

BREVET D'INVENTION.

Gr. 1. — Cl. 2.

N° 690.117

Procédé de fabrication d'engrais simples ou mixtes pouvant être conservés et répandus à la volée.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 17 février 1930, à 16^h 11^m, à Paris.

Délivré le 10 juin 1930. — Publié le 16 septembre 1930.

(9 demandes de brevets déposées en Allemagne les 23 février, 2 et 4 mars, 26 avril, 26 juillet, 18 et 22 octobre, 1^{er} et 4 novembre 1929. — Déclaration du déposant.)

Dans la fabrication des sels d'engrais simples ou mixtes, on rencontre des difficultés particulières pour obtenir des produits pouvant être conservés et répandus à la volée. La conservation des produits obtenus, constitue un problème particulier à cause des grandes quantités à conserver en magasin. Les sels d'engrais simples ou les sels mixtes ont fréquemment une grande hygrométrie qui cause un durcissement et par suite un transport difficile des produits mis en magasin. On sait que les difficultés que rencontre l'enlèvement de tels dépôts de sel sont tellement grandes qu'il faut, dans bien des cas, employer le pic et même des explosifs pour en venir à bout. Dans bien des cas aussi ce ne sont pas seulement les sels eux-mêmes qui sont très hygrométriques. Cette propriété fâcheuse se retrouve aussi dans beaucoup de sels mixtes dans lesquels on a introduit des éléments hygrométriques par eux-mêmes ou dans lesquels de tels éléments se sont produits par conversion progressive. On rencontre des difficultés particulières dans la conservation de sels azotés simples ou mixtes, qui généralement ne peuvent pas être conservés en masse sans risquer de durcir. Les essais entrepris pour obtenir une meilleure conservation de

ces produits sont extrêmement nombreux. On est généralement obligé de donner une forme particulière aux sels simples ou mixtes. On s'est efforcé de réduire la déliquescence par une augmentation de la grosseur du grain. On a aussi ajouté des substances quelconques, presque toujours inertes, destinées à réduire l'absorption d'eau exagérée. En outre on a cherché à empêcher la déliquescence d'un sel mixte par conversion d'une substance hygroscopique, conversion qui porte presque toujours sur la totalité des parties de cette substance. Cette façon de procéder, provoque régulièrement une diminution indésirable de la valeur de l'engrais. Dans la plupart des cas il se forme des mélanges contenant une proportion très considérable de substance sans valeur comme engrais ou même complètement inertes. Très souvent le but visé n'est pas atteint et les produits obtenus attirent néanmoins encore beaucoup d'humidité de l'air.

Le problème essentiel de la fabrication de sels d'engrais simples ou mixtes parfaits consiste à obtenir un grain aussi gros que possible. De cette façon une quantité d'eau plus petite est absorbée même lorsqu'on utilise de grandes quantités de substances hygroscopiques. Le gros grain est également

désirable lors de l'emploi du sel d'engrais. Un grain fin se pulvérise lorsque l'engrais est répandu. C'est pourquoi les fabriques d'engrais aussi bien que le consommateur attachent une grande importance à ce que le grain soit bien formé. Dans la plupart des cas les produits en poudre fine, formant beaucoup de poussières, sont refusés par l'acheteur ou ils ne sont achetés qu'à regret.

Les procédés suivants indiquent le moyen de fabriquer industriellement de façon simple, des produits capables d'être conservés et répandus à la volée. On réussit, par ce procédé, à fabriquer sur une grande échelle des sels et des sels mixtes à grain relativement gros. Lorsqu'il s'agit de sels mixtes, les éléments terminés dont se compose le sel mixte sont réunis de façon particulière, ou bien, par exemple dans la fabrication de sels mixtes à partir de composés de l'ammonium, on procède à une formation commune des proportions contenues dans le produit final. Ce dernier moyen a l'avantage particulier qu'on obtient ainsi une liaison intime des éléments du sel mixte, liaison qui n'est pas possible lorsqu'on réunit les composés terminés. Par d'autres moyens on obtient des sels mixtes en procédant de façon à produire une protection contre la forte absorption de l'eau, essentiellement par la forme de séparation d'un élément plus ou moins difficilement soluble, se trouvant principalement en présence en petites quantités. Dans ce cas, un sel mixte complètement formé d'avance peut être mélangé par exemple avec la solution d'une troisième substance. On pulvérise par exemple sur un mélange fini de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium une solution concentrée de nitrate de calcium.

Par la conversion du nitrate de calcium dissous par celle des parties du sulfate d'ammonium qui se trouve dans les couches superficielles du grain, il se forme, en particulier lorsqu'on chauffe, du sulfate de calcium principalement sous forme de couche cohérente. Par conversion par un élément du sel mixte on produit donc de cette façon une couche protectrice sur le sel mixte terminé. Cette couche est assez épaisse pour empêcher pratiquement toute absorption d'eau pendant la conservation. On peut d'ailleurs obtenir un produit capable d'être

conservé et répandu à la volée, de façon autre que par la production d'un revêtement. On peut produire par exemple, le dépôt, dans la solution d'un sel mixte, par l'addition d'une troisième substance. Par l'évaporation commune on obtient ensuite une forme qui résiste également à l'absorption de l'eau.

Les différents procédés seront indiqués ci-dessous.

On a constaté qu'on réussit de façon simple à obtenir directement du nitrate d'ammonium et des sels mixtes contenant du nitrate d'ammonium, se conservant particulièrement bien, en traitant du nitrate d'ammonium solide ou du nitrate d'ammonium en solution aqueuse concentrée, par de l'ammoniaque liquide ou par de l'ammoniaque gazeux, les solutions anhydres ou aqueuses, solides ou liquides de nitrate d'ammonium dans l'ammoniaque (par exemple la liqueur de Diver), qui sont produites par ce traitement, comme on le sait, étant traitées par de l'acide nitrique ou d'autres acides ou par des anhydrides d'acides, ou par des sels acides.

Au cours de ce traitement on peut régler la teneur en eau du liquide par exemple de façon que la chaleur de vaporisation de l'eau corresponde exactement à la chaleur de neutralisation ou de combinaison libérée, ce qui fait qu'on obtient un produit fini sec ou presque sec. Toutefois on peut aussi utiliser, pour la neutralisation, des solutions anhydres ou seulement faiblement aqueuses de nitrate d'ammonium dans l'ammoniaque. Suivant la pression et la température on peut aussi faire varier la composition de la solution de nitrate d'ammonium dans l'ammoniaque et déterminer ainsi à volonté, dès le début, le rapport entre l'azote nitrique et l'azote ammoniacal dans le sel final. Une autre possibilité de variation est donnée par l'utilisation d'acides, d'anhydrides d'acides, ou de sels acides mélangés entre eux.

Par l'utilisation d'acide nitrique pour la neutralisation on obtient, par exemple, du nitrate d'ammonium pur; par l'utilisation d'acide sulfurique on obtient du nitrate d'ammonium et du sulfate d'ammonium; par l'utilisation d'acide phosphorique, des sels mixtes à base de nitrate d'ammonium

et de phosphate d'ammonium; par l'utilisation de sulfate de potassium acide on peut produire des sels à base de nitrate d'ammonium, de sulfate d'ammonium et de sulfate de potassium de différentes compositions. On peut combiner de façon analogue un grand nombre de sels.

On a constaté en outre qu'il est possible, de façon très économique, de préparer des sels d'engrais mixtes à partir de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium en neutralisant avec de l'ammoniaque des mélanges dilués ou concentrés d'acide sulfurique et d'acide nitrique obtenus par l'oxydation simultanée d'acide sulfureux et d'ammoniaque. On peut utiliser dans cette opération des modes opératoires différents. On a constaté qu'il est utile de donner des valeurs différentes à la concentration de l'acide mixte suivant la concentration de l'ammoniaque dont on dispose pour la neutralisation, en utilisant par exemple pour la neutralisation de l'ammoniaque liquide l'acide le plus faible, et pour la neutralisation de l'ammoniaque le plus étendu l'acide le plus concentré, afin qu'on dispose d'assez d'eau pouvant être évaporée par la chaleur de neutralisation libérée. On peut préparer les acides de concentrations différentes en brûlant par exemple de l'ammoniac avec de l'air sur un catalyseur en platine et en ajoutant au gaz de combustion encore chaud, immédiatement après le contact, un gaz contenant de l'acide sulfureux, par exemple un gaz provenant du grillage de pyrites. A l'aide d'air insufflé en excès, ou se trouvant dès le début en excès, et en ajoutant le cas échéant de la vapeur, on réussit à oxyder l'acide sulfureux existant et à le transformer franchement en SO^3 par l'intermédiaire d'oxyde d'azote servant de véhicule d'oxygène. En arrosant ou refroidissant avec de l'eau on peut, à partir du mélange gazeux existant, obtenir le mélange désiré d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

On peut aussi procéder de façons différentes en ajoutant l'acide sulfureux dès le début au mélange d'ammoniaque et d'air et en faisant passer ce mélange gazeux sur les catalyseurs en vue de la combustion, le cas échéant en ajoutant de la vapeur, après quoi on obtient les acides désirés par re-

froidissement et arrosage. Dans ce procédé on obtient des acides relativement dilués et on est obligé d'opérer avec de grandes chambres d'absorption, parce que les gaz de la réaction sont répartis sur une grande quantité de gaz lorsque la combustion a lieu avec de l'air. Toutefois, en ajoutant de l'acide sulfureux avant la combustion, il est également possible de modifier le mode opératoire en marchant, au lieu d'air, avec de l'air enrichi en oxygène ou encore avec de l'oxygène pur. L'acide sulfureux présente dans ces conditions une action refroidissante sur le catalyseur, de sorte qu'on évite les surchauffes du catalyseur et les explosions qui autrement se produisent facilement lorsqu'on opère avec de l'oxygène et il est possible, grâce aux gaz de réaction concentrés, d'obtenir les composés oxygénés du soufre et de l'azote dans des appareils relativement petits, par la séparation d'un mélange concentré d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Ce mélange concentré ou dilué d'acide sulfurique et d'acide azotique, obtenu par le procédé indiqué et contenant, suivant la proportion d'ammoniac ou d'acide sulfureux utilisée, des proportions variables d'acide sulfurique par rapport à l'acide nitrique, se prête remarquablement bien à la préparation d'engrais mixtes par neutralisation au moyen d'ammoniaque. On peut prendre l'ammoniaque sous forme liquide, sous forme de vapeur ou en solution. Suivant la composition désirée et la forme cristalline des sels d'engrais mixtes, il est possible de les obtenir de la solution soit par un procédé au saturateur, en faisant arriver continuellement l'ammoniaque et l'acide mixte dans un rapport donné, et de les traiter par évaporation de solutions neutres, par un refroidissement de la solution, soit encore par un autre procédé.

Jusqu'ici les engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium n'ont été fabriqués que par mélange ou par autre formation à partir des éléments terminés du mélange : le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium. Les inconvénients de la fabrication, ainsi que ceux des engrais mixtes ainsi obtenus sont connus. Comme dans tous les cas où l'on mélange de grandes quantités de substances

solides, il faut des appareils volumineux et une grande dépense de force pour effectuer le mélange. Comme il est presque impossible de mélanger industriellement des substances solides d'une façon parfaitement homogène, il se produit, dans le mélange de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium, des nids ayant une teneur plus forte en nitrate d'ammonium et par suite une plus grande hygrométrie, nids qui peuvent diminuer la qualité du sel.

D'ailleurs la fabrication d'engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium à partir des éléments tout préparés (le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium) a encore un autre grand inconvénient. Elle suppose la fabrication préalable des deux éléments. Alors que la préparation du sulfate d'ammonium peut avoir lieu de façon relativement simple dans un saturateur, la préparation de nitrate d'ammonium ne peut être réalisée que de façon très compliquée, exigeant un système compliqué d'appareils et un service au moyen d'une main-d'œuvre relativement très nombreuse. Pour fabriquer le nitrate d'ammonium on ajoute généralement à une solution étendue d'ammoniaque, de l'acide nitrique de concentration déterminée en continuant à introduire simultanément de l'ammoniaque. Dans cette phase du procédé on opère généralement sur une solution de nitrate d'ammonium à environ 75 0/0, la chaleur de neutralisation ne suffisant pas pour évaporer toute l'eau lorsqu'on utilise l'acide nitrique à 50 0/0 environ obtenu dans l'opération. Cette phase est suivie d'une évaporation donnant un produit contenant quelques pour cent d'eau et effectuée dans des appareils d'évaporation dans le vide. La chaleur nécessaire est apportée par de la vapeur surchauffée. La liqueur circule dans ces évaporateurs à vide jusqu'à ce que l'eau soit presque complètement éliminée. On opère jusqu'à un bain de fusion salin qu'on extrait par charges et qu'on refroidit, le nitrate d'ammonium cristallisant sous forme solide. L'eau restant dans le sel fortement hygrosopique est ensuite extraite du sel au moyen d'appareils de séchage particuliers, par exemple de tambours de séchage.

La raison pour laquelle la fabrication actuelle d'engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium est si compliquée et si coûteuse, c'est qu'on croyait nécessaire de fabriquer les deux éléments séparément sous forme solide, éléments dont l'un, le nitrate d'ammonium, exige dans la fabrication en grand, à cause de sa grande affinité pour l'eau, un appareil compliqué et une main-d'œuvre coûteuse. On ne peut réaliser un progrès sensible dans la fabrication de ces engrais mixtes qu'en supprimant principalement la fabrication séparée de la partie hygrosopique, le nitrate d'ammonium. Au point de vue industriel le problème consiste donc à fabriquer le sel mixte de façon à supprimer les moyens particuliers exigés par la grande solubilité et la grande hygrométrie du nitrate d'ammonium, parce que la partie constituant pour la fabrication une charge qui est hors de proportion serait supprimée.

Il résulte de ce qui précède que la préparation directe d'engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium à partir des composés qui constituent les deux éléments, composés qui sont l'ammoniaque, l'acide sulfurique et l'acide nitrique, représenterait un progrès industriel important, parce que cela supprimerait d'un seul coup la fabrication séparée, difficile et coûteuse, des deux éléments, le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium. Ceci supprimerait également en outre, la difficulté qu'entraîne forcément le mélange de la quantité, qui est extrêmement grande dans chaque cas.

Le procédé suivant indique le moyen de fabriquer directement des engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium au moyen des éléments qui constituent le sel : l'acide sulfurique, l'acide azotique et l'ammoniaque. Il consiste à mettre ces éléments en présence dans un procédé au saturateur, de façon que la chaleur produite par cette mise en présence suffise pour évaporer pratiquement l'eau également apportée. De cette façon il est possible d'obtenir par une opération simple, un mélange salin ayant la composition désirée résultant de la proportion des acides ajoutés.

On règle donc le procédé de façon que la

chaleur dont on a besoin dans chaque cas soit produite du fait même de la mise en présence des éléments de la réaction. Il faut de la chaleur, d'une part pour équilibrer les pertes par rayonnement, d'autre part pour évaporer l'eau apportée. L'apport d'eau est nécessaire pour enlever la chaleur de réaction produite par la mise en présence d'ammoniaque avec les éléments acides.

L'utilisation de mélanges acides aqueux est indiquée industriellement, parce que les acides sont obtenus dès le début dans l'industrie avec une certaine quantité d'eau et que la préparation d'acides très concentrés entraîne des frais considérables.

La variation de l'apport de chaleur peut être obtenue de façons très diverses. L'ammoniaque peut être pris sous forme de gaz, de liquide ou de solution. Lorsqu'il s'agit d'ammoniac gazeux on obtient un apport de chaleur de 8 cal. kg plus élevé par molécule-gramme. D'autre part une variation de l'élimination de la chaleur est produite par concentrations différentes des acides. En conséquence, par exemple par un simple réglage des quantités d'acides ou de leur concentration, le cas échéant encore avec un changement correspondant de la forme sous laquelle l'ammoniaque est introduite, on peut faire varier la composition du sel de toute façon appropriée. Il se produit toujours forcément, après l'établissement de l'équilibre de température et de concentration dans le saturateur, un sel ayant à peu près le même rapport moléculaire entre le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium que le rapport moléculaire entre l'acide sulfurique apporté et l'acide nitrique apporté. Il est particulièrement pratique de fabriquer les engrais mixtes à base de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium en utilisant des mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique obtenus par le procédé décrit ci-dessus, par l'oxydation commune d'acide sulfureux et d'ammoniac. Toutefois le présent procédé n'est pas limité à des mélanges ainsi obtenus. On peut naturellement utiliser aussi pour sa réalisation, des mélanges terminés, produits d'autre façon, des deux éléments acides. On peut en outre le réaliser en effectuant le mélange d'acides par l'introduction séparée des deux éléments

acides dans le saturateur lui-même.

Il a été reconnu pratique, dans la fabrication des engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium, d'opérer avec un excès d'acide, de préférence d'acide nitrique, ceci favorisant la séparation des éléments du sel, principalement la séparation du nitrate d'ammonium.

Il a été en outre reconnu avantageux de pratiquer l'évaporation de l'eau à une température abaissée par rapport au point d'ébullition de la solution saturée. On peut, le cas échéant, obtenir ce résultat en opérant sous une pression réduite par rapport à la pression atmosphérique, en diluant le gaz ammoniac, lorsqu'on utilise ce gaz, avec des gaz ne participant pas à la conversion, par exemple avec de l'air, ou en faisant passer un courant de gaz inertes tels que de l'air, avec la vitesse désirée à travers le bain ou à la surface du bain. On peut aussi assurer d'autre façon le refroidissement de la surface du bain, par exemple par une aspiration d'air froid au moyen des buées chaudes qui montent.

Pour donner la forme désirée aux mélanges séparés de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium, on peut appliquer toutes les autres mesures utilisables dans ce but.

On a constaté qu'il est particulièrement avantageux de construire le saturateur ou ses différentes pièces en ferro-silicium, en produits de condensation de l'aldéhyde formique et des phénols, principalement en matières contenant des pourcentages élevés d'oxyde de silicium et en ciments appropriés, principalement en ajoutant du verre soluble, toutes matières de construction qui ont été reconnues particulièrement résistantes à l'attaque des solutions concentrées chaudes de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium contenant en outre de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique libres.

Le présent procédé a donc des avantages tout à fait extraordinaires sur la fabrication usitée jusqu'ici pour les engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium. On réussit, par ce procédé, à préparer des mélanges des deux éléments dans une proportion quelconque et avec une composition constamment homogène. En outre, la fabrication des mélanges est sim-

plifiée de façon fondamentale, car elle supprime une fabrication préalable des deux éléments du nitrate d'ammonium et du sulfate d'ammonium.

5 Le procédé, décrit ci-dessus, de fabrication d'engrais mixtes à base de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium en partant d'ammoniaque, d'acide nitrique et d'acide sulfurique peut encore être réalisé de la façon suivante :

10 On évapore la lessive jusqu'à la séparation d'une partie déterminée de sulfate d'ammonium et, le cas échéant aussi, de nitrate d'ammonium et on prélève ensuite de façon continue ou discontinue une proportion quelconque de la lessive avec le sulfate ou le nitrate d'ammonium séparés. Ce procédé a l'avantage qu'en réglant convenablement l'évaporation on obtient directement, en laissant la lessive extraite se figer sans séparation préalable d'éléments quelconques, un sel mixte ayant la composition désirée. Dans ces conditions, l'évaporation se poursuit continuellement. La composition désirée dans chaque cas pour le sel mixte résulte du réglage décrit de l'arrivée des différents éléments. La séparation de sulfate ou de nitrate d'ammonium solide peut être réglée entre des limites très espacées.

30 Le mode de fabrication, indiqué ici, d'engrais mixtes à base de sulfate et de nitrate d'ammonium peut être réalisé de façon particulièrement pratique dans les conditions suivantes :

35 On maintient dans le saturateur, au moyen d'un agitateur mécanique ou d'une autre façon, une circulation intense et réglée. On produit ainsi dans des zones déterminées un enrichissement des éléments solides qui se sont séparés. De cette façon, on peut laisser le contenu du saturateur s'écouler hors d'une zone de composition désirée, soit par des prélèvements, soit par écoulement continu, et obtenir ainsi directement des engrais mixtes de composition quelconque.

50 On a constaté aussi qu'il est utile d'établir le degré d'évaporation désiré non pas dans le vase principal, mais dans un vase auxiliaire particulier, à partir duquel a lieu le passage continu ou discontinu du mélange suffisamment évaporé et son envoi dans un séchoir

quelconque, par exemple un tambour sécheur. La teneur en eau du sel mixte fabriqué de la façon indiquée n'est éliminée par exemple dans le vase principal que dans une proportion allant jusqu'à 4 à 5 %. On procède ensuite à l'écoulement continu ou discontinu dans un vase auxiliaire dans lequel l'évaporation de l'eau est continuée jusqu'au degré désiré dans chaque cas. Au sortir de ce vase auxiliaire, auquel on donne de préférence des dimensions plus petites qu'au vase principal le mélange est envoyé ensuite au séchoir choisi. Lorsque le procédé est réalisé de cette façon, l'eau ne s'évapore dans le vase principal par exemple que jusqu'à une teneur de 4 à 5 %. S'il se produit des dérangements, par exemple lorsque le courant d'ammoniac fait défaut, lorsque l'agitation ne fonctionne pas, ou dans le cas d'autres perturbations dans la tuyauterie d'arrivée, on évite ainsi une obstruction rapide du saturateur et par suite, des interruptions de service fâcheuses.

75 Il peut y avoir simultanément plusieurs vases auxiliaires, de sorte qu'on peut effectuer un changement quelconque, en particulier dans le cas de dérangements d'un vase auxiliaire. On peut, en outre, en introduisant de l'ammoniaque, produire dans le vase auxiliaire une neutralisation des quantités d'acide pouvant se trouver en présence.

80 Les opérations qui viennent d'être décrites sont réalisées de préférence dans les appareils mentionnés plus haut, mais les procédés en question peuvent aussi être réalisés dans des vases en autres matières.

90 Par les procédés qui viennent d'être décrits, les engrais mixtes à base de nitrate et de sulfate d'ammonium sont obtenus sans autres additions, par le mode de séparation choisi, en gros grains, c'est-à-dire sous une forme pouvant être conservée et répandue à la volée. On réussit aussi, par un traitement approprié, à donner la forme de gros grains à des mélanges terminés de sulfate d'ammonium et de salpêtre. A cet effet on fait arriver sur de tels mélanges du nitrate de calcium en quantités jusqu'à 20 % sous forme humide, en solution concentrée ou saturée, les mélanges étant de préférence entretenus en mouvement. L'apport peut avoir lieu de façon quelconque. De préférence, on

projette une solution de nitrate de calcium par aspersion et pulvérisation. Le mélange peut être chauffé. On peut faire suivre aussi un séchage de façon quelconque. Il est à supposer qu'il se produit, dans ce mode de traitement de mélanges de sulfate d'ammonium et de salpêtre, un revêtement protecteur de sulfate de calcium sur le grain de sulfate d'ammonium et de salpêtre. Le nitrate de calcium présent en petites quantités, pénètre dans les couches superficielles du mélange de sulfate d'ammonium et de salpêtre, ou il réagit avec le sulfate d'ammonium qui s'y trouve pour produire du sulfate de calcium.

D'autres composés du calcium ou déchets industriels calcaires conviennent également pour la fabrication d'engrais mixtes pouvant être conservés et répandus à la volée. On obtient de bons résultats en ajoutant du laitier de haut fourneau, qui contient comme on le sait une quantité appréciable de silicate de calcium. On obtient déjà des engrais utilisables en mélangeant des sels d'engrais simples ou mixtes avec du laitier de haut fourneau. On peut aussi introduire le laitier de haut fourneau dans la solution saline ou dans des solutions salines se solidifiant. En outre, le laitier plus ou moins granuleux peut être imprégné de solutions concentrées de sels d'engrais simples ou mixtes. On a reconnu que les sels de potasse, d'azote et de phosphore ainsi que leurs mélanges sont des sels mixtes appropriés.

On introduit par exemple 100 kg. de laitier de haut fourneau finement broyé, en remuant, dans une solution concentrée chaude contenant 100 kg. de nitrate d'ammonium et 50 kg. de sulfate d'ammonium. On obtient par exemple un engrais phosphoré mixte en introduisant 100 kg. de laitier granulé de haut fourneau dans une solution concentrée chaude de phosphate d'ammonium. Dans les deux cas on laisse refroidir les mélanges obtenus, après un traitement à fond. Ils constituent directement, le cas échéant après broyage, des engrais mixtes se répandant bien à la volée. Un autre procédé consiste à traiter du laitier de haut fourneau par de l'acide nitrique; il se produit alors de la silice avec formation de nitrate de calcium qui est un

sel d'engrais précieux. Le mélange est ajouté à d'autres engrais avant ou après l'évaporation jusqu'à siccité. Le produit obtenu est un mélange granuleux durable, se répandant bien à la volée. L'attaque du laitier de haut fourneau par de l'acide nitrique produit, tout en ménageant la matière, une séparation sous forme colloïdale de la silice contenue dans le laitier de haut fourneau. Pour obtenir une telle attaque on effectue la neutralisation du laitier à une température élevée, le cas échéant aussi sous une pression élevée. Il faut avoir soin que la concentration de l'acide ou la température et la durée d'action de l'acide sur le laitier soient telles que la forme colloïdale de la silice libre obtenue, soit sensiblement maintenue. Le laitier ainsi traité mélangé avec un sel d'engrais azoté tel que du sulfate d'ammonium, un mélange de sulfate d'ammonium et de salpêtre, etc., est mis, par des procédés connus, sous une forme se répandant bien à la volée.

Prendre par exemple 100 kg. de laitier de haut fourneau finement broyé et les introduire en remuant bien dans de l'acide nitrique concentré jusqu'à neutralisation. Après addition de 100 kg. de salpêtre minéral, évaporer le mélange jusqu'à siccité en remuant constamment.

La fabrication d'engrais phosphatés mixtes mérite une attention particulière. L'engrais phosphaté le plus usité, le superphosphate, est mélangé à son détriment avec un élément, le sulfate de calcium, qui est sans valeur comme engrais et qui augmente en outre les frais de transport. C'est pourquoi il est désirable de mettre dans le commerce des engrais phosphatés dans lesquels le sulfate de calcium est remplacé en totalité ou en partie par d'autres sels du calcium ou d'autres métaux ayant par eux-mêmes une valeur comme engrais.

On fabrique de tels engrais phosphatés mixtes en attaquant en totalité ou en partie, des minéraux à base de phosphore par un excès d'acide nitrique. L'excès d'acide est ensuite neutralisé. La neutralisation est effectuée au moyen de composés à réaction alcaline ou carbonatés des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et du magnésium. On utilise principalement, pour la

neutralisation, de l'ammoniaque, de l'oxyde de calcium ou de l'hydroxyde de calcium et du carbonate de calcium. Toutefois on peut utiliser aussi les composés correspondants des métaux alcalins et du magnésium.

On obtient par exemple de façon simple des engrais mixtes efficaces en attaquant des minerais à base de phosphore au moyen d'acide nitrique, le cas échéant jusqu'à solution, en précipitant au moyen d'ammoniaque ou d'autres agents à action alcaline et en séchant la bouillie ainsi obtenue sur des sècheurs à ruban ou au moyen d'autres dispositifs. On ne savait pas, jusqu'ici, qu'il est ainsi possible de fabriquer des engrais phosphatés mixtes durables, c'est-à-dire capables d'être conservés et répandus à la volée. Les mélanges obtenus par l'attaque de phosphates de calcium au moyen d'acide nitrique, mélanges pour lesquels on a cherché une utilisation dans l'industrie, ont été utilisés jusqu'ici directement ou après conversion, par exemple par des sels d'ammonium. L'inconvénient des engrais phosphatés mixtes préparés jusqu'ici de cette façon, c'est qu'il est nécessaire, lorsqu'on introduit des sels d'ammonium, d'en ajouter une quantité relativement grande à l'engrais mixte. Ceci a pour effet de diminuer fortement la stabilité de l'engrais pendant qu'il est emmagasiné.

Si l'on veut fabriquer par exemple un produit plus riche en potasse et plus pauvre en calcium, on précipite la chaux en totalité ou en partie au moyen de sulfate de potassium et on ajoute l'ammoniaque nécessaire après élimination du sulfate de calcium.

Suivant l'invention on réussit aussi à fabriquer des engrais mixtes contenant une quantité plus ou moins grande de nitrate de calcium et de phosphate de calcium et obtenus sous une forme stable pendant l'emmagasinage. A cet effet, on traite des phosphorites par un excès abondant d'acide nitrique et on neutralise avec du carbonate de calcium ou de la chaux vive. Pour la fabrication, il n'est pas nécessaire de partir de phosphates. On peut fabriquer comme d'habitude, du nitrate de calcium en partant d'acide nitrique et de carbonate de calcium auxquels on ajoute du phosphate. On obtient

le même résultat en traitant du carbonate de calcium ou de la chaux vive au moyen d'acide nitrique auquel on ajoute de l'acide phosphorique. On peut également ajouter, à une lessive de nitrate de calcium, de l'acide phosphorique ou une solution de phosphate dans de l'acide nitrique en excès qu'on neutralise ensuite.

La quantité de phosphate à introduire peut être prise à volonté. Un avantage particulier du procédé, c'est qu'il permet, par l'addition de petites quantités de phosphate, d'obtenir du nitrate de calcium à l'état pratiquement non hygroscopique. Un nitrate de calcium obtenu de cette façon est encore stable pendant l'emmagasinage, même lorsqu'il contient 10 % d'eau.

Introduire par exemple graduellement, en remuant, 300 kg. de phosphorite broyée dans 750 kg. d'acide nitrique (D.1.32). Après la réaction, ajouter de l'ammoniaque en remuant énergiquement, le cas échéant en refroidissant, jusqu'à ce qu'on obtienne une réaction neutre. La bouillie ainsi obtenue est ensuite séchée et broyée. Dans un autre mode de réalisation on fait dissoudre 300 kg. de phosphorite dans 900 kg. d'acide nitrique à 36° Bé en remuant. On mélange ensuite avec la solution la quantité calculée de carbonate de calcium et on remue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Sécher et broyer le produit ainsi obtenu.

RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication de sels d'engrais simples ou mixtes capables d'être conservés et répandus à la volée, principalement de sels à base de nitrate, ou procédé de transformation de mélanges ou de sels simples déjà terminés en mélanges ou sels capables d'être conservés et répandus à la volée, avec ou sans addition d'autres éléments et avec ou sans transformation de ceux-ci, procédé caractérisé par le fait :

a. Qu'on fabrique directement les sels en partant de leurs éléments ou des composés à partir desquels les éléments sont fabriqués, le cas échéant, en limitant la quantité de liquide de conversion;

b. Ou qu'on produit, par conversion de diverses parties des éléments introduits, avec ou sans évaporation et séchage subséquents ou simultanés, une forme dans la-

- quelle une protection est obtenue essentiellement par la forme de séparation d'un élément plus ou moins difficilement soluble et présent principalement en petites quantités.
- 5 Ce procédé peut être caractérisé en outre par les points suivants, ensemble ou séparément :
- a.* Lorsqu'il s'agit de fabriquer des sels et sels mixtes contenant simultanément de
10 l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique, on mélange des solutions aqueuses ou anhydres de nitrate d'ammonium dans de l'ammoniaque avec des acides aqueux ou anhydres, des anhydrides d'acides ou des sels
15 acides, le cas échéant en mélange entre eux, jusqu'à la neutralisation de l'élément ammoniacal en présence;
- b.* Pour faire des engrais mixtes à base de nitrate et de sulfate d'ammonium, l'élément
20 acide est obtenu par l'oxydation simultanée d'acide sulfureux et d'ammoniac;
- c.* La quantité voulue d'acide sulfureux n'est ajoutée à l'ammoniac brûlé sur le catalyseur et contenant les quantités d'oxygène
25 et de vapeur nécessaires pour les autres oxydations et réactions, qu'après sa combustion;
- d.* L'acide sulfureux est ajouté à l'ammoniac avant la combustion commune et la combustion commune est effectuée le cas
30 échéant au moyen d'air enrichi en oxygène ou d'oxygène pur, le cas échéant avec une addition de vapeur;
- e.* Les mélanges, de concentration et de composition désirées, d'acide sulfurique et
35 d'acide nitrique fabriqués dans une opération commune, sont mis en présence avec de l'ammoniaque et on prépare, en partant des solutions salines ainsi obtenues, des sels d'engrais capables d'être répandus à la volée
40 et ayant la composition et la grosseur de grain désirées;
- f.* Pour la fabrication d'engrais mixtes à base de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium, les éléments constituant le sel,
45 l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'ammoniaque sont mis en présence dans un procédé au saturateur, de façon que la chaleur produite par le mélange, suffise pour évaporer pratiquement l'eau introduite simultanément, de façon qu'on obtienne ainsi, par
50 une opération simple, un mélange de sels ayant la composition désirée résultant de la proportion des acides ajoutés;
- g.* Comme élément acide on prend un mélange acidme fabriqué suivant *b.* à *e.* ou un
55 mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique fabriqué d'une autre façon quelconque;
- h.* L'acide sulfurique et l'acide nitrique sont amenés séparément au saturateur, de la
60 façon désirée;
- i.* Pour la mise en route du saturateur, on part d'une lessive saturée quant à sa concentration par rapport aux deux éléments sulfate d'ammonium et nitrate d'ammonium,
65 de façon qu'elle produise déjà directement après peu de temps, lorsqu'on ajoute l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'ammoniaque dans la proportion résultant de la composition cherchée pour le sel, un sel ayant alors
70 la composition désirée pour des périodes de réaction pratiquement aussi longues qu'on le désire;
- j.* Dans la fabrication des engrais mixtes, le bain présente une certaine concentration
75 en acide libre, principalement en acide nitrique;
- k.* L'évaporation de l'eau a lieu à une température inférieure au point d'ébullition de la solution;
80
- l.* La lessive contenant du sulfate, et le cas échéant, du nitrate solide et saturée en sulfate et en nitrate est extraite du saturateur sous une forme telle qu'on obtienne
85 directement, en la laissant figer, sans aucune séparation d'éléments, un sel mixte ayant la composition désirée;
- m.* On maintient dans le saturateur, au moyen d'un agitateur mécanique ou d'une autre façon, une circulation intense réglée
90 grâce à laquelle il se produit dans des zones déterminées un enrichissement, provoqué par la force centrifuge, des éléments séparés sous forme solide, le soutirage ayant lieu de façon qu'on laisse le contenu du saturateur
95 s'écouler à partir d'une zone de composition désirée;
- n.* L'évaporation de l'eau de la solution obtenue par l'introduction d'ammoniaque dans un mélange d'acide nitrique et d'acide
100 sulfurique a lieu en plusieurs étages, l'évaporation de la partie principale étant effectuée dans le vase d'introduction à partir duquel il se produit un passage continu ou

discontinu, par exemple par trop-plein ou soutirage, dans un vase auxiliaire plus fortement chauffé, dans lequel l'eau est évaporée jusqu'au degré voulu, le cas échéant avec introduction d'ammoniaque, l'opération pouvant être suivie d'un séchage du produit extrait du vase auxiliaire de façon continue ou discontinue;

o. Comme matière d'œuvre pour la construction du saturateur ou de ses éléments, on utilise du ferro-silicium, des produits de condensation de l'aldéhyde formique et des phénols, des produits céramiques, principalement ceux qui contiennent des proportions élevées d'oxyde de silicium, ainsi que des éléments appropriés, principalement en ajoutant du verre soluble;

p. Pour fabriquer un mélange solide et non hygroscopique de sulfate d'ammonium et de salpêtre, on ajoute du salpêtre calcaire en quantité jusqu'à 20 % sous une forme suffisamment humide, en solution concentrée ou saturée, par exemple par pulvérisation, à des mélanges de sulfate d'ammonium et de salpêtre aqueux ou anhydres maintenus, de préférence en mouvement;

q. Pour préparer des engrais mixtes azotés, on traite du laitier de haut fourneau par de l'acide nitrique et on ajoute d'autres sels d'engrais au mélange, avant ou après le séchage;

r. Le laitier de haut fourneau est traité par des sels d'engrais ou leurs solutions;

s. On attaque le laitier de haut fourneau au moyen d'acide nitrique de façon à obtenir en totalité ou en partie sous forme colloïdale

libre, la silice qu'il contient, après quoi on fait arriver d'autres sels d'engrais inorganiques dans la masse traitée ainsi obtenue;

t. Pour faire des engrais mixtes phosphatés, on attaque des phosphates au moyen d'acide nitrique en excès, après quoi on neutralise l'excès d'acide au moyen de composés à réaction alcaline ou de carbonates des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux ou du magnésium, et on fait suivre d'un séchage poussé aussi loin qu'on le désire;

u. L'agent neutralisant est de l'ammoniaque ou un autre alcali;

v. Le calcium contenu dans le minéral est précipité en totalité ou en partie, après l'attaque, au moyen de sulfate de potassium ou d'ammonium;

w. L'agent de neutralisation est du carbonate de calcium ou de la chaux vive;

x. On ajoute du phosphate au carbonate ou à l'oxyde de calcium mis en réaction avec l'acide nitrique;

y. On mélange de l'acide phosphorique ou du phosphate à l'acide nitrique servant à l'attaque;

z. On mélange aux lessives de nitrate de calcium, de l'acide phosphorique ou une solution de phosphate dans l'acide nitrique, acide ou solution qu'on neutralise ensuite.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUY.