



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 33344 B1** (51) Cl. internationale : **C05D 9/00**

(43) Date de publication :  
**01.06.2012**

---

(21) N° Dépôt :  
**34425**

(22) Date de Dépôt :  
**06.12.2011**

(30) Données de Priorité :  
**07.05.2009 EP 09159679.1**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/EP2010/052042 18.02.2010**

(71) Demandeur(s) :  
**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., Carel van Bylandtlaan  
30 NL- 2596 HR THE HAGUE (NL)**

(72) Inventeur(s) :  
**GARCIA MARTINEZ, Rafael Alberto ; HUTTER, Klaas J**

(74) Mandataire :  
**ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN ENGRAIS CONTENANT DU SOUFRE  
ÉLÉMENTAIRE**

(57) Abrégé : Cette invention concerne un procédé de fabrication d'un engrais contenant du soufre élémentaire. Ce procédé fait intervenir un broyeur à dispersion dans lequel un rotor tourne dans un stator à fentes pour humidifier du soufre élémentaire dans un liquide (de préférence un liquide aqueux) et obtenir ainsi une dispersion de soufre élémentaire moulu dans le liquide. Cette dispersion est combinée à d'autres composants pour donner un mélange de soufre et d'autres composants, lequel mélange est granulé dans une unité de granulation pour donner un engrais contenant du soufre élémentaire granulé.

RESUME

Cette invention concerne un procédé de fabrication d'un engrais contenant du soufre élémentaire. Ce procédé fait intervenir un broyeur à dispersion dans lequel un rotor tourne dans un stator à fentes pour humidifier du soufre élémentaire dans un liquide (de préférence un liquide aqueux) et obtenir ainsi une dispersion de soufre élémentaire moulu dans le liquide. Cette dispersion est combinée à d'autres composants pour donner un mélange de soufre et d'autres composants, lequel mélange est granulé dans une unité de granulation pour donner un engrais contenant du soufre élémentaire granulé.

N° 34425  
du 06.12.2011

01 JUIN 2012

## PROCÉDE DE FABRICATION D'UN ENGRAIS CONTENANT DU SOUFRE ELEMENTAIRE

### DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention fournit un procédé pour fabriquer un engrais contenant du soufre élémentaire.

### CONTEXTE DE L'INVENTION

L'augmentation au niveau de la demande sur les engrais contenant du soufre s'explique par la découverte du fait que les faibles rendements des cultures dans quelques cas peuvent être liés au manque du soufre dans le sol. Le Canola est un exemple des espèces qui nécessitent beaucoup de soufre. Le Canola est une importante culture commerciale à l'Alberta au Canada et il nécessite une grande quantité de soufre à n'importe quelle étape de sa croissance. Un manque de soufre peut causer de graves réductions au niveau du rendement et de la qualité de la culture.

Les procédés de fabrication des engrais contenant du soufre de type phosphate impliquent souvent l'utilisation ou l'introduction des sulfates. Un des inconvénients du sulfate est qu'il est très mobile dans le sol et se filtre facilement à travers la zone racinaire, ce qui fait que les éléments nutritifs du sulfate ne sont pas disponibles pour les plantes.

Le soufre élémentaire ne filtre pas dans le sol aussi facilement que le sulfate. Par contre, les particules de soufre élémentaire ayant la taille des microns (par exemple, entre 1 et 200  $\mu\text{m}$ ) sont oxydées pour obtenir le sulfate de soufre qui est la forme utilisée par les plantes et par les bactéries du sol durant la saison de culture. Par conséquent, le soufre élémentaire peut être considéré comme une forme à libération retardée (temporisée) des éléments nutritifs de soufre pour les végétaux qui sont moins susceptibles de filtrer à travers la zone racinaire. Il est donc avantageux d'avoir une grande proportion de soufre présente dans les engrais en tant que soufre élémentaire. En outre, le soufre élémentaire offre quelques bénéfices additionnels à l'agriculture, y compris son rôle en tant que fongicide contre quelques micro-organismes, un pesticide contre quelques ennemis des cultures et en tant qu'agent de décomposition des résidus des plantes et de l'amélioration de l'utilisation des éléments nutritifs du phosphore et de l'azote ainsi que la réduction du pH des sols alcalins et calcaires.

Il est donc avantageux d'intégrer du soufre dans les engrais contenant du soufre en tant que soufre élémentaire.

Des procédés de fabrication des engrais contenant du soufre, dans lesquels est utilisé le soufre élémentaire, sont connus dans le domaine. NZ 213682 présente un procédé de fourniture du soufre pour l'utilisation dans un engrais contenant du soufre dans lequel le soufre liquide est ajouté à l'acide phosphorique, dans lequel l'acide phosphorique est à un niveau d'énergie élevé de

cisaillement dans un vortex à énergie élevée. Cela donne lieu à la dispersion du soufre dans l'acide phosphorique, qui peut être utilisé dans la formation de l'engrais triple superphosphate contenant du soufre. La dispersion du soufre est combinée et mise en réaction avec le phosphate de calcium minéral, et le matériau résultant est granulé. US 4,372,872 présente un procédé dans lequel une suspension de soufre est produite par l'agitation d'un médium aqueux avec un mélangeur à cisaillement élevé, et l'introduction du soufre (particulaire ou fondu) dans le médium agité. Les suspensions de soufre peuvent être appliquées au sol. Les inventeurs des présentes ont observé qu'avec de telles méthodes de fabrication de soufre pour l'introduire dans les engrais, il est difficile d'éviter la production de particules de soufre relativement grandes et ces derniers causent des difficultés opérationnelles au cours de la fabrication de l'engrais telles que la construction de particules dans l'appareil et le bouchage possible des équipements et des lignes du procédé. Il est également difficile d'intégrer lesdites relativement grandes particules de soufre et les lier aux autres composants de l'engrais.

WO 2008/089568 révèle un procédé de broyage humide de la charge d'alimentation de soufre dans laquelle les hydrocyclones sont utilisés pour séparer les particules de soufre élémentaire ayant sélectionné les répartitions granulométriques. Le produit peut être traité davantage pour produire un engrais à base de soufre. Dans les exemples de WO 2008/089568 un broyeur à boulets est utilisé comme première étape de broyage et un broyeur Vertimill comme unité de broyage secondaire. Un des inconvénients du procédé de broyage humide est sa complexité (un nombre d'équipements de procédé sont nécessaires) et que le procédé est à forte consommation d'énergie. Aucune mention d'un broyeur à dispersion n'est faite.

Dans (Powder Technology) 146 (2004), 193 à 199, Yalcine et al. décrivent un procédé humide basé sur un broyeur à boulets pour la production de soufre finement divisé qui peut être utilisé dans un procédé d'acidification du sol. De tels procédés de broyage nécessitent des appareils qui peuvent être complexes et chers étant donné qu'ils doivent résister à la corrosion.

WO 2004/043878 révèle un procédé de fabrication des engrais contenant du soufre comprenant les étapes suivantes :

- a. mélanger l'ammoniac, l'acide phosphorique et l'eau dans une unité de réaction pour obtenir un mélange de phosphate d'ammonium ;
- b. introduire le mélange de l'étape (a) dans une unité de granulation pour obtenir des granules,

où une phase liquide comprenant du soufre élémentaire est mise en contact avec l'ammoniac, l'acide phosphorique et l'eau dans l'unité de réaction de l'étape (a) ou introduite dans l'unité de granulation de l'étape (b). Aucune mention de broyage du soufre élémentaire n'est faite.

US 5 522 553 révèle un broyeur à dispersion et plus particulièrement un procédé et un appareil pour la production de suspensions liquides d'une matière finement divisée, comme dans la fabrication de peintures, les encres d'impression, les laques, les revêtements de papier carbone, dans le traitement des eaux usées et les liquides similaires. Il n'y a aucune suggestion dans US

5 522 553 d'utiliser un broyeur à dispersion dans un procédé de fabrication d'un engrais contenant du soufre élémentaire.

Les inventeurs des présentes ont cherché à fournir un procédé alternatif pour fabriquer un engrais contenant du soufre élémentaire. En particulier, les inventeurs des présentes ont cherché à fournir un procédé plus simple est à faible consommation d'énergie pour fabriquer un engrais contenant du soufre élémentaire.

En outre, les inventeurs des présentes ont cherché à fournir un procédé de fabrication d'un engrais contenant du soufre élémentaire dans lequel la taille des particules de soufre élémentaire peut être facilement contrôlée.

### RESUME DE L'INVENTION

Ainsi, la présente invention fournit un procédé de fabrication d'un engrais contenant du soufre élémentaire, comportant les étapes ci-dessous :

- a. utiliser un broyeur à dispersion, dans lequel un rotor tourne dans un stator à fentes pour humidifier du soufre élémentaire dans un liquide, et obtenir ainsi une dispersion du soufre élémentaire moulu dans le liquide ;
- b. combiner la dispersion du soufre élémentaire moulu avec d'autres composants pour donner un mélange du soufre élémentaire et d'autres composants ;
- c. granuler le mélange dans une unité de granulation pour donner un engrais contenant du soufre élémentaire granulé.

Il a été étonnamment observé que le procédé de la présente invention intègre de manière efficace le soufre élémentaire dans l'engrais d'une manière étonnamment simple. De faibles quantités de poussière de soufre sont créées par le procédé de granulation, ce qui améliore les aspects de sécurité du procédé.

Le procédé de la présente invention a un avantage important qui est le fait de permettre de sélectionner et contrôler (ou gérer) de près la taille et la répartition granulométrique des particules de soufre dans le produit fertilisant, qui est à son tour avantageux étant donné que l'efficacité de l'engrais enrichi par du soufre est affectée par la taille des particules de soufre et leur répartition granulométrique. La taille des particules de soufre et leur répartition granulométrique réelles dans le produit fertilisant peuvent être sélectionnées par exemple sur la base des milieux agricoles (par exemple, le sol et les conditions climatiques) pour lesquels est destiné l'engrais.

Il a été également observé qu'en utilisant un broyeur à dispersion, la quantité d'équipements et d'énergie nécessaire est relativement basse (par rapport par exemple au procédé révélé dans WO 2008/089568 comme susmentionné) ; selon la présente invention, l'humidification du soufre peut être effectuée en une seule étape, alors que d'autres procédés d'humidification connus (comme décrit par exemple dans WO 2008/089568) nécessitent plusieurs étapes pour la réaliser et cela sans un bon contrôle de la taille et la répartition granulométrique des particules de soufre dans le produit fertilisant.

### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans l'étape (a) du procédé de l'invention, le soufre élémentaire dans un liquide (de préférence un liquide aqueux) est humidifié dans un broyeur à dispersion, dans lequel un rotor tourne dans un stator à fentes, fournissant ainsi une dispersion de soufre élémentaire moulu dans le liquide. Le liquide et le soufre élémentaire sont entraînés par la rotation du rotor dans l'ensemble rotor/stator, et accélérés et chassés radialement à travers les ouvertures du stator à fentes. A chaque passage par l'ensemble rotor/stator, le soufre élémentaire est exposé à une combinaison de cisailage mécanique et hydraulique de manière à ce que la taille des particules de soufre soit réduite.

Le rotor tourne à très grandes vitesses, préférablement de manière à ce que la vitesse périphérique soit entre 1500 et 3500 mètres par minute, plus préférablement entre 2000 et 3000 mètres par minute. Les vitesses périphériques plus élevées génèrent un intrant énergétique élevé dans le broyeur à dispersion et engendrent des particules de soufre à plus petite taille. La vitesse doit être suffisamment élevée pour atteindre la taille des particules requise.

Un broyeur à disposition préféré a un rotor à fentes dans le stator à fentes. Lorsque les fentes du rotor et du stator s'alignent les unes avec les autres, le liquide et le soufre élémentaire sont éjectés à partir des fentes du rotor dans les fentes du stator. Des broyeurs à dispersion convenables sont décrits dans US 5 522 553 et ils sont disponibles de chez Kady International, USA.

Le soufre élémentaire utilisé dans la composition de l'engrais et dans le procédé de la présente invention peut être obtenu à partir de toute source convenable quelconque. Dans un mode de réalisation de la présente invention, le soufre élémentaire est obtenu à partir d'un procédé industriel, tel que l'enlèvement des composants de soufre indésirables à partir du gaz naturel.

Le soufre élémentaire utilisé peut être du soufre chimique d'une grande pureté (> 99,9%S) étant donné qu'il est obtenu à partir du procédé Claus. Cependant, le procédé de la présente invention peut utiliser du soufre élémentaire d'une pureté remarquablement plus faible que celle de celui-ci. Des exemples des matériaux contenant du soufre pareil sont le gâteau de filtration de soufre étant donné qu'il est obtenu par la fusion de soufre et des opérations de filtration et le soufre obtenu par plusieurs procédés d'enlèvement du gaz H<sub>2</sub>S chimique et biologique. Typiquement, de telles sources de soufre peuvent contenir n'importe quelle proportion entre 30 et 99,9% en poids, préférablement entre 50 et 99,5% en poids, plus préférablement entre 60 et 99,0% en poids de soufre.

Le soufre peut être ajouté dans le broyeur à dispersion soit fondu soit solide, mais il est préférable de l'ajouter en son état solide parce que cela permet d'éviter la nécessité de garder le soufre à une haute température (le soufre fond à une température dépassant 120°C). Il est préférable d'ajouter le soufre sous la forme de granulés, par exemple des granulés roto-moulés d'une taille moyenne entre 3 et 4 mm.

Le liquide de l'étape (a) peut être sélectionné à partir d'une grande variété de liquides mais il est préférable qu'il soit un liquide aqueux. Le liquide aqueux peut être une solution acide et aqueuse telle qu'une solution aqueuse d'acide phosphorique ou sulfurique et il est préférablement sélectionné à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphorique, une solution aqueuse de

phosphate d'ammonium, une solution aqueuse de sulfate d'ammonium et une combinaison de celles-ci. Si le liquide est une solution aqueuse d'acide phosphorique, il est préférable que l'acide phosphorique ait une force égale à entre 1 et 60% de  $P_2O_5$  dans l'eau, plus préférablement entre 5 et 50%.

Il est préférable que le liquide aqueux contienne le moins possible d'eau pour éviter de dépasser le niveau d'eau du procédé ; tout excès d'eau introduit dans le procédé de production d'engrais doit être éliminé à un stade tardif rendant ainsi le procédé plus complexe et plus consommateur d'énergie.

Sur la base du poids combiné du soufre et du liquide aqueux dans l'étape (a), le poids du soufre élémentaire est préférablement entre 10 et 70% en poids, plus préférablement entre 5 et 50% en poids, encore plus préférablement entre 10 et 40% en poids.

Dans un mode de réalisation de l'invention, un ou plusieurs surfactants sont ajoutés durant l'étape (a) ou l'étape (b). Le ou les surfactants peuvent être ajoutés dans le liquide avant que le soufre élémentaire ne soit humidifié, ou peut être ajouté à la dispersion du soufre élémentaire moulu avant ou durant la combinaison avec d'autres composants. Les surfactants peuvent aider à réduire en plus la production de la poussière de soufre durant la fabrication d'engrais, peuvent aider dans la granulation d'engrais dans l'étape (c) et peuvent réduire la viscosité de la dispersion du soufre élémentaire produite dans l'étape (a) et/ou le mélange du soufre élémentaire produit dans l'étape (b). Les surfactants peuvent contenir des surfactants cationiques tels que l'oxyde d'éthylène ou l'adduit d'oxyde de propylène d'une anme aliphatique, ou peuvent contenir des surfactants anioniques tels que le lignosulfonate. Typiquement, l'un ou les plusieurs surfactants sont ajoutés en une quantité avec laquelle l'engrais contenant du soufre élémentaire granulé comprend entre 0,001 et 5,0% en poids de surfactants, préférablement entre 0,10 et 1,5% en poids, sur la base du poids total de l'engrais granulé.

Dans un procédé discontinu préféré pour effectuer l'étape (a), le liquide est ajouté d'abord dans le broyeur à dispersion, le broyeur est mis en marche et ensuite le soufre est ajouté au cours d'une période de temps relativement courte. Le taux d'addition de soufre est préférablement le plus vite possible sans surcharger le broyeur.

L'intrant énergétique durant le broyage peut être exprimé en tant que puissance par unité de volume ou quantité de soufre traité, par exemple, KWh/m<sup>3</sup> de soufre traité ou KWh/tonne de soufre traitée. L'intrant énergétique affecte la taille des particules de soufre moulu dans la dispersion résultant, il est donc choisi selon la taille des particules désirée. L'intrant énergétique élevé donne de petites tailles de particules. Pour un broyeur particulier, l'intrant énergétique élevé peut être atteint en réduisant la quantité du soufre moulu. De préférence, l'intrant énergétique est entre 10 (préférablement dépassant 20) et 1000 KWh/tonne de soufre traitée, plus préférablement entre 50 et 100 KWh/tonne de soufre traitée, encore plus préférablement entre 65 et 85 KWh/tonne de soufre traitée. Une partie de cette énergie élevée sera transférée vers la dispersion en cours de la formation dans l'étape (a) comme une énergie thermique augmentant ainsi la température de celle-ci. Une telle augmentation de température peut être contrôlée par l'utilisation d'un échangeur thermique approprié (pouvant être intégré dans le broyeur à dispersion). Les températures préférées pour l'humidification du soufre élémentaire sont entre 0

et 120°C, plus préférablement entre 15 et 80°C. Dans certains mode de réalisation, cette augmentation de température évite des étapes de chauffage supplémentaires économisant ainsi l'énergie est les coûts d'équipements.

Un avantage du procédé de l'invention est que par le contrôle des paramètres dans l'étape (a), spécifiquement la taille des fentes dans le stator et facultativement dans le rotor, la vitesse périphérique du rotor et l'intrant énergétique, et/ou les caractéristiques physico-chimiques du liquide (composition, température, viscosité), il est possible de contrôler la taille des particules et leur répartition granulométrique de la dispersion résultante. Il est important de pouvoir contrôler la taille des particules de soufre car la taille des particules affecte l'efficacité (taux de libération) de l'engrais contenant du soufre. Le taux d'oxydation des particules de soufre par rapport au sulfate est affecté par la taille des particules, voir par exemple Boswell et al., Fertilizer Research 35, 127 à 149, 1993. Pour différents milieux agricoles ayant différents sols et conditions climatiques, il peut être souhaitable d'avoir différentes répartitions granulométriques pour atteindre une oxydation de particules de soufre et une libération de sulfate efficaces. Par conséquent, la présente invention permet à l'expert de produire un engrais contenant du soufre élémentaire dont la taille des particules de soufre est conçue pour un lieu agricole spécifique.

Les inventeurs croient aussi que la présente invention fournit aux particules de soufre une forme qui a une surface plus élevée par rapport au taux de volume que les particules substantiellement sphériques produites dans d'autres procédés tels que les procédés par grelonage (humide). Les particules ayant une surface élevée par rapport au taux de volume sont préférées car l'oxydation de soufre sera plus rapide avec une surface élevée (voir Watkinson et al., Fertilizer research 35, 115 à 126, 1993). En outre, les particules ayant une surface élevée par rapport au taux de volume peuvent aussi avoir une meilleure mouillabilité de manière à ce qu'elles soient intégrées plus facilement dans l'engrais contenant du soufre avec une meilleure adhésion et moins de poussière de soufre au cours de l'étape de granulation (c).

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'engrais contenant du soufre élémentaire est un engrais triple superphosphate. A l'étape (a) le liquide est une solution aqueuse d'acide phosphorique, et à l'étape (b), la dispersion du soufre moulu dans la solution d'acide phosphorique est mélangée et mise en réaction avec le phosphate de calcium minéral, donnant ainsi un mélange de soufre et de phosphate de calcium soluble. A l'étape (a), l'acide phosphorique a préférablement une force entre 5 et 60% en poids de  $P_2O_5$ , plus préférablement entre 10 et 50% en poids de  $P_2O_5$  et la dispersion de soufre moulu dans l'acide phosphorique résultant comprend préférablement entre 1 et 60% en poids de soufre et entre 5 et 55% de  $P_2O_5$  sur la base du poids de la dispersion, plus préférablement entre 20 et 40% en poids de soufre et entre 10 et 50% en poids de  $P_2O_5$ . A l'étape (b), les quantités relatives du phosphate de calcium minéral et la dispersion du soufre élémentaire dans l'acide phosphorique sont préférablement réglées de manière à ce que le taux R (le taux de  $P_2O_5$  à partir du phosphate de calcium minéral par rapport au  $P_2O_5$  à partir d'acide phosphorique) soit entre 2,0 et 2,8 (cela variera selon la qualité du phosphore de calcium minéral et d'acide phosphorique). A l'étape (b) la dispersion du soufre élémentaire moulu est combinée avec du phosphate de calcium minéral en utilisant des méthodes connues par toute personne expérimentée en la matière. Par exemple, pour fabriquer le triple superphosphate non-granulaire (qui est utilisé en tant qu'intermédiaire pour la production d'engrais composé par des procédés de granulation), la dispersion du soufre élémentaire moulu



peut être combinée avec du phosphate de calcium minéral dans un mélangeur convenable tel qu'un mélangeur conique. Alternativement, pour fabriquer le triple superphosphate granulaire, du phosphate de calcium minéral finement moulu (par exemple 80% à travers une maille 200) est préférablement combiné avec la dispersion du soufre élémentaire moulu à une température de 9 à 105°C (éventuellement avec l'ajout de la vapeur pour atteindre ces températures) dans un réacteur qui est préférablement agité.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'engrais contenant du soufre élémentaire est un engrais contenant du soufre-phosphate d'ammonium, du soufre et du phosphate diammonique ou du soufre-azote/phosphore/potassium, à l'étape (b) la dispersion du soufre élémentaire moulu dans le liquide est mélangée et mise en réaction avec de l'ammoniac, donnant ainsi un mélange de soufre et de phosphate d'ammonium. A l'étape (a), de préférence, une solution aqueuse d'acide phosphorique est utilisée comme liquide ayant préférablement une force d'entre 5 et 60% en poids de  $P_2O_5$ , plus préférablement entre 10 et 50% en poids de  $P_2O_5$  et la dispersion du soufre élémentaire moulu résultante dans l'acide phosphorique comprend préférablement entre 1 et 60% en poids de soufre et entre 5 à 55% en poids de  $P_2O_5$  sur la base du poids de la dispersion, plus préférablement entre 20 et 50% en poids (préférablement moins de 40% en poids) de soufre et entre 10 et 50% en poids de  $P_2O_5$ . A l'étape (b), la quantité d'ammoniac est déterminée par le produit requis. Pour produire l'engrais contenant du soufre-phosphate d'ammonium, le rapport molaire d'ammoniac et d'acide phosphorique est typiquement maintenu dans des valeurs entre 0,5 et 1,0. Pour produire l'engrais contenant du soufre et du phosphate diammonique, le rapport molaire d'ammoniac et d'acide phosphorique est maintenu dans des valeurs entre 1,2 et 2,0. Pour produire l'engrais contenant du soufre-azote/phosphore/potassium, le rapport molaire d'ammoniac et d'acide phosphorique est maintenu dans des valeurs entre 0,7 et 1,7. La dispersion du soufre élémentaire et l'ammoniac sont préférablement mélangés à l'étape (b) dans un pré-neutralisateur ou un réacteur croisé à conduit. L'ammoniac est préférablement fourni en tant qu'ammoniac anhydre. La réaction d'acide phosphorique et d'ammoniac est exothermique et donne typiquement un mélange fort dans un pré-neutralisateur ou un réacteur croisé à conduit de telle manière qu'il n'est pas nécessaire d'agiter à nouveau. Le temps de résidence dans le réacteur croisé à conduit est préférablement de quelques secondes, par exemple entre 1 et 5 secondes. Le temps de résidence dans le pré-neutralisateur est susceptible d'être plus long, par exemple entre 30 et 60 minutes. Pour produire l'engrais contenant du soufre-azote/phosphore/potassium, il est nécessaire d'intégrer le potassium dans l'engrais. Cela peut être réalisé à l'étape (b) en mélangeant la dispersion du soufre élémentaire moulu dans l'acide phosphorique avec l'ammoniac et un sel de potassium. Alternativement, cela peut être réalisé à l'étape (c) en ajoutant un sel de potassium à l'unité de granulation. Egalement, cela peut être réalisé à l'étape (a) ou avant en ajoutant un sel de potassium (ou une solution de celui-ci) avant ou durant l'humidification.

A l'étape (c) du procédé de l'invention, le mélange du soufre élémentaire et autres composants est granulé dans une unité de granulation pour donner un engrais contenant du soufre élémentaire granulé. Le terme « unité de granulation » est utilisé pour décrire un dispositif servant à former des granules du produit fertilisant. Les unités de granulation communément utilisées sont décrites dans Chemical Engineers' Handbook de Perry, Chapitre 20 (1997). Les unités de granulation préférées sont les tambours de granulation, les mélangeurs à pales (malaxeur

à axe vertical) ou les plateaux de granulation. Préférentiellement, le mélange est pompé et distribué sur un lit roulant d'un matériau dans un tambour de granulation. L'eau et la vapeur peuvent être facultativement ajoutées dans l'unité de granulation pour contrôler la température du procédé de granulation selon le besoin. Des particules d'engrais recyclées peuvent être facultativement ajoutées à l'unité de granulation. Les particules d'engrais recyclées ajoutent des agents de granulation et de nucléation. Elles sont obtenues à partir du produit fertilisant final. Ils ont convenablement de petites tailles de particules (appelés des fines hors spécifications).

D'autres ingrédients peuvent être ajoutés au cours du procédé de fabrication pour adapter les produits fertilisants à leur utilisation finale désirée. Les exemples comprennent des micro-éléments nutritifs tels que le bore, le potassium, le sodium, le zinc, le manganèse, le fer, le cuivre, le molybdène, le cobalt, le calcium, le magnésium et des combinaisons de ceux-ci. Ces éléments nutritifs peuvent être fournis sous forme élémentaire ou sous forme de sels, par exemple comme les sulfates, les nitrates ou les halogénures. La quantité des micro-éléments nutritifs des plantes dépend du type d'engrais désiré et est généralement dans la portée entre 0,1 et 5%, selon le poids total des granules.

L'engrais contenant du soufre élémentaire granulé obtenu à l'étape (c) est préférentiellement séché dans un dispositif de séchage. Dans un mode de réalisation préféré, l'engrais est refroidi par l'air dans le dispositif de séchage, évitant ainsi le besoin d'équipement de séchage supplémentaire. Alternativement, des dispositifs de séchage dans lesquelles le transfert de chaleur pour le séchage est effectué par le contact direct entre le solide humide et les gaz sont utilisés, permettant ainsi une étape de séchage plus rapide. Typiquement, le dispositif de séchage est un séchoir rotatif.

De préférence, les granules d'engrais contenant du soufre élémentaire granulé sont stockées avec leur taille dans une unité de stockage pour atteindre une répartition granulométrique plus uniforme. Typiquement, les granules surdimensionnées sont écrasées et retournées vers l'unité de stockage alors que les granules très petites sont retournées vers l'unité de granulation en tant que des fines hors spécification. Une portée de taille préférée pour les granules d'engrais est entre 1,5 et 5,0 mm, plus préférentiellement entre 2 et 4 mm, exprimée en tant que le diamètre moyen des granules. L'utilisation des granules de cette portée est plus susceptible de donner lieu à une distribution plus égale des ingrédients d'engrais dans le sol après l'application des granules au sol.

En plus, il est préféré que la taille des particules et leur répartition granulométrique du soufre élémentaire granulé dans la dispersion fournie dans l'étape (a) soient contrôlées. Convenablement et préférentiellement, la taille des particules et leur répartition granulométrique sont contrôlées en contrôlant un ou plusieurs d'entre : la taille des fentes du stator, la taille des fentes du rotor, la vitesse périphérique du rotor, l'intrant énergétique et les caractéristiques physico-chimiques (composition, température, viscosité) du liquide.

Les Exemples non-limitatifs suivants illustrent l'invention.

### **Préparation de la dispersion du soufre élémentaire solide dans l'acide phosphorique**

Un broyeur à dispersion, fabriqué par Kady International (modèle OC-30, en acier inoxydable, ayant une chemise de refroidissement, d'une capacité de fonctionnement de 20 à 60 gallons, équipé d'un Moteur de 30 chevaux et un contrôleur à fréquences variables) a été utilisé

pour moudre le soufre élémentaire. Le broyeur à dispersion a été remplis avec entre 200 et 300 Kg de 40 à 50% de  $P_2O_5$  d'acide phosphorique de qualité d'engrais commercial.

L'unité a été démarrée à une vitesse minimale, et la quantité requise des granulés de soufre solide (qui ont formé du soufre chimique brillant) a été ajoutée dans l'unité à un rythme constant et rapide, pour préparer la concentration de boue désirée (entre 10 et 60% en poids, selon l'expérimentation).

Une fois la totalité du soufre a été ajoutée dans l'unité, la vitesse a été augmentée à la valeur prévue et le chronomètre a été lancé pour mesurer le temps de résidence du procédé discontinu. Les données ont été enregistrées au cours de la période de résidence (par exemple, la consommation actuelle, le temps, la température, les observations visuelles, etc.). Des échantillons peuvent également être pris durant le broyage.

Si une limite de température a été fixée pour une expérimentation donnée, le refroidissement de l'eau pour la chemise commençait avec cette température (généralement entre 50 et 80°C ; dans les exemples présentés, lorsque les températures ne sont pas indiquées la température a été fixée entre 55 et 60°C). Dans quelques cas durant le procédé de broyage, un modificateur de viscosité a été utilisé (le lignosulfonate de calcium, un surfactant anionique disponible de chez Borregaard-Lingotech (Rothschild, WI, USA), dans une proportion entre 0,025% en poids et 5,0% en poids sur la base du poids de la boue en cour de préparation.

Une fois le temps de résidence est terminé, la vitesse a été réduite au minimum, les échantillons finaux ont été pris et le produit a été transféré vers une cuve de stockage agitée (et plus d'échantillons sont pris si nécessaire).

### Contrôle de la répartition granulométrique des particules

Les paramètres du procédé de fabrication des dispersions du soufre élémentaire dans l'acide phosphorique ont été modifiés pour donner différentes répartitions granulométriques. Le Tableau 1A présente comment le fait de modifier chacun d'entre le pourcentage du poids du soufre élémentaire, la vitesse du rotor et la durée de broyage affecte la répartition granulométrique des particules :

Tableau 1A

Conditions : % de S dans la boue/Vitesse (Hz)/Temps de résidence (min)	% au tamis, maille en $\mu\text{m}$					
	500	212	150	106	75	53
10/30/10	86,1	43,2	31,8	23,4	16,4	10,0
10/30/30	99,2	67,1	51,9	39,0	30,4	21,8
10/45/20	100	89,5	73,9	59,5	49,5	39,9
10/45/50	100	98,9	85,4	68,6	54,2	42,6
10/55/20	100	97,4	82,3	63,3	58,7	36,7
10/55/50	100	99,9	96,5	79,6	63,7	48,4
15/55/50	100	100	96,1	80,3	67,0	55,0
25/55/50	100	98,8	88,6	75,3	63,1	54,3

30/52/18 <sup>(1) (2)</sup>	100	96,6	85,0	71,6	60,2	51,3
35/55/50	100	97,4	87,6	76,6	65,8	57,4
40/56/20 <sup>(1) (2)</sup>	100	92,8	81,6	70,6	61,3	53,2
50/53/25 <sup>(1) (2)</sup>	100	87,0	78,4	69,2	60,8	53,8
60/48/28 <sup>(1) (2)</sup>	99,9	76,8	69,2	62,3	56,6	51,6

<sup>(1)</sup> La consommation d'énergie en KWh/tonne de soufre traitée était de 70,9 (30/52/18), 68,2 (40/56/20), 63,8 (50/53/25) et 52,2 (60/48/28).

<sup>(2)</sup> Quantité du modificateur de viscosité utilisée dans le test : 0,9% en poids (30/52/18), 1,2% en poids (40/56/20), 1,5% en poids (50/53/25) et 0,9% en poids (60/48/28).

### **Préparation de la dispersion du soufre élémentaire dans l'acide phosphorique en utilisant du soufre fondu**

Le soufre élémentaire fondu a été préparé dans deux cuves (fondeurs) à fond plat et avec chemise de vapeur ayant un volume de fonctionnement entre 30 et 40 l ; les fondeurs ont été équipés avec des agitateurs à vitesse variable avec deux roues à poussée vers le bas sur l'arbre. La quantité désirée des granulés de soufre élémentaire (SE) (indiquée dans le Tableau 1B ci-dessous) a été ajoutée dans les fondeurs manuellement.

Le même broyeur à dispersion que dessus (Kady OC-30) a été rempli avec une quantité prédéterminée (voir aussi le Tableau 1B) d'acide phosphorique et/ou d'eau, qui a directement corrélé avec la quantité désirée du SE fondu pour atteindre le pourcentage désiré du SE dans le procédé discontinu. Le rotor du broyeur à dispersion a été démarré et une fois la vitesse du rotor avait atteint la moitié de la vitesse maximale, l'ajout du SE fondu a commencé. La moyenne du temps d'ajout du SE fondu était moins de 2 min pour 30% du SE fondu. Quelques expériences ont été dirigées par l'ajout direct du SE alors que pour une expérience (expérience VII) un distributeur a été utilisé (une petite cuve cylindrique avec 48 trous ayant un diamètre de 0,64 cm). Après l'ajout du SE fondu, le temps de rodage du cycle de broyage a commencé. Des échantillons ont été collectés à différents intervalles de temps (montrés sous le temps de broyage dans le Tableau 1B ; exemple : dans les expériences III et IV, ils ont été pris à 18 et 40 min, respectivement) tout au long de la durée des tests pour déterminer la répartition granulométrique et la viscosité du mélange acide phosphorique/SE fondu.

Dans un autre mode de réalisation, (les expériences VI, VII et IX dans le Tableau 1B) le soufre fondu a été ajouté à une solution aqueuse d'acide phosphorique et laissé pour le « traitement » (convertir le soufre solide cristallin d'une phase à l'autre) durant différents temps, à partir de périodes entre 4 et 16 heures pour déterminer les temps optimaux de la phase de conversion sous ces conditions.

Les résultats des expériences I à X dont est utilisé le SE fondu sont indiqués dans le Tableau 1B ci-dessous. Comme le montre le Tableau 1B, le mode de réalisation préféré lors de l'utilisation du soufre élémentaire fondu était l'expérience VII qui donne 59,6% de particules du SE dépassant 53 µm alors qu'en même temps une consommation d'énergie relativement basse (73,2 KWh/mT SE) a été obtenue.

Tableau 1B

Expérience n°	I	II	III*	IV*	V	VI	VII**	VIII	IX	X
Soufre élémentaire dans le procédé discontinu	20%	30%	40%	40%	30%	30%	35%	37%	30%	40%
Acide phosphorique [kg]	245,9	221,1	194,8	194,8	221,1	221,1	208,2	-	221,1	194,8
% acide phosphorique [% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	52,4	52,4	52,4	52,4	51,9	51,9	51,9	-	51,9	51,9
Eau [kg]	34,7	31,2	27,5	27,5	29,4	29,4	27,7	156	29,4	25,9
Soufre [kg]	61,7	95,5	131,3	131,3	93,4	93,4	111,7	69	94,4	129,6
Lignosulfonate de calcium [g]	558,8	574,2	590,4	590,4	574,2	574,2	582,5	574	574,2	-
Conditions de Mélange										
Temps de broyage [min]	40	30	18	40	2	30	18	18	18	40
Temps de « traitement » [h]	-	-	-	-	-	6	8	-	16	-
Température [min/max] °C	39/44	46/50	52/59	52/59	46/47	37/61	38/60	31/59	29/60	63/69
Viscosité [cP]	-	-	-	-	750	88	163	5	50	2075
Analyse de la taille du SE humidifié (% passant cumulatif)										
0,500 mm [%]	99,9	99,8	96,2	99,8	80,5	99,8	100,0	100	100,0	-
0,212 mm [%]	88,8	84,2	69,2	80,8	55,1	93,8	94,6	94	95,0	-
0,150 mm [%]	79,8	74,0	58,5	69,8	48,1	85,5	87,4	88	88,0	-
0,106 mm [%]	68,4	65,2	50,6	61,0	40,4	74,9	76,1	78	76,1	-
0,075 mm [%]	60,3	58,5	43,8	54,5	34,3	65,0	66,6	72	65,5	-
0,053 mm [%]	51,7	52,2	38,4	49,5	28,0	57,8	59,6	59	58,7	-
Energie, kwh/mt SE	302,3	150,8	64,7	144,0	10,8	139,8	73,2	92,9	87,4	154,5

\* Les expériences III et IV ont été lancées en même temps ; les échantillons ont été pris à de différents temps (18 et 40 min)

\*\* Dans l'expérience VII, un distributeur (cuve cylindrique avec environ 40 trous) a été utilisé pour ajouter le soufre élémentaire.

### Fabrication d'engrais triple superphosphate contenant du soufre élémentaire

Du phosphate de calcium minéral moulu, une dispersion de soufre élémentaire dans l'acide phosphorique, un agent anti-mousse et de l'eau ont été ajoutés dans une cuve de prémélange

agitée. Les engrais ont été préparés à partir d'un nombre de dispersions (préparées comme décrit ci-dessus) dont le contenu de soufre est entre 10 et 30% en poids, sur la base du poids de la dispersion. Le phosphate de calcium minéral broyé a été mesuré par un doseur de précision, et un doseur à cuvette vibrante a transmis le phosphate de calcium minéral vers une cuve de prémélange. Une pompe péristaltique a été utilisée pour ajouter l'agent anti-mousse. La dispersion du soufre élémentaire dans l'acide phosphorique a été pompée à partir d'un four journalier vers la cuve de prémélange et a été mesurée par un débitmètre électromagnétique. La cuve de prémélange a débordé directement dans le réacteur par la gravité.

Le réacteur a été équipé d'un agitateur à vitesse variable doté de trois turbines à écoulement axial et à poussée vers le bas. Un niveau constant a été maintenu dans le réacteur ; le volume de fonctionnement calculé était 231 litres. Pour atteindre la température de boue ciblée dans le réacteur (environ 100°C), de la vapeur vive a été ajoutée dans le réacteur à travers un tuyau fixé au même niveau que la turbine inférieure sur l'arbre de l'agitateur. Le temps de résidence dans le réacteur était d'environ 100 min.

Un ventilateur aspirant a été utilisé pour éliminer les gaz du réacteur à travers un épurateur à pulvérisation pour nettoyer les gaz avant de les aspirer dans l'atmosphère. L'eau a été utilisée comme moyen d'épuration. Une partie de la liqueur d'épurateur a été envoyée vers le réacteur pour contrôler la densité de la boue. La liqueur d'épurateur pour le contrôle du procédé a été mesurée et ajoutée par la gravité dans la partie supérieure du réacteur. Le débit a été vérifié manuellement.

La boue a débordé du réacteur par la gravité dans un cône isolé et a été transférée vers un tambour de granulation par une pompe à vitesse variable, à lobe et à déplacement direct. Une pompe en acier inoxydable, longue et percée, avec six trous de 6 mm a été utilisée pour distribuer la boue sur un lit roulant de matériel de recyclage dans le tambour de granulation. Un barrage régulateur de 15 cm a été positionné à 61 cm d'extrémité de sortie de l'unité de granulation.

Les gaz tirés à partir de la zone de l'unité de granulation ont été traités avec un épurateur de type venturi. Le système d'épuration a utilisé l'eau comme moyen d'épuration.

Le matériau granulaire mouillé provenant de l'unité de granulation a été déchargé par la gravité dans un séchoir rotatif. Le séchoir fonctionnait par le co-courant d'air et a été chauffé par une chambre de combustion au propane située directement en ligne avec l'entrée de matériaux du séchoir. La température de fonctionnement du séchoir a été contrôlée indirectement par la mesure de la température de l'air au niveau de la décharge du séchoir et, par conséquent, par l'ajustement du brûleur. Au cours de cette activité, le séchoir fonctionnait à une vitesse rotationnelle de 7 tr/min.

Un appareil de dépoussiérage à cyclone a été situé dans le conduit entre la décharge du séchoir et le ventilateur aspirant. Un ventilateur centrifugé à roue ouverte a déchargé l'air aspiré dans l'atmosphère.

Un élévateur de godets centrifugé a transféré le matériau à partir de la décharge du séchoir vers un système de tamis à deux ponts incliné, vibrant mécaniquement. Le boîtier d'écran a été équipé d'un tamis Ty-Rod surdimensionné (4,00 mm d'ouverture) et un tamis Ty-Rod sous-

dimensionné (2,36 mm d'ouverture) pour produire un matériau produit entre 2,36 mm et 4,00 mm. Le matériau surdimensionné provenant du système de tamis a été acheminé à un broyeur à chaîne. Le matériau écrasé sortant du broyeur à chaîne a été retourné vers le système de tamis. Le matériau sous-dimensionné provenant du système de tamis a été retourné vers l'unité de granulation ensemble avec une fraction contrôlée du matériau ayant la taille du produit pour maintenir une granulation optimale. La fraction ayant la taille du produit provenant du système de tamis a été ajoutée dans un refroidisseur rotatif qui fonctionnait avec le co-courant d'air.

La centrale a été équipée d'un système de collecte de poussières libres. Un ventilateur centrifugé à roue ouverte a déchargé l'air aspiré dans l'atmosphère.

Le matériau ayant la taille du produit a été collecté dans des trémies portables et stocké ensuite dans des conteneurs souples de 1 tm.

La poussière collectée dans le collecteur de poussière à cyclone dans le système de collecte de poussières libres a été analysée en utilisant un analyseur de brûleur de soufre pour déterminer la quantité de soufre dans la poussière. Le Tableau 2 présente le taux de quantité de soufre élémentaire dans la poussière par rapport à la quantité de soufre élémentaire dans le produit fertilisant, pour les deux flux de poussière. Les taux sont présentés pour le procédé de fabrication d'engrais triple superphosphate contenant du soufre élémentaire selon l'invention, et aussi pour un procédé comparatif dans lequel le soufre en poudre commercial a été utilisé au lieu du soufre élémentaire de la dispersion dans l'acide phosphorique préparée en utilisant un broyeur à dispersion. Un nombre de taux sont donnés pour présenter les résultats pour un nombre de tours de produit :

**Tableau 2 :**

	Taux entre le contenu S de la poussière dans la sortie du système de collecte de poussières libres et le contenu S du produit fertilisant	Taux entre le contenu S de la poussière dans le collecteur de poussière à cyclone et le contenu S du produit fertilisant
Procédé de l'invention	1,5 - 2,0	1,3 - 1,5
Procédé comparatif utilisant le soufre en poudre commercial	1,8 - 3,3	1,4 - 2,0

Il est souhaitable que les taux soient le plus faibles possible car la poussière contenant des concentrations élevées de soufre élémentaire est susceptible d'être explosive. En réduisant la quantité de soufre dans la poussière, le procédé de la présente invention permet à toute personne expérimentée en la matière d'introduire de hauts niveaux de soufre dans le produit fertilisant sans risque pour la sécurité.

### REVENDICATIONS

1. Un procédé de fabrication d'engrais contenant du soufre élémentaire comprenant les étapes suivantes :
  - a. utiliser un broyeur à dispersion dans lequel un rotor tourne dans un stator à fentes pour humidifier du soufre élémentaire dans un liquide et obtenir ainsi une dispersion de soufre élémentaire moulu dans le liquide ;
  - b. combiner la dispersion du soufre élémentaire moulu à d'autres composants pour donner un mélange de soufre et d'autres composants ; et
  - c. granuler le mélange dans une unité de granulation pour donner un engrais contenant du soufre élémentaire granulé.
2. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel le broyeur à dispersion a un rotor à fentes à l'intérieur d'un stator à fentes.
3. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le soufre élémentaire est ajouté dans l'étape (a) en tant que soufre solide.
4. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un ou plusieurs surfactants sont ajoutés dans l'étape (a) ou l'étape (b).
5. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le liquide dans l'étape (a) est un liquide aqueux, de préférence sélectionné à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphorique, une solution aqueuse de phosphate d'ammonium, une solution aqueuse de sulfate d'ammonium ou une combinaison de celles-ci.
6. Un procédé selon la revendication 5, dans lequel l'engrais contenant du soufre élémentaire est un engrais triple superphosphate contenant du soufre, et dans l'étape (b), la dispersion de soufre élémentaire moulu dans une solution aqueuse d'acide phosphorique est mélangée et mise en réaction avec le phosphate de calcium minéral, donnant ainsi un mélange de soufre et de phosphate de calcium soluble.
7. Un procédé selon l'une quelconque des revendications de 1 à 5, dans lequel l'engrais contenant du soufre élémentaire est un engrais contenant du soufre-phosphate d'ammonium, soufre et phosphate diammonique ou soufre-azote/phosphore/potassium, et dans l'étape (b), la dispersion de soufre élémentaire moulu dans le liquide est mélangée et mise en réaction avec l'ammoniac, donnant ainsi un mélange de soufre et de phosphate d'ammonium.
8. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la taille et la répartition granulométrique des particules de soufre élémentaire moulu dans la dispersion de l'étape (a) sont contrôlées.



9. Un procédé selon la revendication 8, dans lequel la taille et la répartition granulométrique des particules sont contrôlées par le contrôle de l'un entre la taille des fentes dans le rotor, la taille des fentes dans le stator et les caractéristiques physico-chimiques (composition, température, viscosité) du liquide.