sur une plaque métallique froide (23°C).

Pendant 50-60 secondes, des pastilles/particules dures se sont formées sur la plaque.

La bonne matière d'ensemencement a été faite en laissant la composition de la masse fondue se cristalliser dans un dessiccateur pendant 2 à 3 jours et puis en
30 broyant le solide formé en poudre.

Ainsi, en appliquant :

- une bonne masse fondue ou une bonne composition de CN-eau ;
- une bonne température de la masse fondue (au ou en dessous du point de cristallisation) ;
- 35 - une bonne matière d'ensemencement (comportant les phases d'équilibre de la matière en solidification) ;

- un tapis de refroidissement ou un système semblable qui octroie 20-70 secondes ou plus pour la cristallisation,

il a été possible de trouver un procédé pour la production de particules solides de CN (CN+eau de cristallisation) sans AN. Le procédé peut être appliqué pour la fabrication de solides de plusieurs systèmes à base de nitrate contenant du Ca, Mg, K, Na, NH₄ ou des mélanges de ces nitrates ou des mélanges de nitrates et de chlorures.

10

15

20

25

30

35

40

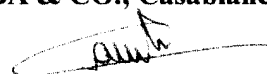
Revendications du brevet

1. Un procédé pour la production de produits contenant du nitrate (engrais, produits techniques) à partir de masses fondues en surfusion, où une
5 solution de XN-eau est évaporée jusqu'à une teneur de 50 à 99.8 % en poids de XN, où X est un ou plus choisi parmi Ca, Mg, NH₄, Na et K, N est le nitrate, la masse fondue est refroidie et maintenue à une température qui correspond, ou qui est inférieure, au point de cristallisation ; une poudre solide finement divisée de XN comportant les phases d'équilibre est ajoutée à la
10 masse fondue, sur quoi des gouttes de masse fondue se forment et sont laissées pour se refroidir et se solidifier pendant une durée allant jusqu'à 70 secondes.
2. Le procédé selon la revendication 1, où la teneur en XN est de 70 à 99.5 % en poids.
- 15 3. Le procédé selon la revendication 1, où un tapis de refroidissement est utilisé pour la solidification des particules.
4. Le procédé selon la revendication 3, où le tapis est refroidi par l'air, l'eau, l'huile ou un autre milieu.
5. Le procédé selon la revendication 1, où les gouttes de masse fondue se
20 refroidissent et se solidifient pendant 20-70 secondes.
6. Le procédé selon la revendication 1, où la température est maintenue de préférence à 0-10°C en dessous du début du point de cristallisation de la masse fondue.
7. Le procédé selon la revendication 1, où le nitrate de calcium est produit
25 et le CN*2H₂O et le CN*3H₂O sont utilisés comme particules d'ensemencement.
8. Le procédé selon la revendication 1, où des particules se forment avec une dimension particulière comprise entre 0.2 et 0.8 mm, de préférence entre 0.4 et 0.6 mm.
- 30 9. Le procédé selon la revendication 1, où des particules sont faites à partir d'une masse fondue comportant 74 % en poids de nitrate de calcium, 14 % en poids de nitrate de potassium et 12 % en poids d'eau.
10. Le procédé selon la revendication 1, où des particules solides composées d'un mélange chimique homogène de nitrates, de chlorures et
35 d'eau cristalline sont produites.
11. Le procédé selon la revendication 10, où des particules solides sont faites à partir d'une masse fondue composée essentiellement de 50 % en poids

de nitrate de calcium, 4 % en poids de nitrate d'ammonium, 26.5 % en poids de chlorure de calcium et 18-20 % en poids d'eau.

(DEUX CENT SOIXANTE SEPT LIGNES)
(NEUF PAGES)

YARA INTERNATIONAL ASA
P.P. SABA & CO., Casablanca



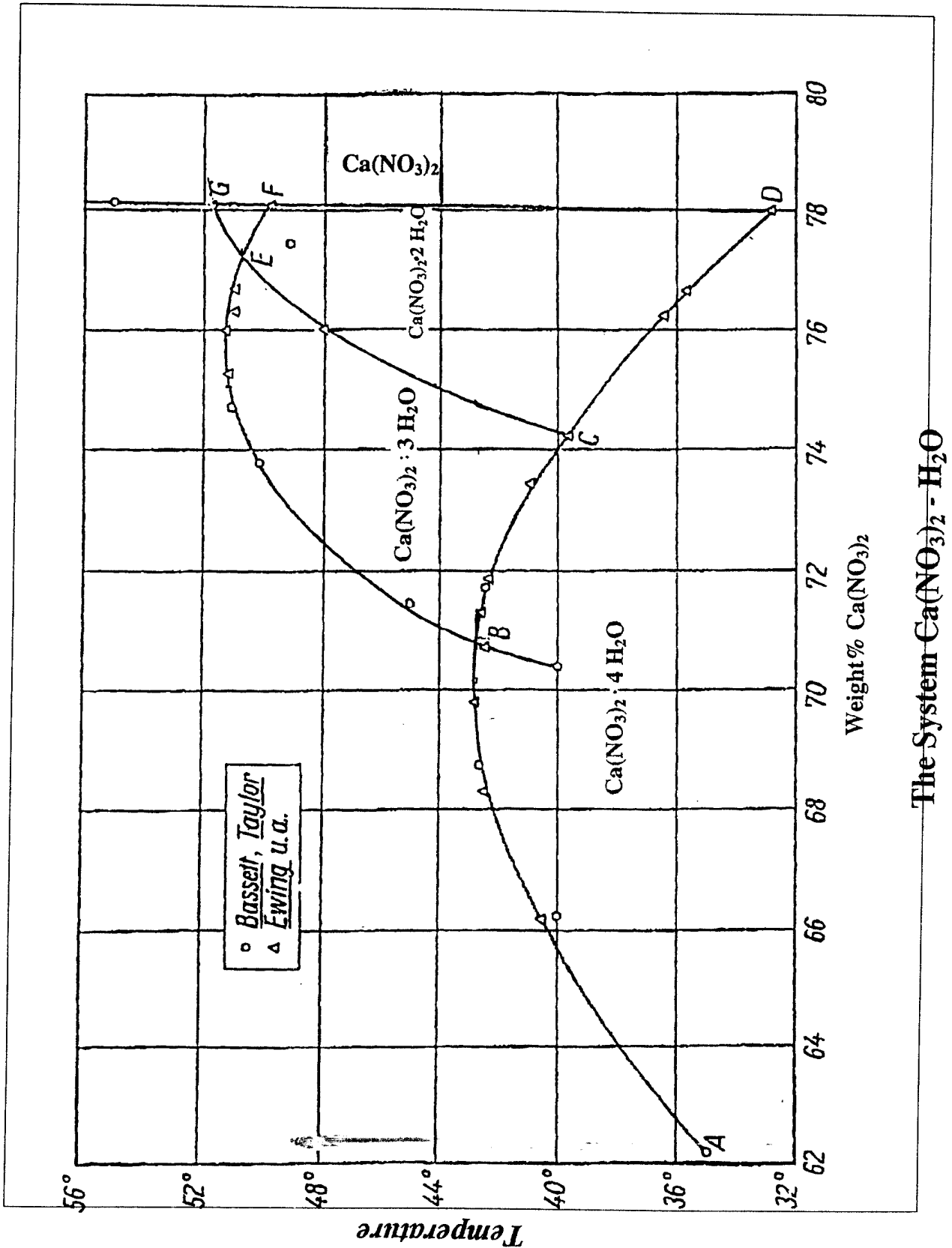


Fig. 1