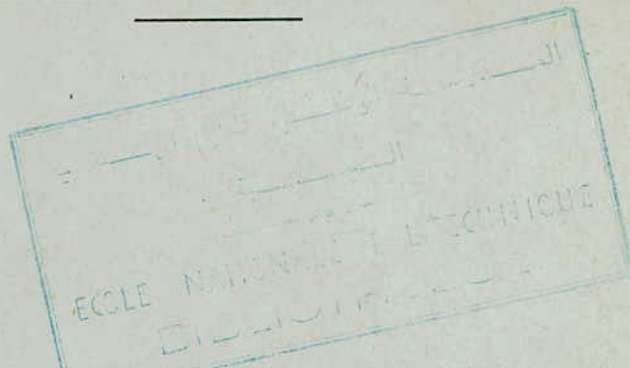


ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

2 ex

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : *Etude théorique d'une installation pour la fabrication du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) par le procédé Solway à l'ammoniaque.*

Proposé par : *M. Z. Obretenov*

Etudié par : *M. Naceri*

Promotion : *Janvier. 1982.*

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية  
المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique  
BIBLIOTHEQUE

## Table des matières

Chapitre I	. Introduction et historique	1
Chapitre II	. Propriétés physico-chimiques des principaux corps intervenants dans le procédé SOLVAY à l'ammoniaque	6
Chapitre III	. Les différents procédés pour la fabrication du carbonate de sodium	14
Chapitre IV	. Le procédé SOLVAY à l'ammoniaque	20
	IV-1 Description du procédé	20
	IV-2 Paramètres technologiques de marche, fonctionnement des appareils et développement des différentes phases du procédé.	22
	IV-3 Position de l'ALGERIE	59
Chapitre V	. Calculs	62
	V-1 Calcul des pertes en poids calcinés.	64
	V-2 Calcul de la quantité de chlorure de sodium.	65
	V-3 Bilan matière pour le gaz carbonique	67
	V-4 Bilan matière pour l'ammoniac	69
	V-5 Bilan matière pour tout l'atelier distillation	71
	V-6 Bilan thermique pour tout l'atelier de distillation	92
	. Sécurité de travail	
	. Conclusion générale.	

Table des tableaux :

page	tableau n°	titre
6	1	Pressions mesurées lors de la pyrolyse de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
7	2	Valeurs de la pression partielle de $\text{CO}_2$ lors de la réduction du carbonate de sodium par le carbone.
9	3	Valeur de la pression totale ( $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ ), lors de la calcination du bicarbonate de sodium.
10	4	Solubilité du chlorure de sodium dans l'eau.
10	5	Densité des solutions aqueuses de $\text{NaCl}$ .
10	6	Augmentation du volume de la paumvre paline lors de sa saturation par l'ammoniac.
25	7	Comparaison des teneurs en différents composés de la paumvre paline avant et après purification.
39	8	Diminution de la solubilité du chlorure de sodium lors de l'absorption d'ammoniac par la paumvre paline.
39	9	Compositions du bicarbonate de sodium brut et des eaux-mères de filtration.
41	10	Pression de gaz dégagé en fonction de la température, lors de la calcination du bicarbonate de sodium.
41	11	Progress de la calcination du bicarbonate de sodium en fonction de la température et du temps de passage.
58	12	Composition standard des eaux résiduaires.
58	13	Caractéristiques standards des appareils composants l'atelier de distillation.

## Table des figures

page	figure n <sup>o</sup>	titre
28	1	Plateau et clochettes, coupe transversale
28	2	Plateau et clochettes, vue de dessus
33	3	Coupe transversale d'une passette de la colonne de carbonatation.
33	4	Vue de dessus d'une passette de la colonne de carbonatation.
55	5	Coupe longitudinale d'une colonne distillation.
57	6	Plateau et cloches garni et distillateur.

## Table des graphes

page	graphe n°	titre
11	1	Courbe d'équilibre $P = f(t)$ du système $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2$ .
32	2	Hauteur de la colonne de carbonatation en fonction de la température.
52	3	vitesse de décomposition de $\text{NH}_4\text{Cl}$ par différents réactifs.
56	4	Importance de la régénération de l'ammoniac et du gaz carbonique en fonction de la hauteur du prédistillateur.

Sont membres du jury.

Présidente

M<sup>lle</sup> ALIA. K

maître assistante ~~du~~ département  
de génie civil

Examineurs

M<sup>lle</sup> BENMILLI. A

maître assistante à l'ENPA.

M<sup>r</sup> DJENNA. A

maître assistant à l'ENPA

M<sup>r</sup> LYAKOV. D

docteur ès-sciences, enseignant à l'ENPA

M<sup>r</sup> OBETE/IV. Zt

docteur d'état, professeur à l'ENPA.



## AVANT-PROPOS.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'ÉTAT en GENIE CHIMIQUE de l'école nationale polytechnique d'ALGER.

Ce sujet a été proposé et suivi par Monsieur le professeur Z. OBRETEHO à qui je tiens à exprimer, particulièrement, ma vive reconnaissance pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation. Je tiens aussi à remercier le DOCTEUR AIT-OUFACHIA, enseignant à l'ENPA, pour l'amabilité avec laquelle il m'a mis en contact avec les services techniques de la SNIC. En outre, mes remerciements s'adressent également à la présidente du jury, et aux membres qui le composent.

Enfin, je dédie ce modeste ouvrage.

- A mes parents qui m'ont fait doner, à ma femme SOUAD pour son soutien permanent, à mon fils MEHDI et à tous les autres membres de ma famille.

En témoignage de ma sincère affection.



# CHAPITRE I

## - INTRODUCTION ET HISTORIQUE

### I-1 - Introduction

Le carbonate de sodium ou soude calcinée, est l'un des principaux produits de l'industrie minière lourde, aussi bien par l'importance de sa production ( $20 \cdot 10^6$  T/an) que par le nombre de ses utilisations. Performances qu'il n'a atteintes jusqu'à présent aucun autre produit chimique.

En effet, il intervient dans les plus grandes installations industrielles minérales et organiques, telles que les verreries qui consomment jusqu'à 40% de la production globale, les papeteries, les produits d'épuration des eaux industrielles, les savonneries, les textiles, la métallurgie, les produits pharmaceutiques, les colorants et autres.

Il est également utilisé dans beaucoup d'autres où un alcali peu coûteux est nécessaire.

Pendant longtemps, la soude calcinée a été extraite des cendres de plantes marines et terrestres, de certains lacs salés et enfin d'efflorescences sur le sol. (1)

Plus rapidement, avec l'essor de l'industrie les sources naturelles s'avèrent insuffisantes. Aussi, la nécessité d'obtenir la soude calcinée artificiellement s'imposa. Des recherches furent entreprises dans ce sens et se solderent par l'apparition du procédé Leblanc. (2)

Ce dernier fut à la base d'un grand nombre de roudières pendant plus d'un siècle, mais fut progressivement remplacé par le procédé SOLVAY à l'ammoniacque qui le supplanta totalement vers 1915. (3)

Dans notre pays, actuellement, il n'existe aucune unité fabriquant la soude calcinée. Aussi, nos nombreuses industries & faisant appel, vont-elles tributaires de importations, avec toutes les conséquences qui s'en suivent.

L'élaboration de cette étude a été entreprise par une recherche bibliographique qui nous a particulièrement instruit sur notre sujet, suivie et enrichie par nombre de réunions avec le personnel du service technique de la Société Nationale des Industries Chimiques (S.N.I.C.), avec lequel nous avons établi un contact.

Ensuite, dans le développement, nous avons exposé le schéma technologique de l'installation, et indiqué les diverses étapes de la fabrication de la soude calcinée par le procédé SOLVAY. L'accent, toutefois, a été mis sur la partie distillation, que nous avons appuyé par des calculs spécifiques. Nous avons aussi procédé à des considérations générales portant sur des bilans de matière et de chaleur. Enfin, nous avons aussi traité des problèmes relatifs à la pollution et à la sécurité de travail.

## I-2 Historique

L'exploitation et l'utilisation de la soude calcinée remonte à la V<sup>ème</sup> ou VI<sup>ème</sup> dynastie des pharaons d'égypte, comme en témoignent des manuscrits de cette époque, où elle est mentionnée comme ingrédient dans certaines recettes, pour la préparation de différents produits chimiques. (3) (24) (28).

Jusqu'au XVIII<sup>ème</sup> siècle, les besoins en soude calcinée ont été couverts par des exploitations naturelles, mais à la fin de ce siècle, ces sources étaient incapables de satisfaire les besoins industriels, c'est pour cette raison et aussi pour vouloir alléger les importations, que l'académie française des sciences proposa, en 1775, comme sujet de concours, la fabrication du carbonate de sodium à partir du chlorure de sodium.

La solution pratique, fut donnée en 1791 par NICHOLAS LEBLANC. Après cette date, d'autres essais furent entrepris, parmi lesquels, ceux de : L. FRESNEL (1811); A. VOGEL (1831); - (1837); DELANEY (1839); CAMING (1842). En 1861, ERNEST SOLVAY trouva la réaction fondamentale d'un nouveau procédé, en 1863 il parvint à résoudre le problème d'appareillage et mit en marche la première usine basée sur son procédé. Il est à signaler que le schéma technologique et les principes d'appareils réalisés par E. SOLVAY restent pratiquement inchangés depuis plus d'un siècle.

Dès 1863, une concurrence aigüe s'installa entre les deux procédés. Mais, c'est finalement celui de E. SOLVAY qui l'emporta en 1916. Cette lutte sans merci, a énormément favorisé le développement de toute l'industrie chimique, ce qui fit dire aux économistes que cette dernière possédait une intégration verticale. Comme exemples de progrès, nous pouvons citer l'utilisation de températures élevées, la manipulation de grandes quantités de liquides et de gaz et enfin, le développement d'appareils nouveaux tels que le filtre et les fours rotatifs. (2) (3) (21)

La compétition entre les deux procédés amena en outre, des études scientifiques poussées et une influence considérable sur l'économie thermo-énergétique. (21)

Une comparaison entre les deux procédés montre que celui de SOLVAY, offre un certain nombre d'avantages très importants. Parmi ceux-ci, la continuité du processus technologique et par conséquent la possibilité, d'intensifier la production par automatisation, de remplacer le chlorure de sodium solide par une saumure, de baisser les dépenses en combustibles et en main-d'œuvre, d'améliorer les conditions de travail ou que les manipulations concernent alors des fluides, faciles à transporter. En outre, la soude calcinée obtenue est non seulement moins chère mais aussi de qualité supérieure. (3)

Cependant, le procédé SOLVAY n'est pas parfait et présente quelques inconvénients. En effet, à la fin du processus, il reste du chlorure de calcium, quasi inutilisable, qui est rejeté le plus souvent dans la nature, causant ainsi une pollution grave. D'autre part, sur quatre ions introduits au début du processus, deux sont inutilisés. ② ③

En ce concerne le procédé LEBLANC, la fabrication du carbonate de sodium par cette voie, était préalablement soumise à la production des acides sulfurique et chlorhydrique, le rendement était faible et la qualité du produit médiocre, en outre ses besoins en chlorure de sodium étaient très élevés et il exigeait comme autres matières premières, de la pyrite, de la houille à forte teneur en carbone et du calcaire pauvre en silice, en alumine et en sels de fer. Le procédé était en plus très compliqué et non automatisable. L'appareillage était lourd et difficile à exploiter. Enfin, par rapport à la méthode de SOLVAY, ce procédé donnait plus de déchets, à savoir, du sulfure de calcium, du calcaire, divers carbonates, des aluminates, des silicates et de la houille. Il est évident que l'élimination de ces résidus devait poser un grave problème, car seul le premier sous-produit cité permettait de récupérer économiquement le soufre. ② ③ ④ ⑤ ⑥

## CHAPITRE II

### - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES -

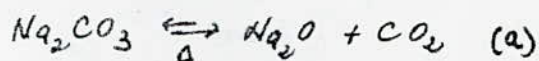
#### II-1 Le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Diverses espèces minéralogiques contiennent du carbonate de sodium.

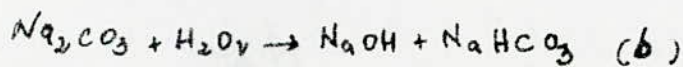
Parmi celles-ci nous citons: (1) (19) (20) (24) (28)

La thermonatrite (orthorhombique)	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
Le natron (monoclinique)	$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$
Le trona (monoclinique)	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$
La burkeite (orthorhombique)	$\text{Na}_2\text{CO}_3, 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
La shockite (orthorhombique)	$\text{Na}_2\text{CO}_3, 2\text{CaCO}_3$

D'autre part, le carbonate de sodium est obtenu facilement par chauffage de  $\text{NaHCO}_3$  aux environs de  $200^\circ\text{C}$ . Tandis que la pyrolyse du carbonate donne l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  et le gaz carbonique  $\text{CO}_2$ , suivant la réaction (a)



En fait, la dissociation du carbonate commence vers  $700^\circ\text{C}$  et devient très sensible vers  $1000^\circ\text{C}$ . Nous donnons dans le tableau n° 1 les pressions observées. La décomposition du carbonate est favorisée par un courant d'air exempt de  $\text{CO}_2$  ou par un flux gazeux riche en vapeur d'eau, produisant de la soude caustique (b). Elle est gênée au contraire par un courant de  $\text{CO}_2$ .



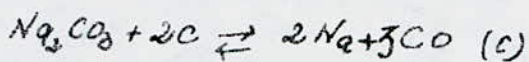
- Pressions mesurées lors de la pyrolyse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - tableau n°-1 (19)

$t^\circ\text{C}$	$P(\text{mm Hg})$	$t^\circ\text{C}$	$P(\text{mm Hg})$
-	-	-	-
700	1	1050	16
730	1,5	1080	19
820	2,5	1100	21
880	10	1150	28
990	18	1180	38
1010	14	1200	41

De nouvelles études ont précisé l'influence des conditions opératoires, surtout celle de l'humidité. La pyrolyse peut intervenir à température relativement basse dans certains cas, aussi des précautions sont à prendre lors de la fabrication du carbonate de sodium, si nous voulons nous affranchir de ce phénomène.

KRÖGER et FINGERS (19) ont étudié l'action de la vapeur d'eau sur le carbonate de sodium entre 500°C et 850°C puis entre 1000°C et 1165°C, avec détermination de la pression de gaz carbonique mis en liberté.

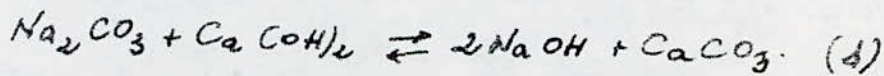
En outre, la réduction par le carbone n'est guère appréciable avant 700°C avec l'équilibre (c)



Nous donnons dans le tableau n° 2 les valeurs indiquées pour la pression partielle de CO. (oxyde de carbone).

Le carbonate disodique est un agent réactionnel très efficace de manières diverses, particulièrement par voie ignée.

Ainsi, sa caustification par la chaux éteinte en milieu aqueux donne de la soude caustique NaOH, alcali de base dans nombre d'industries.



Ensuite, la soude du commerce n'est autre que du carbonate de sodium décahydraté. Pour obtenir ce sel, il est nécessaire

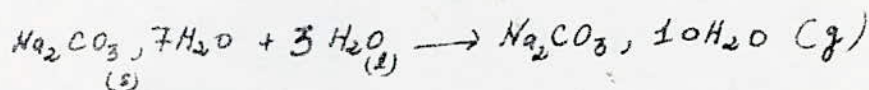
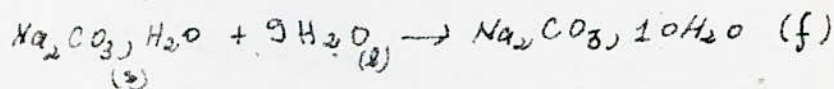
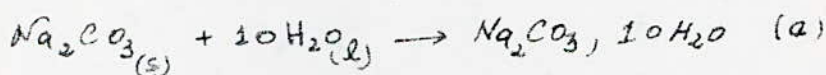


- Valeurs de la pression partielle de CO lors de la réduction du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) par le carbone (C). Tableau n° 2. (19)

t °C	P (mm Hg)	t °C	P (mm Hg)
-	-	-	-
700	0,2	1008	734,0
810	20,2	1018	870,0
877	87,2	1047	1020,8
897	112,7	1058	1197,0

d'opérer à l'abri de  $\text{CO}_2$ , sinon les cristaux du décahydrate peuvent être maculés par le sel double  $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ .

Les réactions pouvant donner lieu à ce sel étant les suivantes

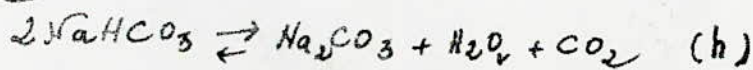


Enfin toujours en ce qui concerne le carbonate disodique, RICHARDS indique une densité du sel fondu égale à  $d^{20} = 2,5325$ ; tandis que BRUNER relie la densité du sel fondu à la température par la formule :  $d = 1,9445 - 0,00040(t - 300^\circ)$

valable entre  $868^\circ$  et  $1048^\circ$ , le premier terme (1,9445) étant la densité à  $300^\circ$ . La ponde légère que nous étudions a une densité de 500 à 550  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

## II-2 Le bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ )

C'est une espèce naturelle, la nahcolite, l'impureté habituelle du produit commercial est le bicarbonate d'ammonium. Le sel sec est pratiquement inaltérable dans l'air à  $15^\circ$ , il en est de même sous pression réduite ou dans le vide, même en présence de substances deshydratantes ou fixant le gaz carbonique. La décomposition du bicarbonate de sodium (h) devient appréciable dès  $100^\circ$ , elle est totale aux environs de  $200^\circ$ . (19)



nous donnons dans le tableau n° 3, les valeurs relatives à la pression de vapeur totale, cette dernière étant reliée à la température absolue par l'expression.

$$\log_{10} P = 11,8185 - \frac{3340}{T}$$

où  $P$  est la pression de vapeur totale en mm Hg

$T$  est la température absolue en °K.

D'autres part les solutions aqueuses de bicarbonate de sodium présentent une réaction faiblement alcaline au tournesol, mais elles n'agissent pas sur la phénolphthaleine. Ainsi, dans l'eau le sel acide subit une hydrolyse partielle, suivant la réaction (i). (19)



La concentration des anions  $\text{OH}^-$  étant égale à :

$$[\text{OH}^-] = 1,5 \times 10^{-6} \frac{\text{g.mole}}{\text{l}} \quad \text{à } t = 18^\circ\text{C}$$

et

$$[\text{OH}^-] = 5,5 \times 10^{-6} \frac{\text{g.mole}}{\text{l}} \quad \text{à } t = 25^\circ\text{C}$$

## II-3 Le chlorure de sodium. (NaCl)

### II-3-a Importance du sel

Le chlorure de sodium est l'un des sels les plus répandus dans la nature. Les réserves mondiales sont estimées à mille milliards de tonnes dans les gisements terrestres et trente six fois plus dans les mers et les océans. Il se trouve sous forme cristalline dans le sel gemme, au sein de presque toutes

- Valeurs de la pression de vapeur totale ( $P_{CO_2} + P_{H_2O}$ ) lors de la calcination du bicarbonate de sodium. tableau n° 3 (19)

$t^{\circ}C$	$P$ (mm Hg)	$t^{\circ}C$	$P$ (mm Hg)
-	-	-	-
30	6,2	90	414,3
50	30,0	100	731,1
70	120,4	110	1 252,6

les formations géologiques sédimentaires. En fait, c'est un solide purement ionique, cristallisant en dès le plus souvent. Sa densité varie de 2,1 à 2,3 pour une température de fusion atteignant  $808^{\circ}\text{C}$ ; en fait, pour avoir une pression de vapeur de un torr, la température doit être de  $865^{\circ}\text{C}$ . Les cristaux sont incolores ou blancs mais présentent quelquefois des colorations jaunes, bleues, violettes ou rouges, reflets qu'ils perdent par chauffage à  $250^{\circ}\text{C}$ . (2) (3) (4)

#### II-3-b Solubilité de NaCl

Le chlorure de sodium est un sel à solubilité relativement moyenne. Celle-ci augmente quand la température augmente. Nous donnons dans le tableau n° 4, la solubilité de NaCl dans l'eau à différentes températures. (2)

#### II-3-c Les saumures salines

De plus en plus, il est fait appel au chlorure de sodium dissous dans l'eau. En effet au niveau des industries, la manipulation de saumure est relativement aisée par rapport à l'utilisation de sel gemme. Nous donnons dans le tableau n° 5 les densités d'un certain nombre de solutions aqueuses de chlorure de sodium. (2)

#### II-3-d Augmentation du volume de la saumure saline lors de sa saturation par l'ammoniac.

Lors de l'absorption de l'ammoniac dans une saumure saline, il y a augmentation de volume, ce que prouve la diminution du poids spécifique. Nous donnons dans le tableau n° 6 un exemple du phénomène. (2)

- Solubilité du chlorure de sodium (NaCl) dans l'eau - tableau n° 4

(2) (21)

t°c	g NaCl dans 100g d'H <sub>2</sub> O	% (poids) d'NaCl	t°c	g NaCl dans 100g d'H <sub>2</sub> O	% (poids) d'NaCl
0	35,57	26,23	90	38,52	27,81
10	35,68	26,29	100	39,22	28,17
20	35,85	26,39	107	39,65	28,39
30	36,08	26,51	118	39,8	28,47
40	36,36	26,66	140	42,1	29,63
50	36,70	26,85	160	43,6	30,36
60	37,09	27,06	180	44,3	30,99
70	37,54	27,30	215	46,2	31,59
80	38,05	27,56	-	-	-

- Densité des solutions aqueuses de NaCl - tableau n° 5

(2)

% NaCl	D <sub>18</sub> <sup>18</sup>	% NaCl	D <sub>18</sub> <sup>18</sup>	% NaCl	D <sub>18</sub> <sup>18</sup>
1	1,00578	10	1,07142	19	1,14076
2	1,01296	11	1,07893	20	1,14876
3	1,02015	12	1,08648	21	1,15682
4	1,02736	13	1,09407	22	1,16494
5	1,03460	14	1,10171	23	1,17313
6	1,04188	15	1,10939	24	1,18140
7	1,04920	16	1,11713	25	1,18975
8	1,05656	17	1,12494	26	1,19818
9	1,06397	18	1,13282	-	-

- Augmentation du volume de la saumure lors de sa saturation par NH<sub>3</sub> - tableau n° 6

solution aqueuse contenant :	t°c	Poids spécifique
85g/l NH <sub>3</sub>	15	0,962
261g/l NaCl	15	1,17
85g/l NH <sub>3</sub> et 261g/l NaCl	15	1,15

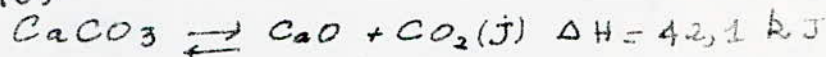
(2)

#### 11-4 Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )

C'est le principal constituant des roches calcaires. En général le calcaire contient plus de 96% de  $\text{CaCO}_3$  sous une forme de cristallisation hexagonale. Le spath calcaire peut aussi être obtenu à partir de la dolomite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ).

Dans la nature, c'est le plus courant des carbonates. Basique le carbonate de calcium peut passer en solution après attaque par les acides, même faibles. ① ③ ④ ⑩ ⑫

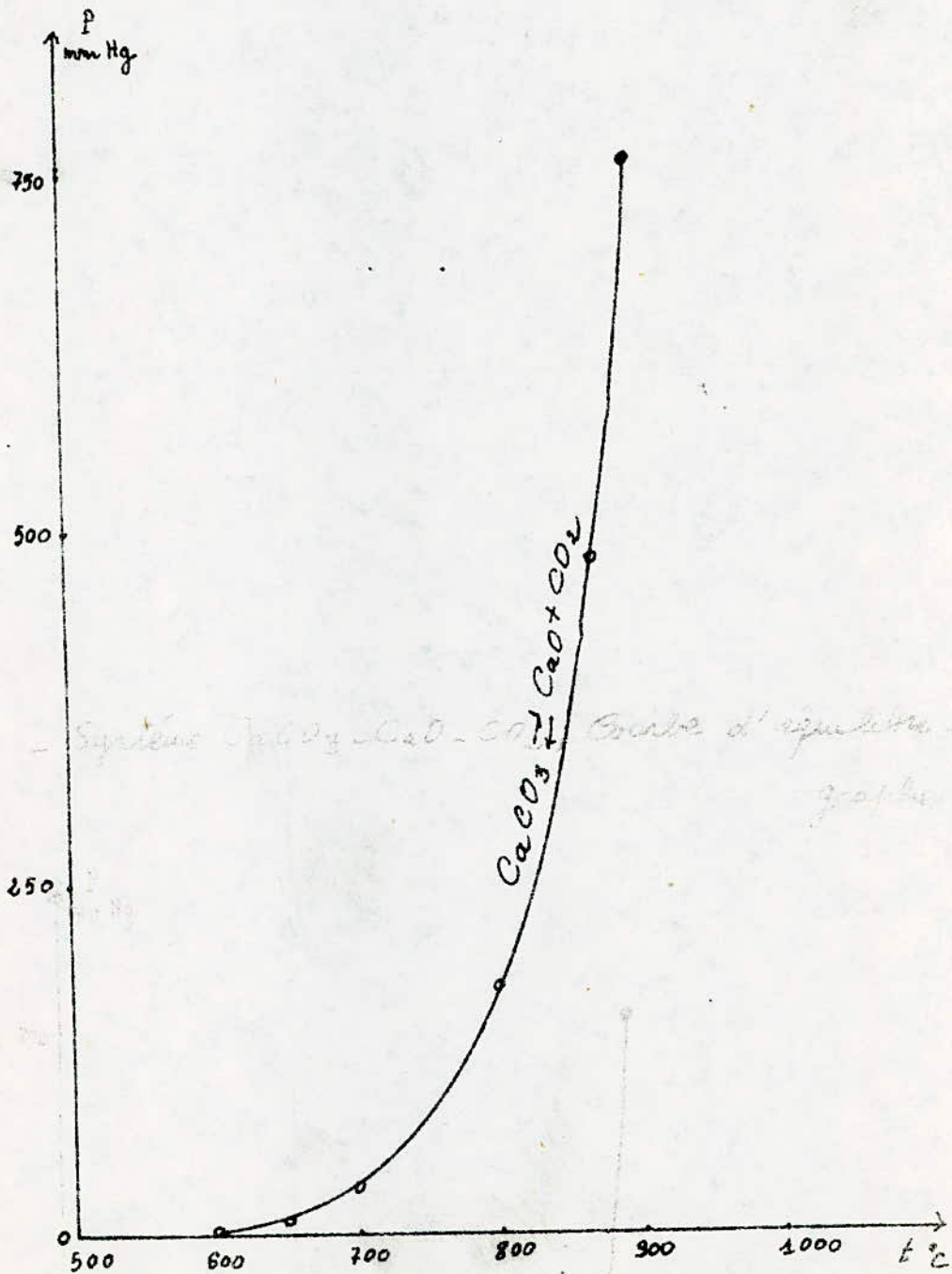
D'autre part, la chaleur de décomposition du carbonate de calcium est très élevée. (J)



Pour ce système, la pression et la température sont liées par une relation  $P = f(T)$ , que nous avons représenté sur le graphe n°1.

La réaction est endothermique dans le sens de la dissociation du carbonate. Une élévation de la température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens endothermique, par disparition de la phase carbonate. Dans le cas où le carbonate de calcium est chauffé sous la pression atmosphérique, sa dissociation finira par être complète par suite de l'évacuation du  $\text{CO}_2$  - mique, mais l'opération sera lente si la température est inférieure à  $900^\circ\text{C}$ . A une température plus élevée, elle est beaucoup plus rapide, parcequ'alors la pression d'équilibre est supérieure à la pression atmosphérique. ③

- Système  $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2$ ; Courbe d'équilibre  $P = f(t)$ .  
graphe n° 1



- Système  $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2$ ; Courbe d'équilibre  $P = f(t)$ .  
graphe n° 2



## II-5 L'ammmoniac.

L'ammmoniac est un gaz obtenu industriellement, sur la base de la réaction (k).

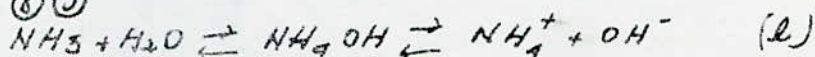


Les conditions opératoires étant : - t = 550°C

- P = 200 atm

- Catalyseur à base de fer.

C'est aussi une base faible réagissant sur l'eau suivant les réactions (l). (8) (9)



En solution aqueuse, l'espèce prédominante est  $NH_4^+$  pour un  $pH < 8$  et  $NH_3$  pour un  $pH > 11$ . La solubilité du gaz ammmoniac s'exprime par :

$$S = (NH_3) + (NH_4^+)$$

$$\text{Si } pH < 8 \quad S \approx (NH_4^+)$$

$$\text{Si } pH > 11 \quad S \approx (NH_3)$$

La dissolution de l'ammmoniac dans l'eau s'accompagne d'un degagement de chaleur, digne d'une ionisation plus ou moins poussée, et d'une dilatation du mélange, conduisant à des solutions moins denses que l'eau pure. (8) (11)

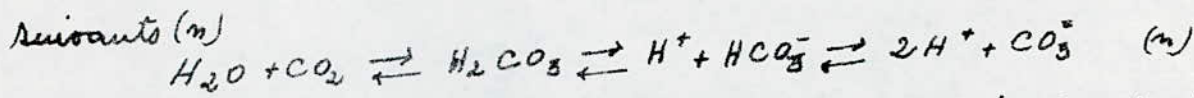
Quand il est question de chasser d'une solution aqueuse, la totalité de l'ammmoniac qu'elle contient sous forme d'ions ammmonium, le mieux est que la pression d'ammmoniac en équilibre avec la solution, soit la plus élevée possible, d'autre part des températures supérieures à 70°C sont nécessaires, enfin un point important à signaler, est que l'ammmoniac et l'eau ne donnent pas d'azéotrope. (8)

## II-6 Le gaz carbonique. $CO_2$

Le dioxyde de carbone est un gaz incolore d'une odeur et d'une saveur légèrement acides. Sous une pression d'environ 60 atm dès la température ordinaire, il se condense pour donner un liquide incolore. Le gaz carbonique se dissout assez bien dans l'eau (environ 1:1 en volume). En se dissolvant dans l'eau, il s'y combine partiellement, en formant de l'acide carbonique suivant la réaction (m): (4) (10)

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad (m)$$

Ce diacide, très faible ne se dissocie que très peu en ions  $H^+$  et  $HCO_3^-$ , sa dissociation ultérieure avec formation d'ions  $CO_3^{2-}$  ne se déroulant pratiquement pas de façon spontanée. Toutefois, dans le cas d'une telle décomposition, les solutions aqueuses de  $CO_2$  renferment alors les ions  $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , dont l'apparition fait suite aux équilibres



L'acide carbonique fournit deux séries de sels très importants:

Les sels neutres ( $Na_2CO_3$ ) et les sels acides ( $NaHCO_3$ ). Les premiers s'appellent carbonates et les seconds bicarbonates ou hydrogencarbonates (12)

## CHAPITRE III

### LES DIFFERENTS PROCÉDÉS POUR LA FABRICATION DU CARBONATE DE SODIUM. ①②③④⑤

#### III-1 Les procédés de second ordre ① ③

Dès la mise en marche des poudrières Leblanc et ce jusqu'à nos jours, de nombreux brevets et propositions ont été divulgués, quant à la fabrication de la soude calcinée, sur la base de procédés chimiques différents de ceux de Leblanc ou de Solway. Nous réunissons ci-après dans un bref aperçu, ceux qui ont suscité un quelconque intérêt, pendant un certain temps.

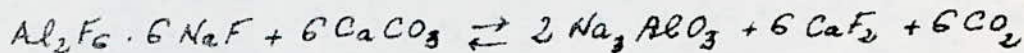
Procédé pour la réaction directe de NaCl solide avec  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  aux températures élevées.

réaction sans réduction de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , avec les carbonates alcalino-terreux  $\{\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2\}$ .

- Procédé pour la réaction de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec réduction en pulvere de sodium et action de  $\text{CO}_2$ .
- Procédé pour l'obtention de pulvere de sodium et traitement avec  $\text{CO}_2$  des carbonates et des bicarbonates.
- Procédés pour la décomposition des silicates par  $\text{CO}_2$  et formation de soude calcinée.
- Procédés pour la décomposition du cyanure de sodium par  $\text{CO}_2$ , en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCN}$ .

- Procédé pour l'obtention d'une solution de carbonate de sodium par traitement de la fermitite avec le carbonate d'ammonium et régénération d'ammoniac lié sous forme de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , par action de la solution de  $\text{NaCl}$  sur la zéolithe ammoniacale.

- Procédé pour l'obtention d'alumine et de carbonate de sodium par calcination de cryolithe avec du calcaire,

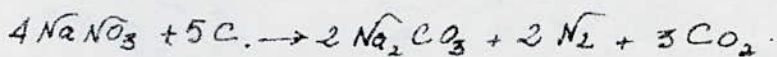


et précipitation de l'alumine avec  $\text{CO}_2$  de la solution obtenue, par extraction du  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ .

Beaucoup d'entre ces méthodes n'étaient pas viables, et celles qui pouvaient l'être, ont échoué à cause de la régénération trop onéreuse des produits mis en réaction, de la nécessité d'utiliser de trop hautes températures ou encore pour des raisons d'ordre techniques et économiques. En ce qui concerne le procédé à la cryolithe, son abandon est dû au fait, que les quantités de matière première disponibles étaient très limitées et qu'il exigeait en outre, une forte dépense en combustible, pouvant atteindre jusqu'à 40% du poids de la cryolithe mise en œuvre.

Un autre procédé existant, consiste en la conversion par voie sèche du nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ). Bien qu'appliqué jusqu'à présent au Chili, il est considéré comme occasionnel.

Il consiste en un mélange préalable de charbon et de nitrate de sodium. Le tout est brûlé dans un four approprié, puis la masse fondue est reprise par l'eau. La solution obtenue est alors soumise à la cristallisation. Le procédé obéit à la réaction



## 2 Les procédés principaux

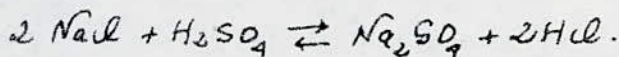
### III - 2 - a Le procédé de Leblanc - généralités (2) (3) (20) (21)

Cette méthode fait appel aux matières premières suivantes:

- Sulfate de sodium, provenant des fours de décomposition de NaCl, et aussi poreux que possible
- Calcaire, pauvre en silice, en alumine et en sels de fer.
- Charbon concassé à 12 ÷ 14 % (pds) de cendres et 0,5 ÷ 2 % (pds) de souffre.

Les étapes du procédé sont les suivantes:

- Préparation du sel de Glauber ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), à partir du chlorure de sodium et d'acide sulfurique, dans un four à sulfate résistant aux acides.



- Mélange dans un intervalle de 900 à 1000°C de sulfate de sodium, de calcaire et de charbon. Le résultat est une réduction du sulfate par

le carbone, en sulfure de sodium et la transformation de ce dernier avec le calcaire en sulfure de calcium et en carbonate de sodium impur.



- Préparation d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  par extraction en contre-courant par l'eau, donnant lieu à l'élimination du sulfure de calcium ( $\text{CaS}$ ) et des autres impuretés.
- Concentration de la solution de carbonate de sodium dans des chaudières spéciales et formation d'une bouillie de cristaux.
- Calcination de la bouillie de cristaux dans des fours adéquats et obtention de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Brochage de la poudre calcinée, purification par cristallisation et enfin recalcination.

### III - 2 - b Les procédés à l'ammoniaque. ② ③

Ils reposent tous sur le même principe chimique que le procédé Solway, mais s'en écartent par le mode d'exécution des diverses phases et dans les détails de construction des appareils. Nous évoquons dans l'exposé sommaire suivant les plus importantes de ces méthodes.

- Méthode de HONINGAM - STRIEBECK.

La carbonatation  $\gamma$  est discontinue et le rapport

NaCl :  $\text{NH}_3$  égal à 10 : 7

- Méthode de HALLET et BOULONVARD

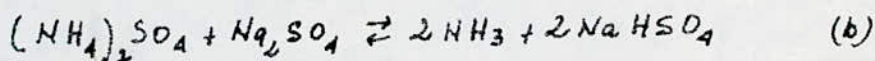
Dans ce cas, c'est la distillation qui se fait de manière discontinue dans trois chaudières

- Méthode de SHLOOSING

Ce procédé prépare au départ des gaz de distillation, de l'eau ammoniacée, qui est carbonatée jusqu'à la précipitation du bicarbonate d'ammonium. Les cristaux de ce dernier après filtration sont dissous dans la saumure concentrée de NaCl; le bicarbonate de sodium est ainsi précipité, puis calciné.

- Méthode de GASKELL et HARTER

Elle repose sur les réactions suivantes (a); (b); (c)



Les réactions (a) et (c) ne présentent pas de difficultés pour une exécution industrielle, mais la réaction (b) est très lente et consomme énormément de chaleur, si bien que le procédé n'est pas économique.

L'inconvénient majeur qui fait que ces procédés ne soient pas appliqués, est en général, que le mode de travail et l'appareillage qu'ils nécessitent ne se prêtent ni à une production en grand, ni à une exécution continue des différentes phases. Ce sont ces raisons principalement, qui justifient l'application presque exclusive du procédé SOLVAY, pour la production de soude calcinée.



## CHAPITRE IV

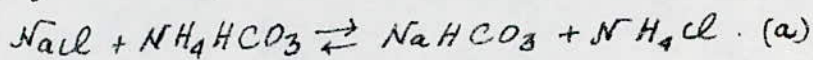
### LE PROCÉDÉ SOLVAY A L'AMMONIAQUE.

-1 Description du procédé ① ② ③ ⑩ ⑭ ⑰ ⑲ ⑳ ㉔ ㉘ ㉚. (scj shama)

Parmi les procédés utilisant l'ammoniac comme intermédiaire, c'est la méthode proposée par E. Solvay qui répond le mieux aux critères techniques et économiques optimums, exigés par une mise en application pratique et une production à grande échelle.

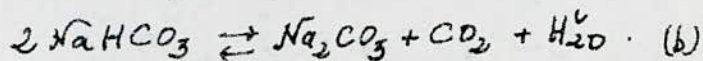
Les matières premières qu'il met en jeu sont le chlorure de sodium (NaCl) et le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Soit quatre ions; deux cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) et deux anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

L'ammoniac, quant à lui, bien que très important, ne joue que le rôle d'un intermédiaire récupérable. D'autre part, le processus est continu et repose sur la réaction fondamentale (a) qui permet la précipitation du bicarbonate de sodium, d'une solution ammoniacale concentrée, de chlorure de sodium; par introduction de gaz carbonique. L'opération se fait en deux



Stades: absorption puis carbonisation.

Le bicarbonate de sodium brut précipité, est séparé des eaux mères par filtration, puis transformé en carbonate de sodium par calcination, suivant la réaction (b)

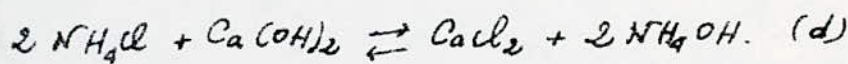


Le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) très concentré, obtenu lors de cette dernière opération, sert à nouveau pour fabriquer du bicarbonate de sodium, tandis que l'anhydride carbonique peu concentré utilisé lors de l'absorption provient essentiellement de la décomposition du calcaire dans un four à chaux suivant la réaction (c)

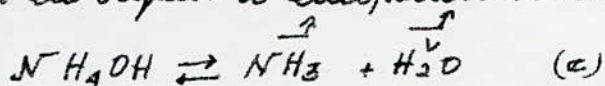


Le filtrat obtenu après séparation du bicarbonate de sodium, contient une certaine quantité d'ammoniac lié, sous forme de chlorure, de carbonate et de bicarbonate d'ammonium.

Après un chauffage et une prédistillation, l'ammoniac retenu par les deux dernières substances est récupéré, tandis que le chlorure d'ammonium est décomposé par le lait de chaux, résultant de l'extinction à l'eau de l'oxyde de calcium, provenant de la calcination du calcaire. La réaction qui a lieu est la suivante (d)

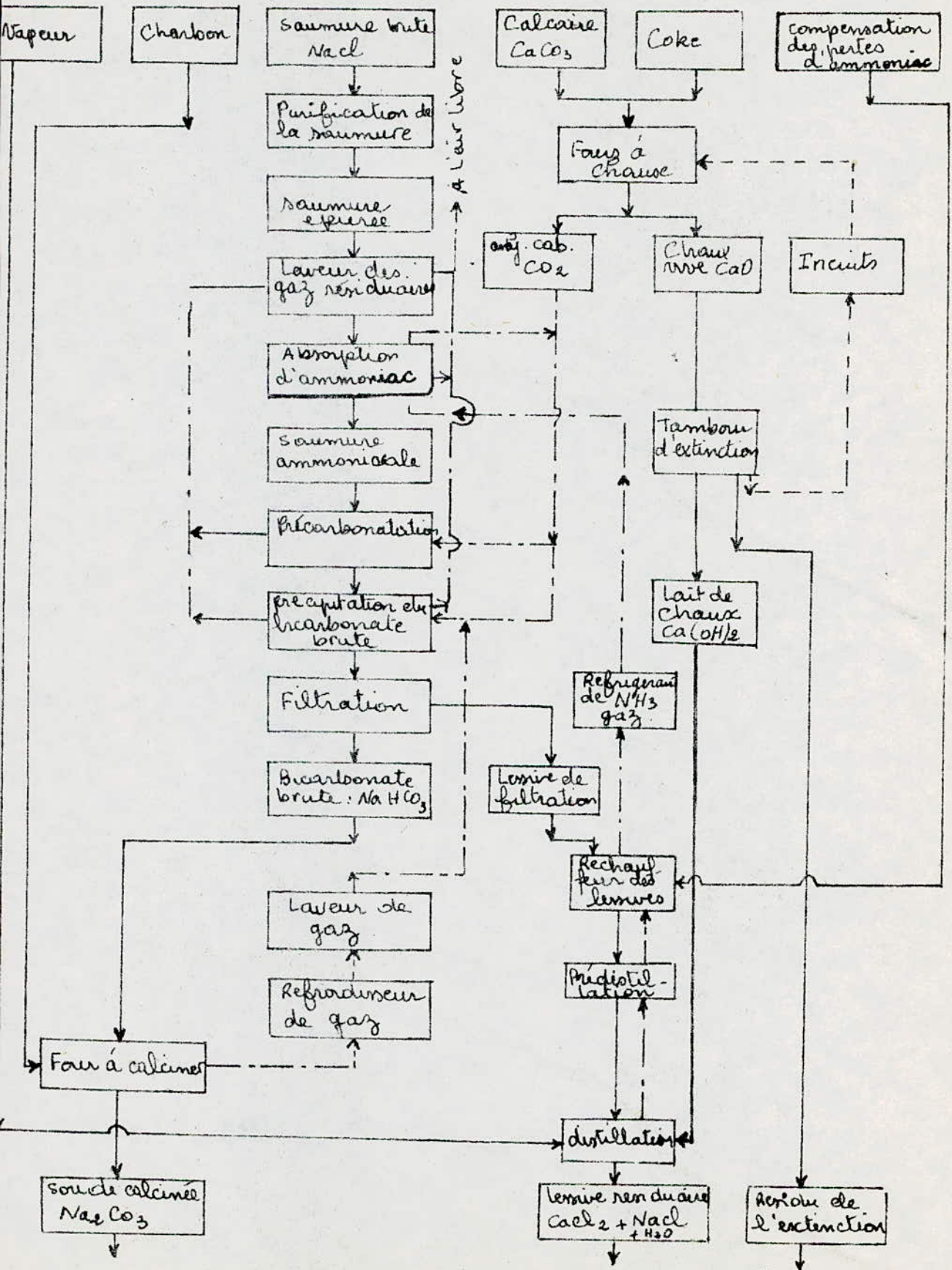


L'ammoniac résultant de cette réaction, est à son tour dissocié en gaz ammoniac et en vapeur d'eau, suivant la réaction (e),



par le biais d'une distillation. L'ammoniac, régénéré dans sa majeure partie, est alors envoyé à l'absorption pour la préparation d'une saumure ammoniacale nouvelle.

# - ORGANIGRAMME DU PROCÉDÉ SOLVAY -



Paramètres technologiques de marche, fonctionnement des appareils et développement des différentes phases du procédé.

L'exécution de chacune des phases de la méthode se fait séparément des autres, dans un atelier qui lui est spécialement réservé; Chacun d'eux est pourvu de l'appareillage nécessaire, à l'accomplissement de l'opération qui le concerne.

En général, une usine de carbonate de sodium est constituée de huit ateliers, dont nous énumérons les fonctions ci-après.

- Purification de la saumure saline préalablement préparée.
- Absorption
- Carbonatation
- Calcination du calcaire
- Filtration
- Calcination du bicarbonate de sodium
- Distillation
- Compression

#### IV-2-a Préparation de la saumure saline. ① ② ③ ④ ⑤

Le chlorure de sodium nécessaire à l'élaboration du processus est extrait de gisements salins naturels. Mais, leur exploitation est limitée à 85% de leur capacité totale, à cause des effondrements de voûtes survenants une fois ce seuil atteint. Le forage est alors transplanté ailleurs.

Coutefois, de récentes tentatives ont montré qu'il était possible de reculer cette limite, en consolidant le plafond par étalement d'une couche de pétrole. ③

En moyenne, la durée de vie d'un tel forage atteint dix huit à vingt quatre mois, pour un rendement de dix à douze mètres cubes par heure et un diamètre moyen avoisinant les cents mètres.

Il se présente sous l'image d'une plate-forme cimentée de laquelle portent deux tuyaux concentriques. La dissolution de la couche saline se fait par injection d'eau sous pression dans le tube extérieur, celui-ci descendant jusqu'à l'assise supérieure de sel et c'est par le tube intérieur enfoncé dans le lit saline, que remonte la saumure saline. A cause de la faible concentration de cette dernière, il est le plus souvent nécessaire de procéder à son recyclage. Enfin, le titre optimal de 310 g/l de NaCl est obtenu par addition de sel gemme. ① ② ③

Une fois, la saumure de sel préparée, elle est acheminée vers l'atelier de purification, nous signalons au passage, que les conduites cylindriques servant à son transport présentent toujours des signes d'une attaque corrosive, ce qui pose un grave problème à l'installation.

V-2-b Atelier de purification. ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦

La saumure saline contient généralement nombre d'impuretés. Aussi, il s'agit de les éliminer, autrement elles risquent de former des sels peu solubles ou insolubles, qui par dépôt, engendreront des incrustations, pouvant provoquer l'arrêt des appareils.

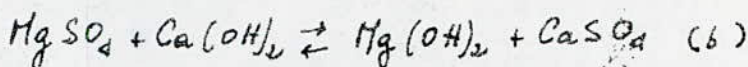
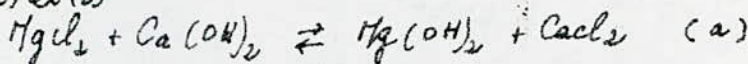
Diverses solutions ont été proposées pour résoudre la problème. Celle qui semble être la plus adéquate, consiste en un traitement chimique de la saumure, faisant suite à une action mécanique dans l'appareil DOR, ce dernier reposant sur le principe de la loi de Stokes.

La saumure saline  $\gamma$  est introduite, les impuretés les plus lourdes tombent sur un fond en entonnoir, d'où elles sont évacuées à l'aide du mouvement tournant, d'un bras muni d'ailettes; Tandis que les particules plus légères restent en suspension dans la saumure clarifiée, jusqu'à son traitement chimique.

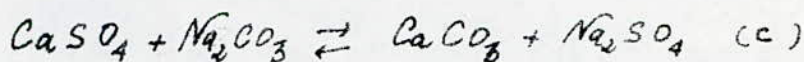
Pour ce faire, plusieurs combinaisons de réactifs peuvent être utilisées, par exemple:  $(CO_2 + NH_3)$ ;  $(Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + Na_2CO_3)$ ;  $(NaOH + Na_2CO_3)$ ; Mais la méthode la plus utilisée, la plus efficace et aussi la plus économique, fait appel au système: lait de chaux - carbonate de sodium  $(Ca(OH)_2 + Na_2CO_3)$ .

L'action du lait de chaux, se reflète par la précipitation des sels de magnésium à l'état d'hydroxydes insolubles, suivant

les réactions (a) et (b)



Tandis que le sulfate de calcium présent dans la saumure est précipité sous forme de carbonate de calcium par la soude calcinée (c). Le sulfate de sodium qui en résulte, permet la transformation du chlorure de calcium provenant de la réaction (a) en sulfate de calcium suivant la réaction (d), ce dernier étant décomposé à son tour par le carbonate de sodium d'après la réaction (c)



L'efficacité de ce procédé est illustrée par la comparaison (tableau n° 7); des teneurs en différents composés, de la saumure avant et après purification.

Ensuite, des idées nouvelles ont été préconisées, afin d'épurer la saumure. Elles suggèrent l'utilisation d'ionites telles que les anionites IRA401 ou les cationites IR33. Malheureusement, ces procédés, bien que très puissants, n'en sont pas moins très peu économiques. Parmi les tendances nouvelles révélées récemment, celle qui consiste en l'addition d'un polyphosphate, en l'occurrence l'héxamétophosphate, à la saumure saline. En fait, l'action de ce corps, se fait par l'intermédiaire d'un de ses composants,

- Comparaison des teneurs en différents composés de  
la saumure saline clarifiée. tableau n° 7 (1)

kg/m <sup>3</sup> de saumure	Avant la purification	Après la purification
NaCl	310	307,8
CaSO <sub>4</sub>	6,34	—
MgCl <sub>2</sub>	1,115	—
KCl	2,61	—
CaCO <sub>3</sub>	—	0,042
Mg(OH) <sub>2</sub>	—	0,032
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	0,554
NaOH	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	0,168



à savoir, le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ). Le résultat est remarquable. En effet, l'ajout d'une quantité de  $P_2O_5$  variant dans un intervalle de 0,01 à 1,5 kg/m<sup>3</sup> de saumure provoque une forte diminution de la solubilité des cations  $Hg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  et donc une baisse notable de leur concentration dans la suspension.

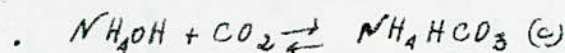
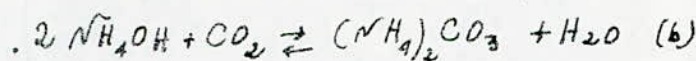
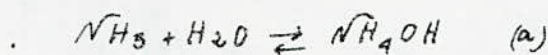
Par exemple, quand 0,02 kg/m<sup>3</sup> de saumure, de  $P_2O_5$  sont ajoutés à la suspension, la concentration des cations  $Ca^{2+}$  chute de 0,73 à 0,39 kg/m<sup>3</sup> de saumure, tandis que celle des cations  $Hg^{2+}$  passe de 0,062 à 0,030 g/m<sup>3</sup> de saumure.

Très important, ce procédé n'en est pas moins encore, au stade expérimental, en raison de son prix de revient élevé.

-c Atelier d'absorption - préparation de la saumure ammoniacale.

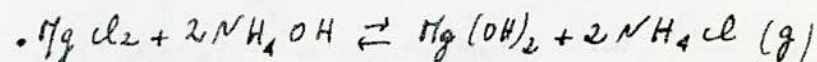
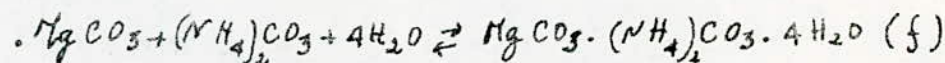
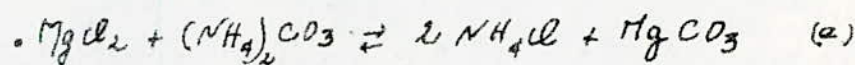
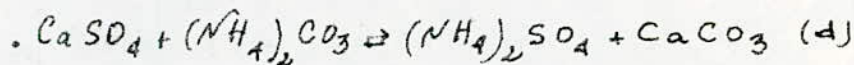
(1) (2) (3) (4) (10) (20) (21) (26) (31)

La saumure ammoniacale, est obtenue par une faible absorption de gaz carbonique et une forte absorption de gaz ammoniac, par la saumure saline purifiée. Le phénomène est illustré par les trois réactions thermodynamiques suivantes (a); (b); (c).



En réalité, cinq ions sont en contact dans l'eau, il s'agit de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ; et la grande affinité de  $\text{NH}_4^+$  pour  $\text{CO}_3^{2-}$  donne lieu à la réaction (c) plutôt qu'à la réaction (b), d'où formation préférentielle d'hydrogencarbonate, avec en parallèle une petite quantité de carbonate d'ammonium.

Malheureusement, des réactions secondaires ont toujours lieu, elles sont dues aux impuretés contenues dans la saumure saline et qui y ont persisté malgré la purification, nous donnons ci-après les réactions propres aux principales impuretés (d); (e); (f); (g).



Les saumures sont d'autant plus gênantes, qu'elles donnent lieu à

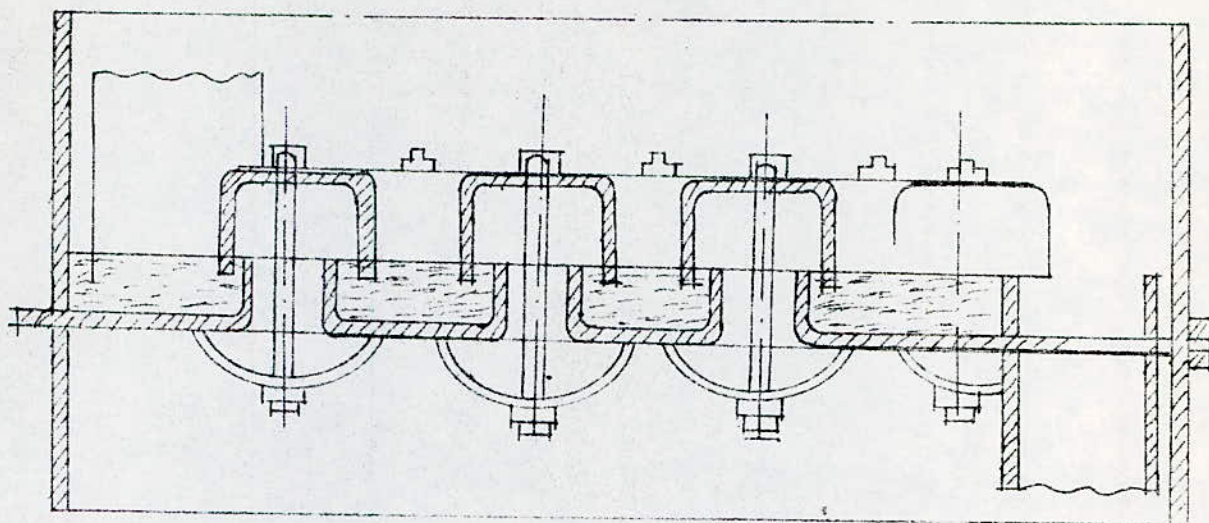
des circonstances susceptibles, non seulement de détériorer les appareils, mais aussi de diminuer leur rendement et performances.

Industriellement, la préparation de la saumure ammoniacale se fait dans des appareils d'absorption dits absorbeurs. Ces derniers se présentent sous forme de colonnes, munies intérieurement de plateaux perforés en forme d'assiettes. (fig 2). Des clochettes dont le nombre varie entre quatorze et dix sept unités, recouvrent les trous de chaque palier. (fig 1). Les gaz ammoniacaux provenant essentiellement de la distillation, traversent de bas en haut tout l'appareil d'absorption, aspirés par une pompe à vide.

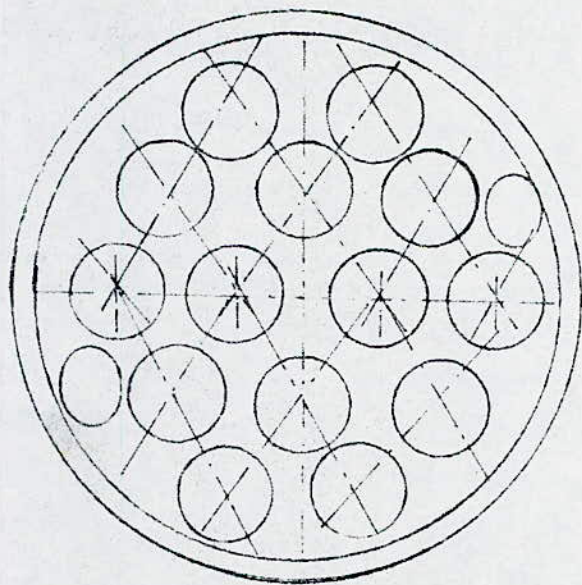
Pour passer d'un étage à un autre, les gaz sont contraints par les clochettes à traverser d'abord la saumure saline, plus ou moins concentrée en ammoniac. En ce qui concerne le flux liquide, celui-ci arrive à contre courant, de haut vers le bas, et traverse les plateaux, par des trous spécialement aménagés non recouverts.

Le processus continue ainsi, jusqu'à ce qu'au fond de la colonne, nous recueillons une solution de bicarbonate d'ammonium contenant une petite quantité de carbonate d'ammonium, alors que par le haut, s'échappe un mélange des gaz ammoniac et carbonique non absorbés, ceux-ci peuvent alors être recyclés sur l'absorption, après un lavage.

- Plateau et clochettes, coupe transversale, figure n° 1



- Plateau et clochettes, vue de dessus, figure n° 2



Lors de l'absorption, un fort dégagement de chaleur a lieu. Il est dû à la dissolution du dioxyde de carbone, à la formation du carbonate et du bicarbonate d'ammonium et à la condensation de la vapeur d'eau apportée par les gaz ammoniacaux préalablement refroidis.

C'est ce qui explique la nécessité, de recourir à un refroidissement poussé de la saumure ammoniacale à sa sortie, dans le but d'évacuer ces quantités de chaleur. Pour cela, la saumure est introduite dans un refroidisseur tubulaire refroidi à l'eau, puis recyclée à l'absorption jusqu'à sa saturation.

D'autre part, des expériences eueues en laboratoire, ont montré que l'introduction de l'ammoniac sec et pur dans une saumure saline, saturée et refroidie, provoquait une diminution possible de la solubilité du chlorure de sodium avec l'augmentation de la concentration de l'ammoniaque, et ceci jusqu'à la précipitation du chlorure de sodium.  
( tableau n° 8 )

Fort heureusement, à l'échelle de l'usine, les vapeurs d'eau contenues dans les gaz ammoniacaux, empêchent par leur condensation, le dépôt de chlorure de sodium en grandes quantités. D'ailleurs, les saumures salines utilisées, bien que très concentrées ne sont jamais saturées.

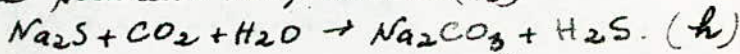
- Diminution de la solubilité du chlorure de sodium lors de l'absorption d'ammoniac par la saumure saline. —  
 tableau n° 8

La teneur de saturation de NaCl à 20° avec une						
concentration de	0	1	2	3	5	mole/l $\text{NH}_3$
est d'environ	5,3	5,0	4,8	4,6	4,3	mole/l NaCl

La teneur en vapeur d'eau des gaz ammoniacaux, ne peut être abaissée en dessous d'une certaine limite par une plus forte réfrigération, à cause de la présence du gaz carbonique; car à des températures plus basses, l'ammoniaque et le dioxyde de carbone se lieraient entre eux, pour former du carbonate et du bicarbonate d'ammonium, ainsi que des combinaisons doubles de ces sels. Le dépôt éventuel de ces corps sous forme solide, entraînerait alors l'obturation des tuyauteries et des entrées d'appareils.

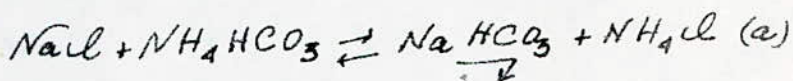
Pour prévenir au gaz carbonique, nous signalons que compte tenu des conditions de travail, seule une faible partie de la quantité mise en jeu, réagit dans la saumure ammoniacale; le reste ressort pour être dirigé sur la carbonatation où il sert à la précipitation du bicarbonate de sodium. Notons au passage que le gaz à sa sortie, subit un lavage, après avoir auparavant été refroidi, dans un réfrigérant intégré au laveur de gaz.

Enfin, dans le but de contrecarrer l'action corrosive du gaz carbonique, une méthode nouvelle stipule l'application d'un film de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) sur les parois de l'absorbeur. Ainsi l'attaque alternaute portera sur  $\text{Na}_2\text{S}$  en présence d'eau, avec formation de carbonate de sodium et de gaz sulfhydrique suivant la réaction (h)



-2-d Atelier de carbonatation ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

La carbonatation est l'un des principaux stades de la fabrication de carbonate de sodium. En effet, c'est au cours de cette phase, que s'élabore la réaction fondamentale, qui donne lieu à la précipitation du bicarbonate de sodium. (a)



En fait, c'est de l'exécution de cette réaction que dépend, en premier lieu, la consommation en chlorure de sodium, en calcaire, en coke et en vapeur d'eau. Aussi, faudrait-il donc, créer les conditions les plus favorables à cette opération, de manière à ce que les taux de conversion des matières de base soient maximums. La réversibilité de la réaction, fait que l'obtention des cristaux de bicarbonate de sodium est fonction de la concentration des différents sels, de la température et surtout du degré de mélangeement du liquide par le gaz carbonique. Le bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) est difficilement soluble dans ces conditions de travail, mais non insoluble. Ce qui fait que la réaction est incomplète et que seule une partie du chlorure de sodium est transformé en bicarbonate de sodium. La théorie prévoit une conversion approximative de 84%, mais dans la pratique ce taux est de 73 à 76%. Cet écart s'explique par la présence d'impuretés qui se combinent avec les carbonates et bicarbonates d'ammonium.



Des études détaillées ont donné des résultats définissants sur certain nombre de critères pour l'obtention d'un rendement élevé.

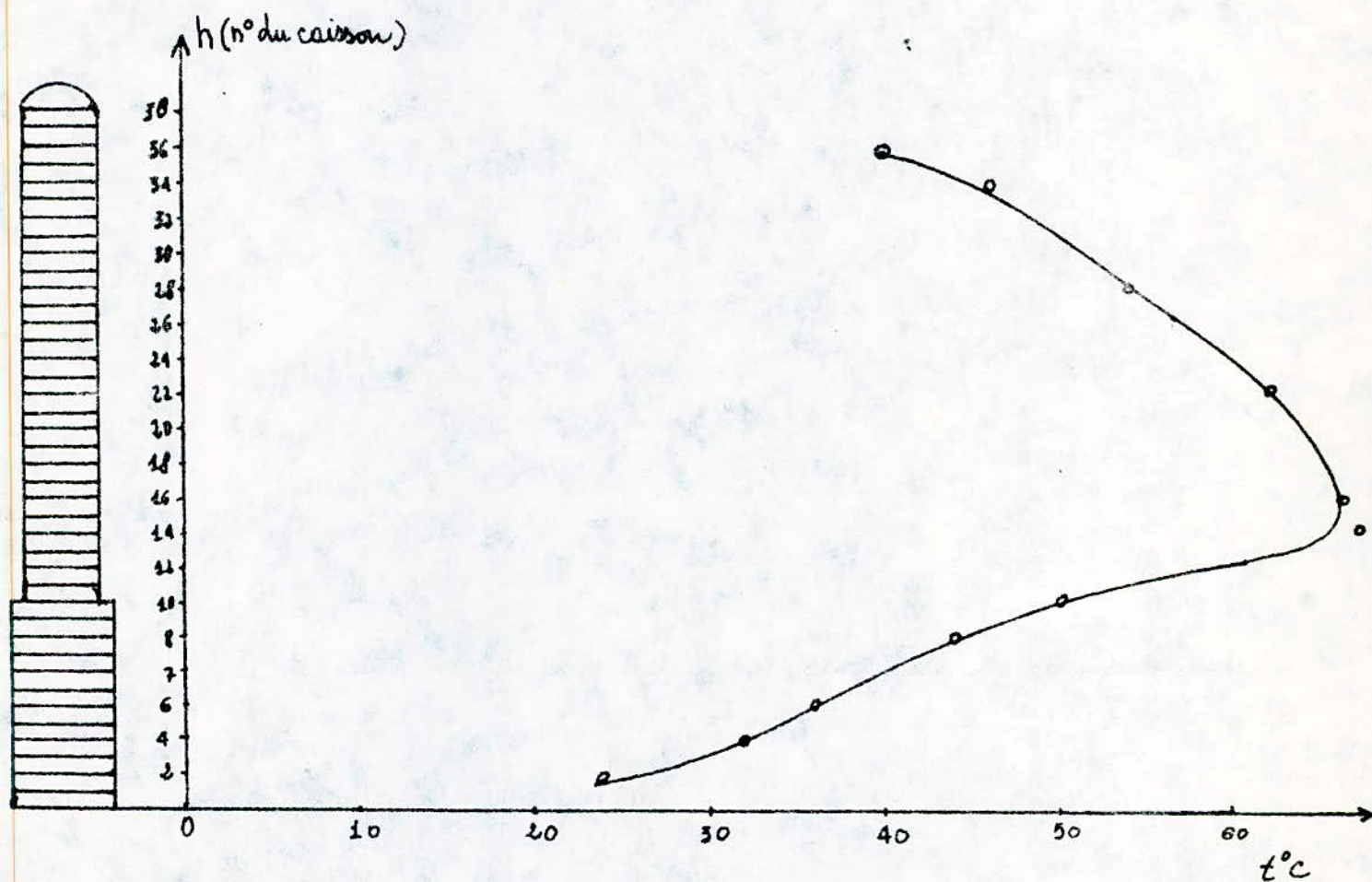
Ainsi, il faudrait que :

- la concentration en chlorure de sodium soit aussi haute que possible.
- le rapport moléculaire de  $\text{NH}_3$  à  $\text{NaCl}$  dans la saumure ammoniacale soit dans l'intervalle 1,10:1 à 1,12:1
- le flux de gaz carbonique soit aussi concentré que possible
- la régulation de la température soit telle que la précipitation commence à une température d'environ  $40^\circ\text{C}$  et finisse avec un refroidissement régulier et lent, à une température d'environ  $24$  à  $28^\circ\text{C}$ .

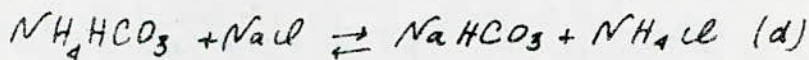
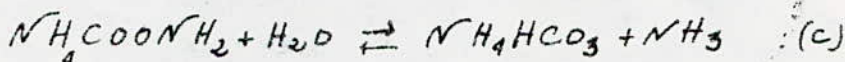
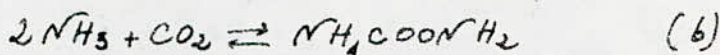
Nous donnons dans le graphon-2 le profil de température dans la tour.

Par ailleurs, plusieurs théories décrivent le passage du bicarbonate d'ammonium au bicarbonate de sodium. Celle qui semble être la plus conforme avec la réalité met en jeu l'idée des carbamates présents dans la saumure ammoniacale. <sup>(1)</sup> En effet <sup>(11)</sup> l'action du gaz carbonique sur l'ammoniac donne lieu à la formation du carbamate d'ammonium ( $\text{NH}_2\text{COONH}_2$ ) (b). Ce dernier en réagissant sur l'eau, se transforme en bicarbonate d'ammonium (c). Enfin, un échange de cation entre le chlorure de sodium et le bicarbonate d'ammonium donne du bicarbonate

- Hauteur de la colonne en fonction de la température -  
graph n° 2



de sodium et du chlorure d'ammonium (d).

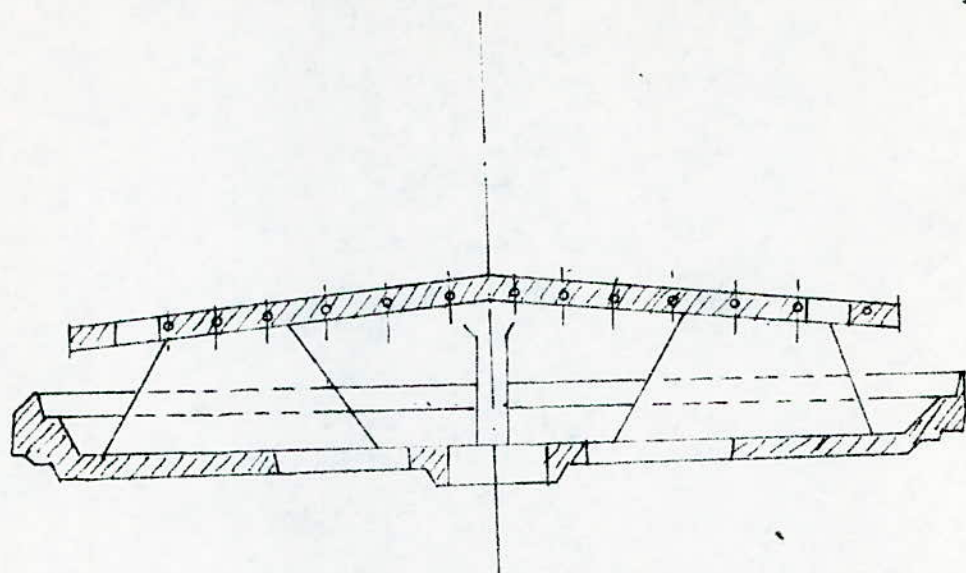


Comme nouvelle technique, les japonais ont essayé d'utiliser l'hexaméthylamine  $\{\text{NH}(\text{CH}_2)_6\}$  (2) à la place de l'ammoniac lors de l'absorption. Mais la régénération difficile, l'étalement de l'intervalle de température au cours de la distillation et l'obtention comme sous-produit, d'un insecticide  $\{(\text{CH}_2)_6\text{NH} \cdot \text{HCl}\}$  en quantités industrielles, limitent l'application de la méthode sur une grande échelle.

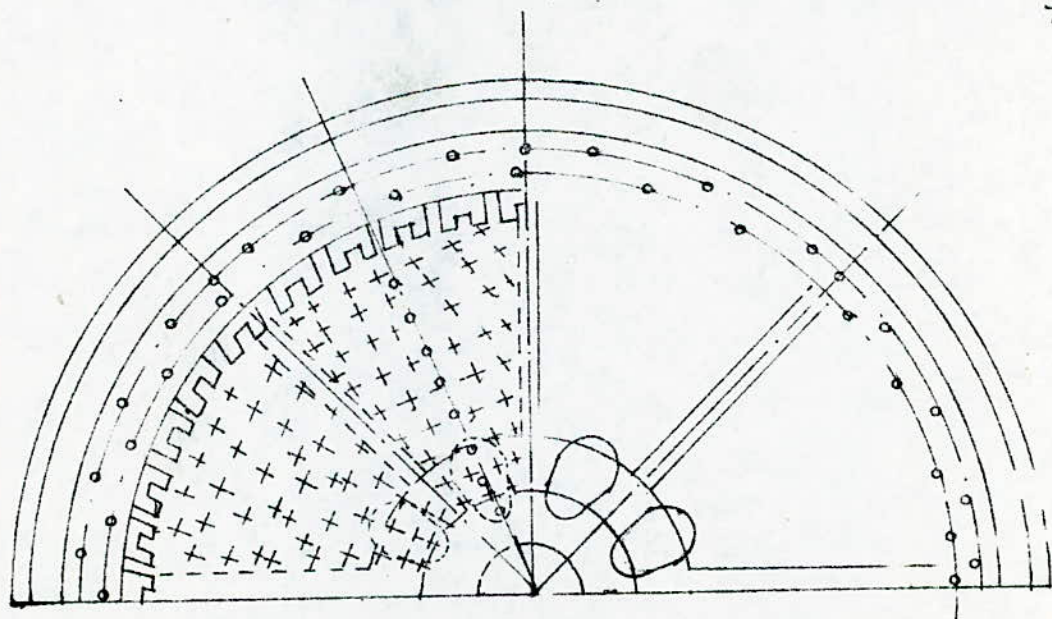


La carbonatation de la saumure ammoniacale se fait industriellement dans une série de quatre ou cinq colonnes de carbonatation. Chacune d'entre elles se présente comme une tour verticale composée de trente six à trente huit caissons en fonte. Chaque anneau est muni d'un faux-fond perforé, en forme de calotte sphérique à bord dentelé. (fig n° 3 et 4). Le bas de la colonne est constitué d'un anneau dit fondamental, auquel aboutissent les tubes d'alimentation en gaz carbonique et d'évacuation de la suspension de bicarbonate de sodium. Dans la partie inférieure de la tour, les anneaux comportent en plus des parcelles,

- Coupe transversale d'une poutrette de la colonne de carbonatation.  
figure n° 3



- vue de dessus d'une poutrette de la colonne de carbonatation.  
figure n° 1.



des réfrigérants tubulaires à eau, appelés à faciliter le phénomène de précipitation. Chaque faisceau de tubes est perpendiculaire à ceux qui se trouvent en dessous et au dessus de lièx. Enfin, les deux dernières boîtes du haut de la colonne sont vides, elles sont appelées "caisses à gaz", car elles occupent avec les bulles de gaz dans la saumure 30 à 35% du volume total de la tour.

Dans ce qui suit, nous allons décrire le fonctionnement de l'appareillage. La saumure ammoniacale entre d'abord dans un petit absorbeur, où l'absorption d'ammoniac et de gaz carbonique se termine; ensuite elle est dirigée vers une tour de précarbonatation, avant d'être envoyée vers le haut des tours de précipitations, où dans son mouvement descendant, elle va rencontrer dans un contact intime, le gaz carbonique finement divisé en bulles par les trous des faux-fonds, celui-ci quant à lui, est envoyé dans la colonne par le biais d'un tube accédant à l'anneau fondamental et sous l'action de compresseurs. Ces derniers pouvant être de deux sortes, soit à piston, soit à turbines.

D'autre part, le dioxyde de carbone que reçoivent les colonnes de carbonatation provient essentiellement des fours à chaux et de calcination du bicarbonate de sodium. Les deux sources donnant respectivement du gaz peu concentré à 40%  $\text{CO}_2$

et du gaz concentré à 90%  $\text{CO}_2$ . En outre, les deux flux interviennent respectivement, le premier pour 55% et le deuxième pour 40% de la quantité totale introduite dans les tours.

Généralement, les deux débits sont mélangés avant leur entrée dans les colonnes; le gaz obtenu est alors concentré avec une teneur en  $\text{CO}_2$  de l'ordre de 72 à 76%.

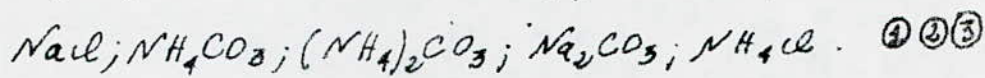
La précipitation commence aux alentours du tiers de la hauteur, mais à ce niveau, les cristaux formés sont de petites dimensions, ce qui peut poser des problèmes lors de la filtration ultérieure. Pour remédier à cela, une certaine quantité de gaz carbonique du four à chaux est introduite vers les deux tiers de la hauteur, juste sous la zone de refroidissement.

Ainsi, les cristaux seront plus gros et leur séparation plus facile. La suspension recueillie est alors de 30%  $\text{NaHCO}_3$ . Afin d'augmenter au maximum le diamètre moyen des cristaux, certaines méthodes proposent d'introduire dans la colonne, certaines substances à très faible concentration. Parmi les assertions avancées, celles qui préconisent l'utilisation de la carboxyméthylcellulose, de sulfonates organiques tels que le dodécylbenzosulfonate et le polypropylbenzosulfonate de dix à dix huit atomes de carbone, ou enfin de tensio-actifs tels que le polyacrylamide et le polyvinylamide.

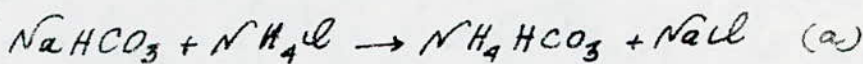
Par ailleurs, lors de la précipitation, une partie du bicarbonate de sodium, s'amalgame sous forme de croûtes, sur les dispositifs intérieurs et les réfrigérants. Afin, de ne pas retarder le bon fonctionnement de l'opération, il s'avère alors nécessaire de procéder périodiquement au nettoyage des tours. De même qu'il est primordial de synchroniser les deux pompes d'envoi de la saumure ammoniacale et de recueil de la suspension de bicarbonate de sodium, de manière à éviter le phénomène d'accumulation dans la colonne.

Atelier de filtration ①②③④⑤⑥⑦⑧⑨⑩⑪⑫⑬⑭⑮⑯⑰⑱⑲⑳㉑㉒㉓㉔㉕㉖

Cet atelier fait immédiatement suite à celui où se déroule la carbonatation. Le bicarbonate de sodium est entraîné à la partie des carbonates, par une saumure de composition



Il est alors nécessaire de procéder à une filtration, non seulement pour séparer le bicarbonate de sodium de la suspension, mais aussi pour récupérer l'ammoniac lié qu'elle contient. En outre, l'élimination du chlorure d'ammonium permet d'éviter lors de la calcination la double décomposition suivante (a)



qui risque de baisser le titre du carbonate de sodium à obtenir ultérieurement. ③

Industriellement, la séparation du bicarbonate de sodium précipité de son eau-mère, est réalisée, en général, à l'aide de filtres rotatifs sous vide, fonctionnant en continu. ④②③ ④⑦⑧

Cependant, quelques installations, de par le monde, utilisent des centrifugeuses continues. Mais, en fait, il est préférable d'utiliser des filtres à tambours pour les avantages qu'ils présentent sur les centrifugeuses. En effet, il ne peut y avoir accumulation qui dégraderait l'appareil, ils fonctionnent quelquefois avec des dimensions des cristaux et surtout consomment beaucoup



moins d'électricité que les centrifugeuse. Toutefois, ces dernières occupent moins de place et donnent un bicarbonate moins humide.

Un filtre à tambour se compose d'un cylindre horizontal en acier inox, garni d'un molleton et plongé à ses deux tiers, dans un récipient muni d'un balancier. Il est divisé radialement en dix huit sections, reliées au vide par un système d'ouvertures, pratiquées sur l'axe central du tambour. (17)

Le vide et le mouvement tournant du tambour, engendrent l'élaboration progressive d'une couche de bicarbonate sur la texture. Au début du fonctionnement, il est nécessaire de modérer la force du vide, afin d'éviter que les cristaux ne traversent la garniture. Par la suite, quand la couche atteint une certaine épaisseur, elle est lavée avec une quantité contrôlée d'eau chaude, essorée par presse, séchée par un courant d'air et enfin retirée par un couteau.

Le bicarbonate tombe alors sur un transporteur mécanique, qui l'achemine vers l'atelier de calcination. Il est à signaler que plus les dimensions des cristaux sont importantes, et plus le rendement de l'opération est meilleur. D'autre part, la taille des cristaux est un indice, du bon ou mauvais fonctionnement de l'usine. En outre, des pertes interviennent au niveau du couteau, du cylindre par retombées dans la cure et

du passage de bicarbonate dans le filtrat, ce qui pourrait éventuellement, occasionner alors des problèmes lors de la distillation à venir.

En ce concerne le filtrat, il provient de la séparation du bicarbonate de sodium de ses eaux mères. Il est constitué par la phase liquide qui a traversé le molleton par ses pores. Après son obtention, le filtrat est orienté vers un séparateur où un gaz renfermant de l'air, de l'ammoniac, du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, est recueilli puis envoyé dans une tour de lavage avant d'être dégazé dans l'atmosphère ou recyclé vers l'absorption suivant le cas. Le liquide sortant du séparateur est acheminé, quant à lui, vers l'atelier de distillation où le carbonate, le bicarbonate et le chlorure d'ammonium qu'il contient, seront décomposés, en vue de régénérer l'ammoniac. ①②③④⑤

Une fois la filtration terminée, la masse solide et les eaux mères, donnent généralement à l'analyse les compositions portées dans le tableau n° 9, si les opérations sont bien menées. ⑥⑦⑧

Composition des bicarbonate de sodium brut

	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	sels divers	eau
% poids	73,8 ÷ 77,5	4,7 ÷ 4,9	3 ÷ 3,1	0,5	14 ÷ 18

Composition des eaux-mères (filtrat)

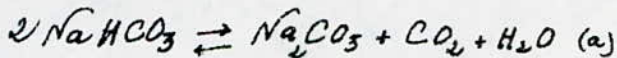
	$\text{NaCl}$	$\text{NH}_3$ (libre et fixe)	$\text{CO}_2$	eau
g/l	60	81	35	complément

tableau n° 9

I - 2 - f Atelier de calcination du bicarbonate de sodium.

①②③④⑤⑥⑦⑧⑨⑩⑪⑫⑬⑭⑮⑯⑰⑱⑲⑳㉑㉒㉓㉔㉕㉖㉗㉘㉙㉚

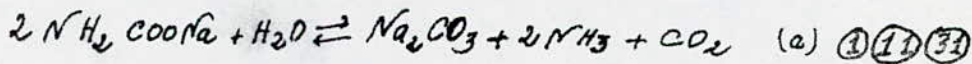
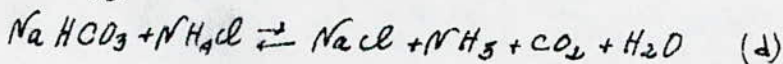
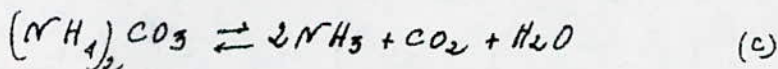
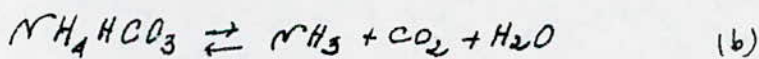
C'est dans cet atelier qu'est obtenu le carbonate de sodium, par décomposition thermique de l'hydrogencarbonate de sodium, suivant la réaction (a). ①②③④⑤



Ce dernier corps, à sa sortie des appareils de filtration, est mélangé à un certain nombre de composés (s.c.f; III - 2 - c; tableau n° 9).

Cette combinaison, se présente généralement, sous forme de cristaux blancs amalgamés, mais il existe des cas, où une mauvaise utilisation du sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) lors de l'absorption, lui confère une coloration rouille ou grise. ③①

Au cours de la calcination des réactions secondaires ont lieu si bien qu'à la fin du processus, deux phases sont obtenues (b); (c); (d); (a)



La première, solide, est constituée essentiellement, par le carbonate et le chlorure de sodium, tandis que la deuxième contient du gaz carbonique, de l'ammoniac et de la vapeur d'eau.

Nous voyons à travers les réactions précédentes qu'une certaine quantité d'eau est évaporée, c'est justement l'humidité relative du bicarbonate de sodium qui va déterminer le rendement de l'opération

D'autre part, la réaction (a) étant réversible, il s'avère alors alors nécessaire d'évacuer les vapeurs d'eau et le gaz carbonique autant que possible. Le courant gazeux passe alors à travers des cyclones<sup>(31)(47)(25)</sup> qui le débarrassent des particules solides qu'il entraîne, puis subit un refroidissement, au cours duquel une grande quantité d'eau est obtenue par condensation, avant d'être permis à un lavage dans scrubber où la totalité de l'ammoniac est retenue. A sa sortie de la tour de lavage, le flux gazeux, très concentré en gaz carbonique, est alors mélangé au gaz, provenant de la calcination du calcaire.

Au cours du processus de calcination du bicarbonate de sodium, la pression de gaz dégagé (tableau n° 10), et le degré de conversion augmentent avec la température. D'un autre côté, pour avoir une soude calcinée de qualité supérieure, il faudrait que le temps de passage du bicarbonate de sodium dans le four, soit le plus court possible. En réalité, la décomposition commence à  $100^{\circ}$ , mais avec une faible vitesse. Pour avoir une calcination suffisamment rapide et complète, il faudrait des températures comprises dans l'intervalle  $170 \div 200^{\circ}$ . Nous donnons dans le tableau n° 11<sup>(2)(3)(4)</sup>, les progrès de la calcination du bicarbonate brut en fonction du temps de passage et de la température. La transformation du bicarbonate brut en carbonate est effectuée

- Pression de gaz dégagé en fonction de la température, lors de la calcination du bicarbonate de sodium, tableau n° 1.0

température, °C	30	50	100	115	120
$P_{CO_2 + H_2O}$ , mmHg	6,2	414,3	731,1	1647,0	1975,0

- Pression de gaz dégagé en fonction de la température, lors de la calcination du bicarbonate de sodium, tableau n° 1.0

température, °C	30	50	100	115	120
$P_{CO_2 + H_2O}$ , mmHg	6,2	414,3	731,1	1647,0	1975,0

- Progrès de la calcination du bicarbonate de sodium en  
 fonction de la température et du temps de passage -  
 tableau n° 11

(min) temps de passage	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
à 160°					
0	6,68	76,04	0,45	3,09	13,74
30	19,61	76,19	0,76	0,75	2,71
55	99,09	-	0,93	-	-
à 175°					
0	6,68	76,04	0,45	3,09	13,74
25	-	87,20	0,82	0,62	0,57
40	99,20	-	0,92	-	-
à 205°					
0	6,68	76,04	0,45	3,09	13,74
20	78,96	19,72	0,90	0,18	0,24
30	99,05	-	0,91	-	-

par chauffage indirect, dans les fours de décomposition.  
En général, les ateliers de calcination sont équipés de fours rotatifs, dont les foyers à gaz sont chauffés, par combustion de gaz naturel ou de mazout; la température de flamme est alors comprise, respectivement dans les fourchettes ( $800 \div 900^\circ\text{C}$ ) et ( $1200 \div 1400^\circ\text{C}$ ), la température du carbonate à sa sortie étant de  $140$  à  $160^\circ\text{C}$ .

Les fours utilisés, se présentent sous forme d'un cylindre en acier, horizontal, que font tourner des rouleaux munis d'électromoteurs. Il est muni à ses deux extrémités de conduites, pour l'entrée et la sortie des réactifs et produits. Le bicarbonate, à son entrée dans le four est propulsé par un système de pâles, jusqu'au centre du four, et c'est là que commence la décomposition. La tuyauterie amenant le bicarbonate, est pourvue d'un système complexe de vis sans fin, dont les filtres boursés de bicarbonate empêchent les gaz produits, de pénétrer cette canalisation.

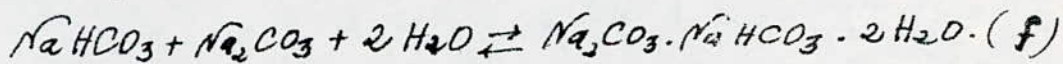
Comme déjà signalé auparavant, les gaz de calcination subissent à leur sortie, un refroidissement et un lavage. Les appareils utilisés pour cette opération, sont des absorbeurs constitués de neuf caissons et pourvus de refroidisseurs. Chacun de ces derniers contient 303 tuyaux où circule de l'eau. Les gaz passent entre les tuyaux et se refroidissent d'où condensation de vapeurs d'eau



renfermant une certaine quantité d'ammoniac, de gaz carbonique et de carbonate de sodium dissous. (30)

En ce qui concerne les laveurs de gaz proprement dits, certaines installations anciennes, utilisent encore des remplissage à cordes, alors que les tendances modernes font appel aux plateaux munis de clochettes (s. cf. II-C, fig<sup>n</sup> 1 et 2). Le liquide servant au contre-courant peut être soit de l'eau adoucie, fournie par une centrale électrique, soit tout simplement de l'eau.

La pratique montre que le bicarbonate et le chlorure de sodium humides collent facilement aux parois du calcinateur, pouvant ainsi engendrer des croûtes, qui modifieraient, les dimensions de l'appareil. (31) (32) (33) C'est pour cette raison, que les fours sont pourvus d'une chaîne très lourde, qui lors de la rotation du four, fait tomber les parties solides adhérentes aux parois. Une autre technique, est parvent adjointe à la précédente; elle est basée sur le retour d'une quantité déterminée de carbonate de sodium dans le four. (34) L'humidité de l'atmosphère interne au four, aidant, cela donne lieu à la réaction suivante. (f)



Ainsi, le produit obtenu, combinaison de deux sels, ne collent pas aux parois et son composant bicarbonate est décomposé à la fin du processus. D'autre part, la quantité de carbonate de sodium.

à recycler sur le four est donnée par l'expression théorique: ①

$$G = 2,94 \cdot \frac{W}{C}$$

ou

G: est la quantité de carbonate à recycler.

W: est l'humidité du bicarbonate de sodium.

C: est la concentration du carbonate de sodium en % poids.

2,94: est le rapport molaire entre le carbonate de sodium et l'eau, dans le produit de la réaction (†).

En fait, dans la pratique pour avoir la quantité réelle à recycler il faudrait multiplier la valeur de G obtenue, par le coefficient deux.

Après son obtention, et son retrait du four à l'aide de vis sans fin en auge, le carbonate de sodium est acheminé par tapis roulant jusqu'à la zone de stockage, où il est emmagasiné dans des piles. De là, il est soutiré, pour être emballer, dans des sacs en polyéthylène de cinquante kilos, à l'aide de machines préparant jusqu'à 1000 sacs/heure. ②

Par ailleurs, un nombre important d'assertions nouvelles, a été proposé, afin d'améliorer la technique de calcination.

Nous citons ci-puit les plus importantes d'entre-elles

- Refroidir le carbonate de sodium à sa sortie du four rotatif,

① dans des appareils à couches fluidisée.

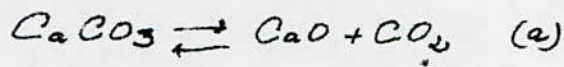
- Eviter en sorte que le retour de carbonate soit très chaud.

- Sécher le bicarbonate de sodium dans des évaporateurs à couches fluidisée, avant son entrée dans le four de calcination.
- Faire la calcination du bicarbonate de sodium dans des fours à couche fluidisée à haute température <sup>(23)</sup>. Le procédé est très intéressant, mais pose comme condition, une granulométrie n'excédant pas 30 $\mu$ ; par contre, il présente un certain nombre d'avantages tels que :

- uniformité de la température interne jusqu'aux environs de 1200°C
- émission de fumées non polluantes
- rendement énergétique élevé, suite à un grand coefficient d'échange
- opérations de maintenance réduites
- fonctionnement entièrement automatique
- prix d'achat et encombrement très faibles par rapport à ceux des systèmes conventionnels.

V-2-g Atelier de calcination du calcaire et de préparation du lait de chaux.  
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳

C'est dans cet atelier que se déroule, la calcination du calcaire, les produits de réaction étant le gaz carbonique et la chaux vive. La réaction chimique qui a lieu, correspond à une dissociation thermique du carbonate de calcium (a).



La décomposition étant endothermique, la chaleur nécessaire est alors fournie par la combustion de coke ajoutés aux pierres calcinées, la température de calcination variant entre 1050°C et 1100°C.

D'autre part, la destruction du carbonate de calcium, est fonction de la vitesse de combustion du type de coke choisi et du contact entre les phases gazeuses et solides. En outre, il est essentiel que la chaux obtenue, soit faite de façon à pouvoir être éteinte facilement dans l'eau par la suite.

Le processus de production de chaux vive et d'anhydride carbonique, se fait dans un four spécial à grand débit, mécanisé et automatisé pour assurer une maximale utilisation des matières premières. Le four se compose essentiellement de trois éléments à savoir; un mécanisme de charge, un fuit et un dispositif de décharge. En plus, ses parois sont constituées de la superposition d'une couche d'acier; d'un mur de briques normales; d'un amassement de chamotte pulvérisée, nécessaire pour éviter les dilatations, génératrices de fissures dangereuses; et enfin

d'une garniture intérieure réfractaire en chamotte ou en chrome-magnésis, pour la lutte contre l'abrasion et la corrosion. (13)

Par ailleurs, le four est soutenu par huit supports en acier et en béton armé et fortifié par des ceintures en acier. Son fond est muni d'un dispositif rotatif en forme de coquille d'écargot, tournant grâce à des engrenages, actionnés par électromoteurs. D'autre part, ce mécanisme est pourvu à sa partie supérieure d'un chapeau, par où, une partie de l'air nécessaire au processus est donnée sous pression, l'autre partie étant insufflée en bas sur le côté.

La mise à l'essai de nombreux autres types de fours n'a pas été concluante, il semble donc que le four décrit précédemment, soit le meilleur à utiliser, aussi bien pour son rendement élevé que par son prix très accessible. (31)

Ainsi, la cuisson du calcaire se fait, en général, dans un four à cure, alimenté par un mélange intime de calcaire et de coke, les pierres faisant entre 40 et 120 mm de diamètre. Au pied du puit, l'air est envoyé par ventilation tandis que le gaz carbonique formé est aspiré par le haut, puis évacué. L'air de combustion est préchauffé par la chaux vive chaude et le mélange pierreux, par les gaz de combustion.

Lors de la calcination, il importe que l'air soit réparti uniformément sur toute la section du four, ceci

afin de diminuer au maximum les pertes en matières premières.

Pour obtenir des fumées à teneur aussi haute que possible en dioxyde de carbone, il faut réduire la consommation de coke au minimum et travailler avec un excès d'air aussi faible que possible. Dans ces conditions de travail, il y a toujours quelques morceaux de calcaire qui ne cuisent pas du tout, alors au stade de l'extinction, ces incuits seront réparés par tamisage, et suivant que leur diamètre moyen est supérieur ou inférieur à 40 mm, ils seront renvoyés au four ou bien broyés et dirigés vers le dissolvant.

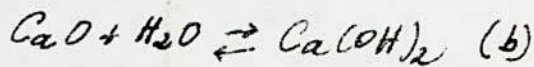
Le gaz obtenu au sommet du four contient généralement 33 à 40% de gaz carbonique, 0,5 à 1,5% d'oxygène et 1 à 2% de monoxyde de carbone, le reste étant de l'azote et des gaz rares. La teneur en  $\text{CO}_2$  du gaz dégagé, est aussi fonction de la quantité d'impuretés que contient le calcaire, d'autre part des poussières comme la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou le dioxyde de fer ( $\text{FeO}$ ), peuvent réagir avec l'oxyde de calcium formé, pour donner naissance à des combinaisons d'aluminates et de ferrites de calcium, dont la température de fusion est inférieure à celle de dissociation du carbonate de calcium. Ce phénomène, a été à l'origine de nombre de catastrophes, qui ont vu l'usine arrêter la production.

Aussi le calcaire, avant d'être utilisé, doit être soumis à une sévère analyse. Si la teneur en carbonate de calcium dépasse 96% (poids), la matière première est acceptée, dans le cas contraire, elle doit être rejetée.

Une fois recueilli, le gaz est dirigé vers une chambre où chutent les particules les plus lourdes, puis vers un électrofiltre (25) sec où il subit un dépoussiérage et enfin vers un scrubber où il est lavé à l'eau et épuré entièrement avant d'arriver au compresseur à  $\text{CO}_2$  qui l'envoie vers les ateliers d'absorption et de carbonatation.

En ce qui concerne l'oxyde de calcium préparé, il contient en moyenne 80% de chaux vive active et 16,5% d'oxyde de calcium surchauffé et donc perdu, malgré les conditions optimales, le reste est constitué d'impuretés telles que la carbonate de calcium non converti, la silice, l'oxyde de fer, l'alumine et d'autres encore.

L'extinction de la chaux vive par l'eau se fait dans un dissolvant en forme de tambour tournant, incliné de  $3^\circ$  et muni intérieurement d'une vis d'Archimède. Dans ce cylindre sont déversés de l'oxyde de calcium et de l'eau chaude, la réaction (b) qui a lieu est exothermique et donne comme produit un lait de chaux épais.



Des recherches récentes ont montré que la cinétique de la réaction était étroitement liée au diamètre moyen des particules. En effet les résultats obtenus, indiquent que la réaction (6) est 120 fois plus rapide quand le diamètre est de  $0,3\mu$  que quand il est de  $10\mu$ . D'autre part, des études ont montré que la vitesse de réaction était multipliée par 256 quand la température passait de  $2^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ . En pratique, la température optimale mise en oeuvre lors du processus est de  $90$  à  $95^\circ\text{C}$ .

Le lait de chaux, ainsi obtenu est alors conduit vers l'atelier de distillation où il est directement mis en contact avec le chlorure d'ammonium dans un réacteur - mélangeur agité mécaniquement.

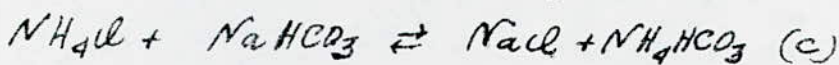
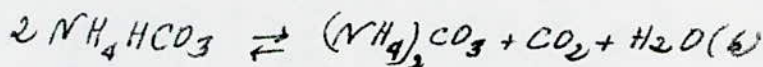
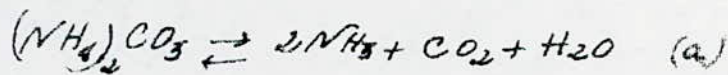


IV - 2 - h Atelier de distillation - régénération de l'ammoniac.

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺

Les eaux-mères de filtration contiennent une certaine quantité de chlorure d'ammonium; équivalente à celle de bicarbonate de sodium précipité; du chlorure de sodium non converti, du carbonate et du bicarbonate d'ammonium, du bicarbonate de sodium dissous et aussi souvent, du sulfate d'ammonium ou de sodium, provenant des impuretés de la saumure ammoniacale<sup>②</sup>. C'est dans cet atelier que sont régénérés l'ammoniac et, dans une moindre mesure, le gaz carbonique, retenus dans les sels du filtrat.

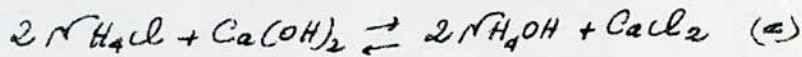
Pour ce faire, il est nécessaire d'augmenter leurs pressions partielles dans la phase gazeuse<sup>②③</sup>. La régénération se fait en quatre stades. Dans les deux premiers, un chauffage progressif à la vapeur d'eau, va provoquer la décomposition thermique du carbonate et du bicarbonate d'ammonium (a, b); et parallèlement, la transformation du bicarbonate de sodium dissous, en bicarbonate d'ammonium (c)



L'ammoniac obtenu se absorbe immédiatement dans l'eau pour former l'ammoniaque (d).

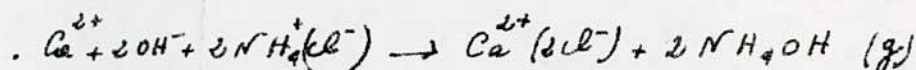
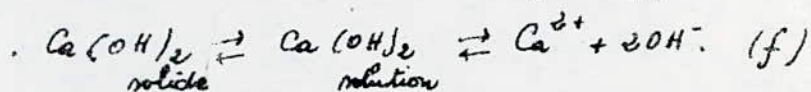


Le liquide aura alors subi une prédistillation. Le troisième stade concerne le déplacement de l'ammoniac lié au chlore. Il se fait grâce à l'intervention du lait de chaux. En effet, le chlorure d'ammonium ne peut être dissocié par la chaleur et il est alors nécessaire d'emprunter une voie chimique, faisant appel à l'hydroxyde de calcium, l'action de ce dernier est illustrée par la réaction suivante (a). (1) (2) (3) (20) (21) (30)



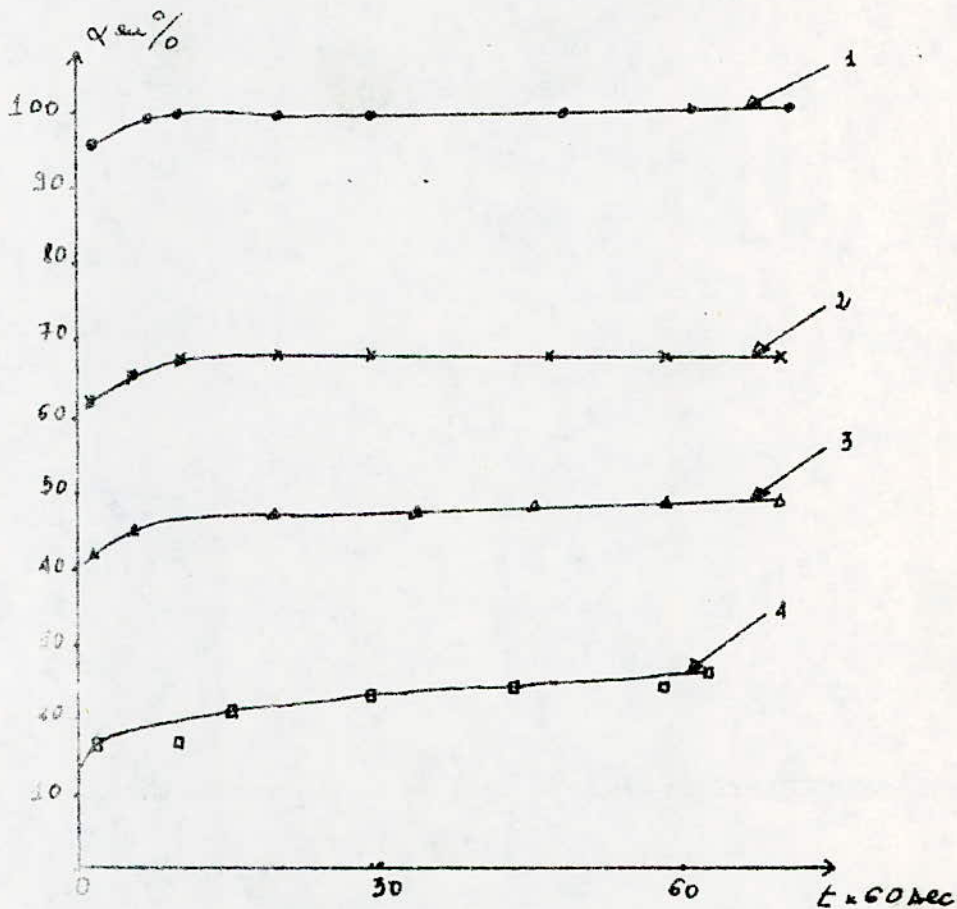
Le lait de chaux doit être préparé avec le moins d'eau possible et contenir très peu de particules solides. Si ces conditions ne sont pas respectées, la distillation demandera une plus grande dépense en vapeurs d'eau et un plus grand nombre de colonnes de distillation. Nous donnons dans le tableau n° , la vitesse de décomposition de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , par différents réactifs.

D'autre part, des études cinétiques, ont montré que le processus de récupération de l'ammoniac lié au chlore, se faisait dans la zone de diffusion<sup>(2)</sup>. Autrement dit, c'est la vitesse de transfert de matière (f) qui va limiter la marche de l'opération, et non pas celle de la réaction ionique (g)



C'est pour cette raison qu'un bon mélangeage entre le chlorure

- Vitesse de décomposition de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  par différents réactifs.  
 Graphique n° 3

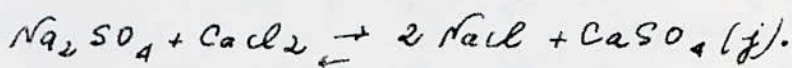
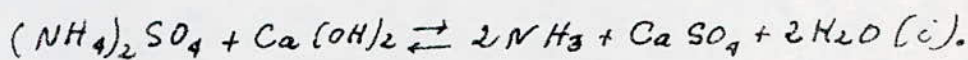


$\alpha$  est le taux de conversion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Les différents réactifs utilisés sont :

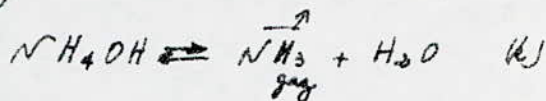
- 1 - Hydroxyde de calcium en excès  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 2 - mélange de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
- 3 - mélange  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ .
- 4 - Hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

d'ammonium et le lait de chaux est nécessaire, de même, qu'une bonne extraction de l'ammoniac, produit cher, demande un excès constant et dosé d'hydroxyde de calcium. En général, la réaction demande trois à cinq minutes pour se réaliser, et afin de garder une marche continue, au moins deux mélangeurs en série sont utilisés. Mais comme le liquide contient encore, du carbonate d'ammonium et aussi du sulfate d'ammonium et de potassium, des réactions secondaires ont lieu entre ces corps et le lait de chaux ou le chlorure de calcium formé (e).



Ces réactions sont considérées comme parasites dans le sens, où elles donnent lieu, à des produits, susceptibles de provoquer par leurs incrustations, un rétrécissement de la section libre des appareils. Ce qui devient alors, à l'origine d'une gêne au passage du liquide et d'une forte réduction des débits. L'épaisseur de la couche formée augmente du haut vers le bas de la colonne. Dans la partie inférieure de cette dernière, la couche formée comprend souvent plus de 85% de gypse, le reste étant constitué par un amalgame de chaux et de carbonate de calcium mouillé par de la silice ou de l'oxyde de fer. La quatrième et dernière étape est la distillation proprement dite. c'est à ce niveau que l'ammoniac est régénéré.

à partir de l'hydroxyde d'ammonium. (k)



Le degré de séparation de l'ammoniac de la solution et la vitesse de distillation sont fonction de la température et de la pression des vapeurs d'eau dans le système et de la composition du liquide. L'augmentation de la température, fait que la solubilité de l'ammoniac baisse très vite<sup>(1)</sup>, mais même à cent degrés, il y a toujours du gaz en solution, c'est ce qui explique pourquoi, la distillation par simple chauffage, n'est pas suffisante. Aussi, est-il primordial de faire appel à un jet de vapeur d'eau surchauffée sous faible surpression. En effet, l'action des vapeurs d'eau, se reflète par l'augmentation de la pression partielle de l'ammoniac au dessus de la phase liquide<sup>(2)(3)</sup>; Car après chauffage de la solution d'ammoniac à plus de cent degrés<sup>(1)</sup>, l'hydroxyde ne décompose entièrement en libérant l'ammoniac, dont la solubilité devient proportionnelle à sa tension de vapeur en phase gazeuse, ce qui vérifie la loi de Henry. Toujours est-il que la présence du gaz carbonique gêne considérablement l'opération dans le sens où, dans ces conditions, il peut y avoir recombinaison avec l'ion ammonium et formation de carbonates. D'autre part, les solutions diluées, obtenues après le lavage des

gaz portants du four rotatif lors de la calcination du bicarbonate de sodium, sont aussi traités au niveau de la distillation, pour en retirer l'ammoniac et le gaz carbonique qu'elles resforment.

L'appareillage dont est équipé l'atelier de distillation comporte généralement, deux ou trois colonnes de distillation et idem pour les mélangeurs et les détenteurs.

Chaque colonne est formée de trois éléments, à savoir, un échangeur de chaleur muni d'un séparateur intégré; un rectifieur ou prédistillateur et enfin un distillateur. Nous donnons dans la figure n° 5, une coupe longitudinale d'une colonne de distillation. (2) (2) (17)

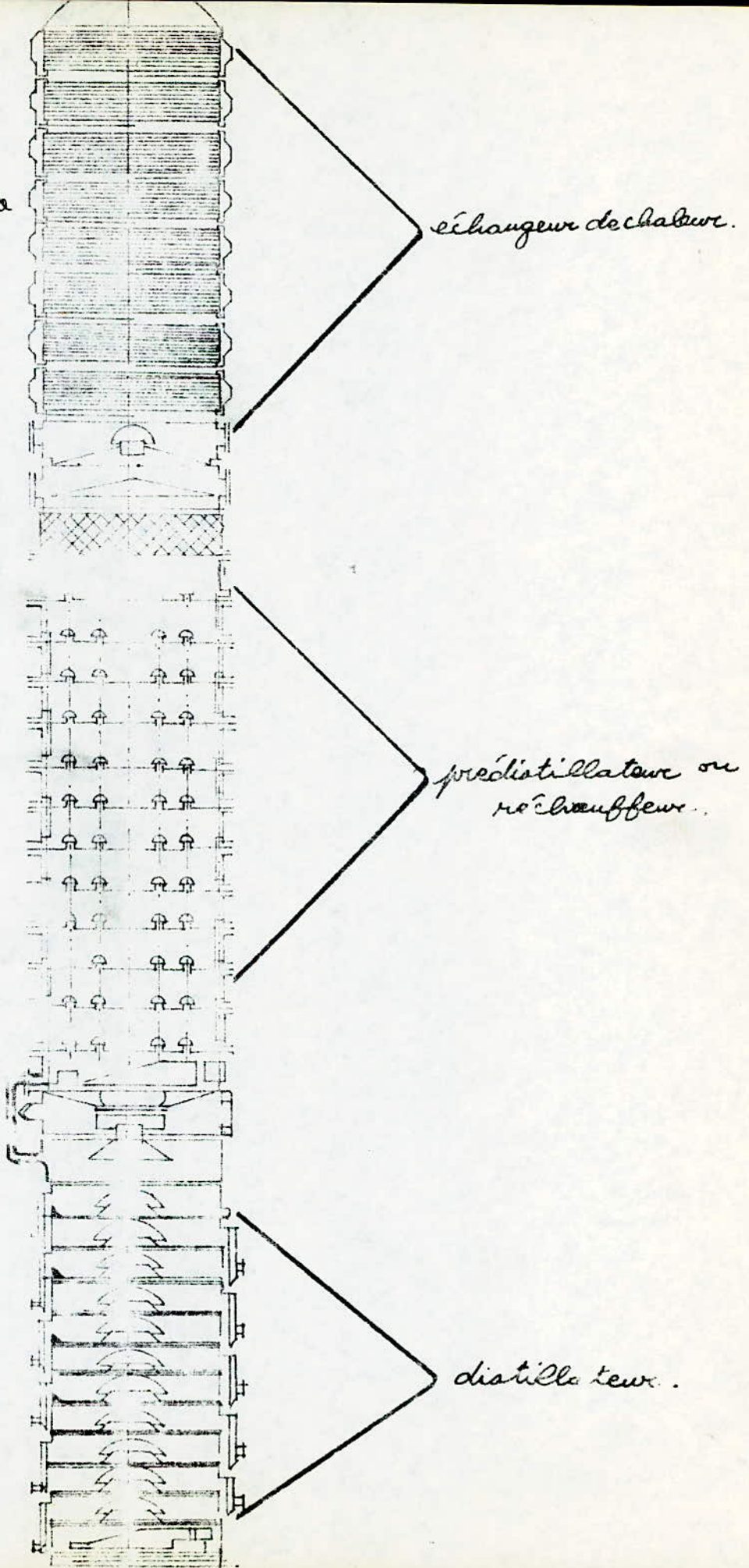
Le filtrat obtenu lors de la filtration, est envoyé au sommet d'une colonne de distillation. Il circule alors dans les serpentins en acier de l'échangeur de chaleur, chauffés extérieurement, par les gaz chauds ascendants, se mouvant entre les tuyaux.

C'est à ce niveau, la température avoisinant les  $72^{\circ}\text{C}$ , que se décompose le bicarbonate d'ammonium, donnant ainsi du carbonate d'ammonium, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau (b); ensuite, le liquide et les gaz dissous, sont dirigés vers le séparateur, que quittent, d'une part les gaz pour aller à l'épuration et d'autre part, le liquide pour aller alimenter le prédistillateur. Notons, qu'une très forte corrosion a lieu, elle est due au gaz carbonique et aux cations ammonium

d. lue

5

coupe longitudinale  
d'une colonne de  
distillation



échangeur de chaleur.

prédistillateur ou  
réchauffeur.

distilleuse.

très corrosifs. Il est possible pour contrecarrer cette action, d'utiliser des tuyaux en titane, beaucoup plus résistants, mais leur prix élevé, fait que jusqu'à présent, seul l'acier est utilisé.

Le liquide, une fois arrivé au réchauffeur, rencontre en contre-courant, les gaz chauds venant de la distillation.

Un prédistillateur, est constitué d'une colonne comportant jusqu'à douze plateaux, munis chacun de quatorze à dix sept passettes (s.c.; 2-c; figs n° 1 et 2). L'appareil est fait en fonte très résistante aux effets de la corrosion. D'autre part, le processus de prédistillation, est basé sur le phénomène de barbotage, des gaz chauds de la distillation, dans le liquide descendant.

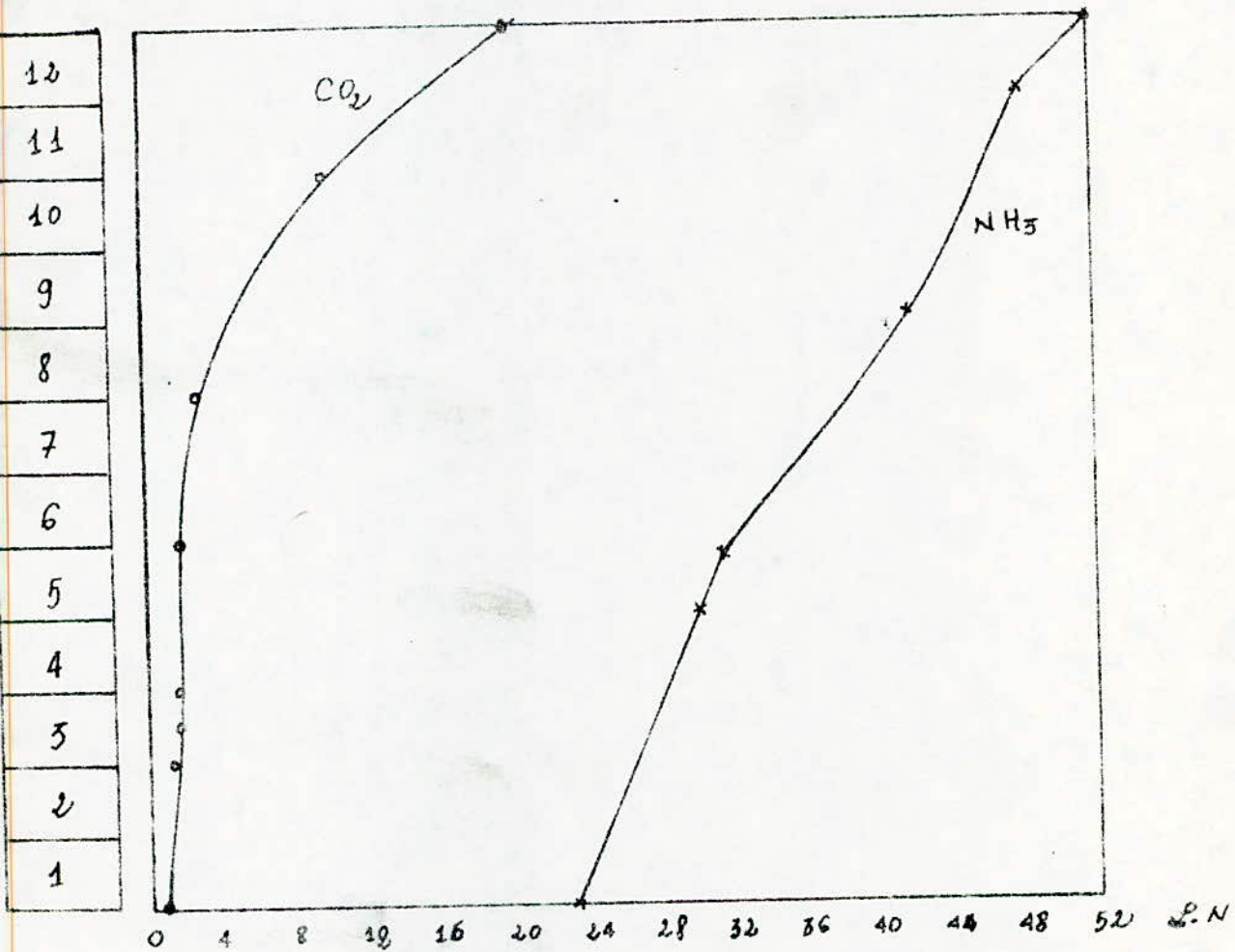
L'opération a lieu à  $95 \div 98^{\circ}\text{C}$ , intervalle de température, suffisant pour permettre la destruction du carbonate d'ammonium (a).

L'ammoniac, le gaz carbonique et la vapeur d'eau dégagés, rejoignent alors le flux gazeux ascendant et se dirigent vers l'échangeur de chaleur, dont ils atteignent le bas à une température de  $87$  à  $90^{\circ}\text{C}$  et le haut à  $68 \div 72^{\circ}\text{C}$ .

Par ailleurs, des études ont montré, que la régénération de l'ammoniac se faisait très bien dès le premier plateau, tandis que celle du gaz carbonique, n'était importante que dans les étages supérieurs du réchauffeur. Nous donnons dans le graphe n° 3, l'importance de régénération de l'ammoniac et du gaz carbonique en fonction de la hauteur du réchauffeur. <sup>(2)</sup>



- Importance de la régénération de l'ammoniac et du gaz carbonique  
 en fonction de la hauteur du prédistillateur - graphe n° 3



Les concentrations sont données en parties normales (expression consacrée par  
 l'usage dans l'industrie de la poudre calcinée), aussi pour passer  
 dix g/l faut-il multiplier les concentrations lues par les coefficients  
 suivants :  $c_1 = 1,1$  pour le CO<sub>2</sub>.  
 $c_2 = 0,85$  pour l'NH<sub>3</sub>.

nous signalons à titre d'information, qu'au cours de l'opération, une certaine quantité de vapeur d'eau se condense, augmentant ainsi le volume du liquide<sup>(1)</sup>

Après ces deux étapes, le liquide contient encore du chlorure d'ammonium, non décomposable thermiquement. Il est alors, mis en présence de chaux éteinte (a)(f)(g); dans un réacteur-mélangeur. Ce dernier a la forme d'un cylindre à grand volume, muni d'un agitateur, dont le mouvement rotatif, permet d'une part, d'assurer une bonne suspension et d'autre part d'éviter autant que possible, la formation d'incrustation sur les parois du réacteur.

En outre, pour être sûr que tout l'ammoniac lié au chlore se transforme en ammoniacque, il est absolument nécessaire que le lait de chaux soit en excès. (1)(2)(3)(4)(5)

Après réaction, le liquide est alors dirigé vers le haut du distillateur. Ce dernier est constitué de douze caissons superposés en hauteur, pourvus chacun, sauf le premier, d'un plateau portant une grande passette, dont nous avons donné une coupe sur la figure n° 6. Par le bas de l'appareil, est envoyée de la vapeur d'eau surchauffée à 125°-150° et sous une pression d'environ deux atmosphères, ce qui lui confère alors, une vitesse de 1,5 à 1,7 m/p. (6)

Le rôle de cette vapeur d'eau, est non seulement de fournir la

chaleur nécessaire à la décomposition de l'hydroxyde d'ammonium, en barbotant dans le liquide descendant, mais aussi de servir de gaz vecteur, pour entraîner l'ammoniac régénéré vers le haut de la colonne de distillation. En outre, une fois arrivé au niveau du réchauffeur et de l'échangeur de chaleur, le flux gazeux chaud va participer à la fourniture des calories nécessaires à la destruction du carbonate et du bicarbonate d'ammonium, comme commenté précédemment. Les gaz de distillation, ammoniacaux, sont alors refroidis avant leur absorption.

Par le bas du distillateur, est recueilli un liquide, contenant du chlorure de calcium et des impuretés, celui-ci est alors introduit dans un premier détenteur, où sous l'effet d'un flash, une certaine quantité de vapeur d'eau est récupérée, puis recyclée vers le prédistillateur. Le liquide restant est à son tour, introduit dans un deuxième détenteur où une légère dépression est créée. Là encore, une certaine quantité de vapeur d'eau est recueillie. Quant au liquide subsistant, il est en partie utilisé pour préparer le lait de chaux et en partie rejeté soit dans la mer, soit dans la nature, ce qui donne alors lieu à ce qui est désigné par une mer blanche, à l'origine d'une pollution grave, engendrant une désertification totale de l'environnement immédiat de l'usine. Nous donnons dans le tableau n°12, une composition standard des eaux résiduaires et dans le tableau n°13 les dimensions standards des différents appareils.

- Composition standard des eaux résiduaires - tableau n° 12

Composé	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	autres
% poids	4,78	0,26	0,06	0,89	1,38	9,89	82,37	0,35

- Caractéristiques standards des appareils composant l'atelier de distillation - tableau n° 13

appareils	hauteur (m)	diamètre (m)	nombre de plateaux
distillateur	17,5	3	12
réchauffeur	17,5	3	12
échangeur de chaleur	14	-	-
séparateur intégré	14	1,1	9
détendeur	7	3,2	-
mélangeur	10,6	3,2	-

En outre, l'échangeur de chaleur présente une surface active égale à 1400 m<sup>2</sup>.

### II.3. Position de l'ALGERIE.

L'ALGERIE en tant que pays en voie de développement doit posséder au moins une usine pour la fabrication de la soude calcinée, produit nécessaire aux industries du verre, des détergents, des substances podiques, des engrais, du papier et autres.

Or, avec les perspectives ouvertes par le plan quinquennal, telles que l'implantation de quatre nouvelles verreries à travers le territoire national, l'élargissement de la production des engrais et des détergents, la mise sur pied de complexes de produits podiques, et autres; la nécessité de produire le carbonate de sodium localement se fait lourdement ressentir, d'autant plus que jusqu'à présent, notre pays a importé la soude calcinée de l'étranger, moyennant la sortie massive de devises fortes; aussi avec l'essor industriel à venir, la dépendance vis à vis de l'étranger ne peut que croître.

Mais il est possible de pallier définitivement à ce problème en fabriquant nous-mêmes ce produit. Pour ce faire, toutes les conditions requises sont réunies. En effet, la région de Mostaganem, semble offrir le site idéal à cette implantation.

Effectivement, un gisement de sel gemme très important, estimé à  $150 \cdot 10^6$  T, vient d'être découvert par la SONARER à GHORBAT, dans le voisinage immédiat de Mostaganem, tandis que pour le calcaire, aucun problème ne se pose, le lieu étant

calcaireux, en ce concerne le combustible, il est possible, d'après les responsables de la CNAN, d'affréter des bateaux pour le transport du coke métallurgique d'ANNABA, enfin l'ammoniac et l'eau sont disponibles en grandes quantités, le premier à ARZEW, la seconde à OUED CHLEFF, auquel MOSTAGANEM est relié par une station de pompage.

D'autre part, la quasi-totalité des facteurs spécifiques à l'installation d'une usine de soude calcinée dans la région précitée, est respectée. En effet, les infrastructures d'accueil sont favorables (rails, routes, port), la proximité de la mer permet le rejet dans celle-ci des déchets pré-traités, une large main-d'œuvre est disponible sur place, la viabilité ne pose aucun problème et enfin, l'existence d'industries complémentaires renforce ce choix. Le seul point délicat, à savoir qu'il s'agit d'une région piscicole, peut être facilement résolu, par une construction sur des bases anti-piscicultures.

L'ALGERIE a consommé en 1981 environ 100.000 T de soude calcinée répartis suivant :

SNIC

• verre plat et creux	$33 \cdot 10^3 T$
• savons et détergents	$18 \cdot 10^3 T$
• divers	$9 \cdot 10^3 T$

- SOGEDIA + SONITEX + SNMC  $5 \cdot 10^3$  T

- SONATRACH

. STPP  $27 \cdot 10^3$  T

. forages  $1,5 \cdot 10^3$  T

- SONIC

. Cellulose et papier  $5 \cdot 10^3$  T

- SNS

. traitement des  
minerais  $3 \cdot 10^3$  T

- SONAREM

$5 \cdot 10^3$  T

D'après les projections actuelles dans le futur proche, en tenant compte des industries déjà existantes, de celles en voie d'implantation et des nouvelles à créer pour les besoins du pays, la consommation doit passer à près de  $385.000$  T/c.a. C'est ce qui nous a incité, dans la partie calculs, à nous baser sur une production de  $400.000$  T/an, sous réserve que la vitesse de croisière ne peut être atteinte qu'après un certain temps.

# CHAPITRE V

## - Calculs -

Dans cette partie, nous nous proposons, d'abord d'évaluer les pertes, au cours de la fabrication de soude calcinée, des corps les plus importants intervenants dans le procédé SOLVAY à l'ammoniac, puis de faire un bilan de matière pour l'ammoniac et le gaz carbonique et enfin des bilans de matière et de chaleur pour tous les appareils constituant l'atelier de distillation, à savoir, les trois éléments de la colonne de distillation, le réacteur mélangeur, les détenteurs et le refroidisseur.

Afin de faciliter l'écriture du texte accompagnant les calculs, nous commencerons d'abréger les noms de ces appareils comme suit :

- Echangeur de chaleur de la distillation = EDS
- Réchauffeur ou prédistillateur de distillation = RDS
- Distillateur de la colonne de distillation = DS
- Réacteur-mélangeur de distillation = RM
- Premier détenteur de distillation = dét I
- Second détenteur de distillation = dét II
- Refroidisseur des gaz de distillation = RGD

Pour effectuer les calculs, nous nous sommes basés sur les données standards d'une usine de soude calcinée, produisant 300.000 T/an.



En outre nous conviendrons des symboles suivants :

- s.c.f = se référer à...
- $Q_i$  = quantité massique du corps  $i$ , fournie ou décomposée en  $\frac{kg}{T_{sc,t}}$ .
- $Q^t$  = quantité totale entrée ou sortie du système en  $\frac{kg}{T_{sc,t}}$ .
- $n_i$  = nombre de moles du corps  $i$ .
- $U_i$  = quantité de chaleur échangée par le corps  $i$  en  $kJ/T_{sc,t}$ .
- $U_E^t$  = quantité totale de chaleur entrée dans le système en  $kJ/T_{sc,t}$ .
- $U_P^t$  = quantité totale de chaleur perdue par le système en  $kJ/T_{sc,t}$ .
- $C_i$  = chaleur spécifique du corps  $i$ , en  $kJ/kg \cdot ^\circ C$ .
- $\rho_i$  = poids spécifique du corps  $i$ , en  $kg/m^3$ .
- $H_i$  = enthalpie du corps  $i$ , en  $kJ/kg$  de  $i$ .
- $V_i$  = débit volumique de  $i$ , en  $m^3/T_{sc,t}$ .
- $U'_R$  = chaleur molaire de réaction, en  $kcal (kJ) / g \cdot mole$ .
- $U_R$  = chaleur de réaction par tonne de poids technique en  $\frac{kJ}{T_{sc,t}}$ .
- $U_R^t$  = chaleur totale de réaction en  $kJ/T_{sc,t}$ .
- $U_j^t$  = quantité de chaleur globale fournie ou cédée par le système  $j$ , en  $kJ/T_{sc,t}$ .
- $U$  = quantité de chaleur perdue par rayonnement en  $\frac{kJ}{T_{sc,t}}$ .
- $U_t$  = quantité de chaleur totale échangée en  $\frac{kJ}{T_{sc,t}}$ .

nomenclature et masses molaires des différents corps intervenants dans les calculs, sont données dans le tableau suivant.

Les calculs sont faits pour une usine dont la durée de travail et la production annuelles sont respectivement égales à 350 jours et 400.000 T.

- Capacité journalière

$$C_j = \frac{400.000}{350} = 1143 \text{ T/24 heures}$$

- Capacité horaire

$$C_h = \frac{1143}{24} = 47,6 \text{ T/heure}$$

Les bilans de matière sont faits par tonne de poids technique l'expression que nous désignerons dans le texte par  $T_{sc,t}$ .

Généralement, de par le monde, une production renfermant 980 kgs de poids calciné pur par tonne de produit brut est admise comme étant de haute qualité, nous commencerons aussi pour cette assertion dans nos calculs. Les pourcentages donnés sont en % poids.

Détermination des Pertes de poids calciné ( $\text{CaCO}_3$ )

+ Pertes intervenant lors de l'emballage et du transport

Elles sont estimées à 0,05% du produit pur préparé

soit;  $\frac{980 \times 0,05}{100} = 0,49 \text{ kgs/T}_{sc,t}$

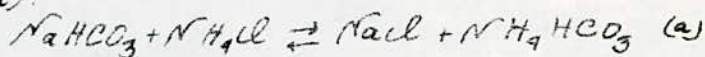
+ Pertes par envolées de poussières à la sortie du calcina-

- leur

elles sont estimées à 0,5% du produit pur préparé, soit:

$$\frac{980 \times 0,5}{100} = 4,9 \text{ kgs/T}_{sc,t}$$

+ Pertes lors de la calcination du bicarbonate de sodium dues à la réaction (a):



Elles sont estimées à 0,6% du produit pur préparé, soit

$$\frac{980 \times 0,6}{100} = 5,9 \text{ kgs / Tsc}_t$$

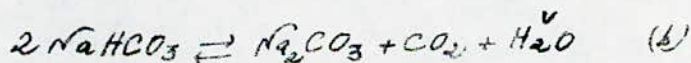
Au total, les pertes de poids calculées pure par tonne de poids technique, se chiffrent à :

$$S = 0,49 + 4,9 + 5,9$$

$$S = 11,3 \text{ kgs / Tsc}_t$$

#### V-2. Détermination de la quantité de chlorure de sodium (NaCl)

+ La quantité de bicarbonate de sodium, nécessaire pour fabriquer une tonne de poids technique, d'après la réaction (b), est:



est,

$$\frac{(980 + 11,3)}{106} \times 168 = 1571 \text{ kgs / Tsc}_t$$

+ Mais il existe des pertes de  $\text{NaHCO}_3$  au niveau de la filtration. Celles-ci sont calculées à partir de la formule

$$\frac{M_{\text{Na}}^c - M_{\text{Na}}^f}{M_{\text{Na}}^c} \times 100 \quad (1)$$

où  $M_{\text{Na}}^c$  est le degré d'utilisation de Na dans la carbonisation en % Poids

$M_{\text{Na}}^f$  est le degré d'utilisation de Na dans la filtration en % Poids

En général,  $M_{Na}^c = 71,30$  et  $M_{Na}^f = 69,30$  sont les valeurs admises pour  $M_{Na}^c$  et  $M_{Na}^f$ .

d'où en appliquant la formule (1),

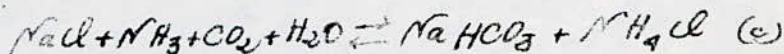
$$\frac{M_{Na}^c - M_{Na}^f}{M_{Na}^c} \times 100 = \frac{71,30 - 69,30}{71,30} \times 100 = 0,028.$$

Soit,  $\frac{1571 \times 2,8}{100} = 43,98 \text{ kgs} / T_{sc_t}$ .

d'où la quantité réelle de  $NaHCO_3$  nécessaire

$$S = 1571 + 43,98 = 1615 \text{ kgs} / T_{sc_t}.$$

D'autre part, pour avoir cette quantité de  $NaHCO_3$ , il faudrait disposer d'après la réaction (c):



de la quantité suivante de  $NaCl$ ,

$$\frac{1615 \times 58,45}{84} = 1123,70 \text{ kgs} / T_{sc_t}.$$

et compte-tenu du coefficient  $M_{Na}^c = 71,30$ , la quantité réelle de  $NaCl$  à avoir est:

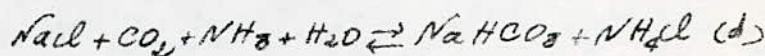
$$\frac{1123,70}{71,3} \times 100 = 1576 \text{ kgs} / T_{sc_t}.$$

En outre, la concentration maximale de  $NaCl$  admis dans la proude calcinée technique est de 1%, en se basant sur cette limite, la quantité réelle de  $NaCl$  à utiliser

$$1576 + \frac{980 \times 1}{100} = 1585,80 \text{ kgs} / T_{sc_t}.$$

### V-3 Bilan matière du gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ).

V-3-a A partir de la réaction (d), nous déterminons la quantité théorique de  $\text{CO}_2$  nécessaire au procédé, soit



$$Q_{\text{CO}_2}^{\text{th}} = \frac{1615 \times 44}{84} = 845,95 \approx 846 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t}$$

V-3-b Mais, un certain nombre de pertes interviennent.

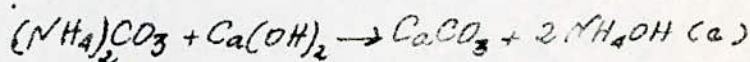
+ Pertes de  $\text{CO}_2$  dans les gaz dégagés par l'absorption et la carbonatation. Elles sont estimées à 4% de  $Q_{\text{CO}_2}^{\text{th}}$ , soit

$$\frac{846 \times 4}{100} = 33,84 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t}$$

+ Pertes de  $\text{CO}_2$  dans les gaz sortants du filtre. Elles sont estimées à 0,3% de  $Q_{\text{CO}_2}^{\text{th}}$ , soit

$$\frac{846 \times 0,3}{100} = 2,54 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t}$$

+ Pertes de  $\text{CO}_2$  lors du séjour du liquide de RDS dans le RM, suivant la réaction (e)



Le  $\text{CO}_2$  dans ce cas est compté comme  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  qui le renferme. Ces pertes sont estimées à 1,15 kgs/m<sup>3</sup> de liquide, or le débit de liquide du RDS vers le RM est donné égal à  $6,75 \frac{\text{m}^3 \text{ de liquide}}{T_{\text{sc}_t}}$ .

d'où la quantité de  $\text{CO}_2$  perdue ainsi :

$$6,75 \times 1,15 = 7,76 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t}$$

Au total, la perte de  $\text{CO}_2$  s'élève à :

$$33,84 + 7,76 + 2,54 = 44,15 \text{ kgs / Tsc.t.}$$

Alors, la quantité pratique de  $\text{CO}_2$  à mettre au feu est :

$$Q_{\text{CO}_2}^P = 846 + 44,15 = 890,15 \text{ kgs / Tsc.t.}$$

### V-3-c Utilisation de $Q_{\text{CO}_2}^P$ .

Il s'agit de déterminer la quantité de  $\text{CO}_2$  portant avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , produit fini ensaché.

\* La perte de  $\text{NaHCO}_3$  après calcination et destruction par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (a) est estimée à 2,2% de la quantité de  $\text{NaHCO}_3$  formée. Il reste alors 97,8% qui subissent la calcination, soit

$$\frac{1615 \times 97,8}{100} = 1579,50 \text{ kgs / Tsc.t.}$$

ainsi, la quantité de  $\text{CO}_2$  qui y est contenue est :

$$\frac{1579,50 \times 44}{84} = 827,36 \text{ kgs / Tsc.t.}$$

de là, la quantité de  $\text{CO}_2$  dégagé lors de la calcination est :

$$\frac{1579,50 \times 44}{84} = \frac{827,36}{2} = 413,68 \text{ kgs / Tsc.t.}$$

il reste alors,

$$827,36 - 413,68 = 413,68 \text{ kgs / Tsc.t.}$$

or, comme signalé dans II-1 ; 4,3 kgs de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont perdus dans les poussières, occasionnant par là-même une perte en  $\text{CO}_2$  égale à :

$$\frac{4,9 \times 44}{106} = 2,04 \text{ kgs/Tsc}_t$$

Enfin, avec la soude calcinée en tant que produit fini sortant de la fabrication,

$$413,68 - 2,04 = 411,7 \text{ kgs/Tsc}_t \text{ de } \text{CO}_2.$$

#### V-4 Bilan-matière de l'ammoniac.

Comme vu dans la partie description du procédé (IV-1), une certaine quantité d'ammoniac est mise en circulation dans l'appareillage au départ de l'absorption, sans pour autant, participer à la composition du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), son rôle se limitant à faciliter la formation de  $\text{NaHCO}_3$ .

##### V-4-a Pertes d'ammoniac

+ Pertes dans les gaz de filtre

elles sont estimées à  $0,1 \text{ kg/Tsc}_t$ .

+ Pertes dans les gaz dégagés par l'absorption et la carbonatation  
elles sont estimées à  $0,5 \text{ kg/Tsc}_t$ .

+ Pertes dans les eaux résiduaires rejetés au-dehors de l'usine.

L'analyse de ces eaux indique une concentration de  $0,323 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ liq}}$   
or les données pratiques soulignent un débit d'eaux résiduaires  
vers l'extérieur égal à  $6,71 \frac{\text{m}^3 \text{ liq}}{\text{Tsc}_t}$ .

d'où la quantité d'ammoniac quittant la fabrication :

$$6,71 \times 0,323 = 2,17 \text{ kgs/Tsc}_t.$$

Au total les pertes d'ammoniac se chiffrent à :

$$0,1 + 0,5 + 2,17 = 2,77 \text{ kgs / Tsc}_t$$

V-4-b Détermination de la quantité d'ammoniac contenu dans le filtrat

La composition du filtrat allant vers la distillation est, par

bonne de ponde calculée technique, donnée comme suit :

H <sub>2</sub> O	4653,20
NaCl	395,81
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26,31
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	91,90
(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub>	272,74
NaHCO <sub>3</sub>	138,94
NH <sub>4</sub> Cl	1018,10
	<hr/>
	6617,50 kgs / Tsc <sub>t</sub>

D'autre part, le poids spécifique du filtrat est donné égal à :

$$\rho_f = 1,114 \text{ T/m}^3 = 1114 \text{ kgs/m}^3$$

nous en déduisons le volume de filtrat, égal à :

$$V_f = \frac{6617,50}{1114} = 5,94 \text{ m}^3 / \text{Tsc}_t$$

Ainsi, la quantité d'ammoniac dans le filtrat est, pour celle  
contenu dans :

+ le carbonate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$\frac{91,90 \times 34}{96} = 32,54 \text{ kgs / Tsc}_t$$



+ Le bicarbonate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$$\frac{272,74 \times 17}{79} = 58,7 \text{ kgs / Tsc}_t$$

+ Le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

$$\frac{1048,10 \times 17}{53,45} = 333,32 \text{ kgs / Tsc}_t$$

Soit au total:

$$32,54 + 58,7 + 333,32 = 424,56 \text{ kgs / Tsc}_t$$

Mais comme 2,17 kgs / Tsc<sub>t</sub> d'ammoniac sont perdus dans les eaux de rejet, la quantité d'ammoniac regénérée sera donc de:

$$424,56 - 2,17 = 422,39 \text{ kgs / Tsc}_t$$

## V - 5 Bilans de matière pour les différents appareils de distillation.

### V - 5 - a Bilan de matière pour EDS.

#### V - 5 - a - 1 Partie liquide.

+ Entrées

++ du filtrat

Avec  $V = 5,94 \text{ m}^3 / \text{Tsc}_t$  et la composition donnée p.7

++ de l'eau ammoniacale d'ajout

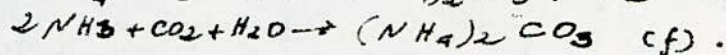
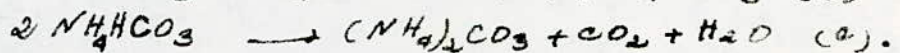
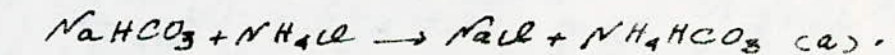
$$\text{NH}_3 \quad 3,60$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 10,60$$

$$\underline{14,20 \text{ kgs / Tsc}_t}$$

++ des productions chimiques.

Des réactions ont lieu au sein du filtrat (a) (b) (c)



Suivant la réaction (a) toute la quantité de bicarbonate de potasse réagit, la quantité de chlorure d'ammonium consommé est alors:

$$Q_{NH_4Cl} = \frac{128,94 \times 53,45}{84} = 82,05 \text{ kgs / Tscet.}$$

de même, la réaction donne:

$$Q_{NaCl} = \frac{128,94 \times 58,45}{84} = 89,74 \text{ kgs / Tscet.}$$

et

$$Q_{NH_4HCO_3} = \frac{128,94 \times 79}{84} = 121,3 \text{ kgs / Tscet.}$$

Suivant la réaction (c), toute la quantité de bicarbonate d'ammonium réagit, à savoir, celle venue avec le filtrat et celle produite par la réaction (a), d'où

$$Q_{NH_4HCO_3} = 272,74 + 121,3 = 394,04 \text{ kgs / Tscet.}$$

et ainsi, il se forme.

$$Q_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{394,04 \times 96}{2 \times 79} = 239,42 \text{ kgs / Tscet.}$$

$$Q_{CO_2} = \frac{394,04 \times 44}{2 \times 79} = 109,73 \text{ kgs / Tscet.}$$

$$Q_{H_2O} = \frac{394,04 \times 18}{2 \times 79} = 44,89 \text{ kgs / Tscet.}$$

Suivant la réaction (f), les quantités de dioxyde de carbone et d'eau nécessaires pour la réaction avec l'ammoniac d'ajout sont.

$$Q_{CO_2} = \frac{3,6 \times 44}{2 \times 17} = 4,66 \text{ kgs / Tscet.}$$

$$Q_{H_2O} = \frac{3,6 \times 18}{2 \times 17} = 1,9 \text{ kgs / Tscet.}$$

Ce qui donne comme produit.

$$Q_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{3,6 \times 96}{2 \times 17} = 10,16 \text{ kgs / T}_{scf}$$

Ainsi, de ce qui précède nous déduisons la quantité de gaz carbonique s'adjoignant au flux gazeux sortant de EDS pour aller à RGD.

$$Q_{CO_2} = 109,73 - 4,66 = 105,07 \text{ kgs / T}_{scf}$$

et de même pour la vapeur d'eau :

Nous supposons alors, que elle obéit à l'équation des gaz parfait  $PV = nRT$ .

$$\text{Ainsi pour } CO_2 \text{ nous avons } P_{CO_2} \cdot V = n_{CO_2} \cdot R \cdot T$$

$$\text{et pour } H_2O \text{ nous avons } P_{H_2O}^v \cdot V = n_{H_2O}^v \cdot R \cdot T$$

Le rapport de ces deux équations nous donne :

$$\frac{P_{CO_2} \cdot V}{P_{H_2O}^v \cdot V} = \frac{n_{CO_2} \cdot R \cdot T}{n_{H_2O}^v \cdot R \cdot T} \Rightarrow n_{H_2O}^v = n_{CO_2} \cdot \frac{P_{H_2O}^v}{P_{CO_2}} \quad (9)$$

Par ailleurs, la température de sortie des gaz de EDS est donnée égale à  $T = 68^\circ C$ , d'autre part la littérature indique une pression partielle de vapeur d'eau pour une telle température égale à  $P_{H_2O}^v = 0,2680 \text{ atm} \pm 203,9 \text{ mm Hg}$  et comme la pression totale est donnée égale à  $P_t = 730 \text{ mm Hg}$ , nous en tirons la pression partielle de  $CO_2$  :

$$P_t = P_{CO_2} + P_{H_2O}^v \Rightarrow P_{CO_2} = P_t - P_{H_2O}^v$$

$$\text{soit, } P_{CO_2} = 730 - 203,9 = 526,1 \text{ mm Hg.}$$

d'où d'après l'équation (2) :

$$n_{H_2O}^{HV} = \frac{105,14}{44} \cdot \frac{203,9}{(730 - 203,9)}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O}^{HV} = 0,926 \text{ moles}$$

$$\text{soit, } Q_{H_2O} = 0,926 \times 18 = 16,67 \text{ kgs / } T_{sc_t}$$

V-5-a-2 Partie gazeuse.

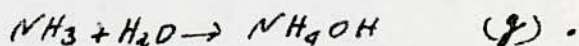
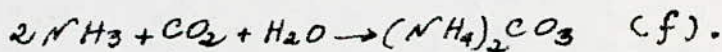
+ Entrée

++ des gaz venant de RDS avec un volume de  $840 \text{ m}^3 / T_{sc_t}$  et une densité de  $1,348 \text{ T/m}^3$

NH <sub>3</sub>	421,640
CO <sub>2</sub>	144,095
H <sub>2</sub> O	562,470
inertes	<u>4,320</u>
total	1132,525 kgs / $T_{sc_t}$

++ des produits de réactions chimiques

Dans la phase gazeuse accondantes ont lieu les réactions chimiques suivantes :



Ainsi, la quantité de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  dans le condensat formé ne déterminé en fonction de la température du liquide et de celle du gaz, <sup>(30)</sup> d'où :

$$T_{liq} = 70^{\circ} ; T_{gaz} = 81^{\circ} .$$

Alors, la quantité de  $(NH_4)_2CO_3$  est 138,40 kgs /  $T_{sc_t}$ , mais les calculs faits pour RGD (cf II-10-b), indiquent que 100,70 kgs /  $T_{sc_t}$  de carbonate d'ammonium formé sortent de l'appareil, il reste alors à former:

$$Q_{(NH_4)_2CO_3} = 138,40 - 100,70 = 37,70 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

Pour former cette quantité, il a fallu dépenser

$$Q_{CO_2} = \frac{37,70 \times 44}{96} = 17,28 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

$$Q_{NH_3} = \frac{37,70 \times 2 \times 17}{96} = 13,35 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

$$Q_{H_2O} = \frac{37,70 \times 18}{96} = 7,07 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

De la même façon, la quantité de  $NH_4OH$  quittant le ESS est égale à 18,80 kgs /  $T_{sc_t}$ . Pour être formée, cette quantité a demandé:

$$Q_{CO_2} = \frac{18,80 \times 17}{35} = 9,13 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

$$Q_{NH_3} = \frac{18,80 \times 18}{35} = 9,67 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

Ainsi, les quantités de  $CO_2$  et d' $NH_3$  contenues par le gaz dirigé vers RGD seraient

$$Q_{CO_2} = 144,095 - 17,28 = 126,815 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

$$Q_{NH_3} = 421,64 - 22,48 = 399,16 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

$$\text{et } Q_{inerts} = 4,320 \text{ kgs} / T_{sc_t} .$$

enfin, la quantité de vapeur d'eau entraînée par les gaz dirigés vers le RGD est, en appliquant là encore le même raisonnement qu'en I-4-b.

$$n_{H_2O}^v = n_{NH_3 + CO_2 + \text{inertes}} \cdot \frac{P_{H_2O}^v}{P_{NH_3 + CO_2 + \text{inertes}}}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O}^v = \frac{399,16}{17} + \frac{126,815}{44} + \frac{4,32}{5} \left( \frac{1}{32} + \frac{4}{28} \right) \times \frac{203,9}{730 - 203,9}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O}^v = 10,319 \text{ moles.}$$

$$\Rightarrow Q_{H_2O}^v = 185,75 \text{ kgs / T}_{5\text{ct}}$$

Pour ces calculs, nous avons considéré que les inertes étaient l'air et que celui-ci était composé de 1/5 d'oxygène et de 4/5 d'azote.

### V-5-b Bilan de matière pour RDS.

#### V-5-b.1 Entrées

+ du filtrat dilué de bicarbonate d'ammonium, venant de EDS avec un débit de  $5,94 \text{ m}^3 / \text{Tsc}$  et ayant la composition suivante.

$\text{NaCl}$	485,55
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	28,31
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	341,48
$\text{NH}_4\text{Cl}$	966,05
$\text{H}_2\text{O}$	4690,62

6510,01 kgs /  $\text{Tsc}$

+ du gaz provenant du DS

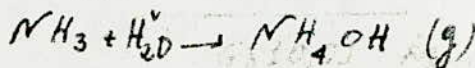
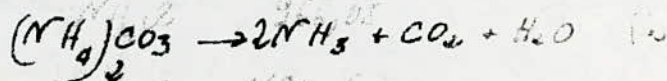
$\text{NH}_3$  425,706

$\text{H}_2\text{O}$  1012,500

1438,206 kgs /  $\text{Tsc}$

+ des produits de réactions chimiques.

Au niveau du RDS des réactions chimiques ont lieu, elles concernent la décomposition du carbonate d'ammonium et la formation d'ammoniaque à partir de gaz d'eau et du gaz ammoniac présents.



+ du gaz provenant du DS

Une donnée pratique, indique que la concentration de gaz carbonique dans le liquide, quittant le RDS pour aller au R17, est de  $1,15 \text{ kgs/m}^3$  et que le débit de ce flux liquide est de  $6,75 \frac{\text{m}^3}{\text{T}_{\text{sc}_t}}$ . De ce qui précède nous déduisons la quantité de  $\text{CO}_2$  entrant dans le R17.

$$Q_{\text{CO}_2} = 6,75 \times 1,15 = 7,76 \text{ kgs / T}_{\text{sc}_t}$$

Par ailleurs, la quantité de carbonate d'ammonium à déterminer après la réaction (h), pour avoir  $Q_{\text{CO}_2}$  doit être de :

$$Q_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = \frac{7,76 \times 96}{44} = 16,93 \text{ kgs / T}_{\text{sc}_t}$$

Or  $341,48 \text{ kgs / T}_{\text{sc}_t}$  ont été introduit dans le RDS, il restera donc comme  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  la quantité suivante

$$Q_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}^R = 341,48 - 16,93 = 324,55 \text{ kgs / T}_{\text{sc}_t}$$

qui se décomposeront dans RDS et donneront

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{324,55 \times 44}{96} = 148,75 \text{ kgs / T}_{\text{sc}_t}$$

$$Q_{\text{NH}_3} = \frac{324,55 \times 2 \times 17}{96} = 114,95 \text{ kgs / T}_{\text{sc}_t}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{324,55 \times 18}{96} = 60,85 \text{ kgs / T}_{\text{sc}_t}$$

Ensuite, d'après la réaction (g), tout l'ammoniac produit par la réaction (h) se combine avec la vapeur d'eau pour donner de l'ammoniaque, d'où la quantité de  $\text{NH}_4\text{OH}$  formé et celle



de l'eau consommée.

$$Q_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{114,95 \times 35}{17} = 236,66 \text{ kgs / T}_{\text{scf}}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{114,95 \times 18}{17} = 121,71 \text{ kgs / T}_{\text{scf}}$$

+ des vapeurs d'eau en provenance des dét I et dét II.

$$Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}} = 128 + 131,4 = 259,4 \text{ kgs / T}_{\text{scf}}$$

### II-5-b-2 Sorties

+ du liquide de RGD vers R17, avec un débit de  $6,75 \frac{\text{m}^3}{\text{T}_{\text{scf}}}$  et un poids spécifique donné de  $\rho_{\text{liq}} = 1047,50 \text{ kgs / m}^3$ .

Nous en tirons la masse du liquide transféré.

$$Q_{\text{liq}} = 6,75 \times 1047,50 = 7070,69 \text{ kgs / T}_{\text{scf}}$$

+ des gaz du RDS vers le EDS.

$$\text{NH}_3 \quad 421,640$$

$$\text{CO}_2 \quad 144,095$$

$$\text{autres} \quad \underline{4,320}$$

$$570,055$$

auxquels il faut rajouter la vapeur d'eau, dont nous calculons la quantité de la même manière qu'en II-5-a-1

Nous obtenons ainsi.

$$\text{H}_2\text{O} \quad 562,47 \text{ kgs / T}_{\text{scf}}$$

Nous pouvons maintenant calculer la quantité d'eau quittant le RDS pour le R17.

+ de l'eau contenu dans le liquide allant de RDS vers RM.

$$Q_{H_2O} = (4690,62 + 1011,5 + 60,85 + 259,4) - (562,47 + 121,71)$$

$$\Rightarrow Q_{H_2O} = 5348,97 \text{ kgs} / T_{sc_t}$$

### V-5-c Bilan de matière pour le réacteur-mélangeur. (RM).

#### V-5-c-1 Entrées

+ d'air, mélangé avec le lait de chaux, dont la quantité donnée est égale à 34,80 kgs /  $T_{sc_t}$

+ du liquide venant du RDS, dont la quantité est égale à

$$Q_{liq} = 7070,69 \text{ kgs} / T_{sc_t}$$

+ d'une certaine quantité à calculer de lait de chaux  $Ca(OH)_2$  telle que toute la quantité de  $NH_4Cl$  soit décomposée dans RM.

La réaction qui a lieu est la suivante. (i)



Les données pratiques indiquent que 966,05 kgs de chlorure d'ammonium sont fournis par tonne de poudre calcinée technique.

Nous en déduisons en nous basant sur la réaction (i), la quantité de  $Ca(OH)_2$  nécessaire telle que :

$$Q_{Ca(OH)_2} = \frac{966,05 \times 74}{2 \times 53,45} = 668,74 \text{ kgs} / T_{sc_t}$$

⊕

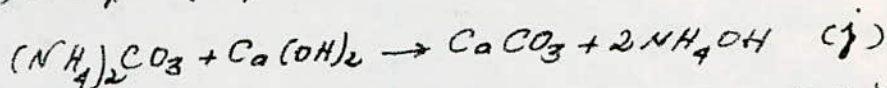
En outre, la quantité de  $CaCl_2$ , chlorure de calcium obtenu est égale à :

$$Q_{CaCl_2} = \frac{966,05 \times 110,9}{2 \times 53,45} = 1002,20 \text{ kgs} / T_{sc_t}$$

et la quantité d'ammoniaque formé se chiffre à :

$$Q_{NH_4OH} = \frac{966,05 \times 2 \times 35}{2 \times 53,45} = 652,58 \text{ kgs / Tsc}^t$$

D'autre part, comme précisé dans le texte (s.c.f. II-2-h), des réactions secondaires ont lieu, la plus importante étant la suivante (j) :



Cette réaction consomme une certaine quantité de  $Ca(OH)_2$  égale à :

$$Q_{Ca(OH)_2} = \frac{16,93 \times 74}{96} = 13,04 \text{ kgs / Tsc}^t$$

Les quantités de produits, seront alors :

$$Q_{CaCO_3} = \frac{13,04 \times 100}{74} = 17,62 \text{ kgs / Tsc}^t$$

$$Q_{NH_4OH} = \frac{13,04 \times 2 \times 35}{74} = 12,33 \text{ kgs / Tsc}^t$$

La consommation totale de lait de chaux est alors en première

approximation:  $Q_{Ca(OH)_2}^{th} = 668,74 + 13,04 = 681,78 \text{ kgs / Tsc}^t$

Mais, il existe des pertes d'hydroxyde de calcium telles que :

++ Pertes avec le liquide allant du RM au DS.

Il faut tenir compte du fait, qu'une conversion maximale de  $NH_4Cl$  en  $NH_4OH$ , nécessite un excès en  $Ca(OH)_2$  égal à  $4,76 \text{ kgs / m}^3$  (valeur donnée), et comme le débit de liquide est donné égal à  $8,55 \frac{m^3}{Tsc}^t$  nous aurons une quantité de  $Ca(OH)_2$  égale à :

$$Q_{Ca(OH)_2} = 4,76 \times 8,55 = 40,69 \text{ kgs / Tsc}^t$$

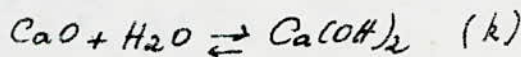
++ Pertes par réaction entre  $\text{N}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
Elles sont estimées à 100 kgs /  $T_{\text{sc}_t}$

Au total, la quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  consommée réellement se monte à :

$$Q_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^P = 681,78 + 40,69 + 100$$

$$\Rightarrow Q_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^P = 822,2 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t}$$

Ainsi, la quantité de  $\text{CaO}$  (oxyde de calcium) nécessaire s'élevé à :



$$Q_{\text{CaO}}^{\text{th}} = \frac{822,2 \times 56}{74} = 622,2 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t} \quad \text{Si CaO est pur}$$

Or, en réalité, après la calcination du calcaire, le produit obtenu a une teneur en  $\text{CaO}$  au maximum égale à 85% poids. D'où en nous basant sur ce qui précède

$$Q_{\text{CaO}}^P = \frac{622,2 \times 100}{85} = 732 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t} \quad \text{Si CaO est impur}$$

La différence entre  $Q_{\text{CaO}}^P$  et  $Q_{\text{CaO}}^{\text{th}}$  est essentiellement constituée d'impuretés et de particules incuites ou brûlées

Ainsi, la quantité de  $\text{CaCO}_3$  (carbonate de calcium) à introduire dans le four à chaux est :

$$Q_{\text{CaCO}_3} = \frac{732 \times 100}{56} = 1307,15 \text{ kgs} / T_{\text{sc}_t}$$

D'autre part, la quantité de lait de chaux RM est, sachant que les valeurs données pour le poids spécifique sont respectivement  $\rho_l$  et  $1245 \text{ kg/m}^3$ :

$$Q_{\text{lait de chaux}} = 2,15 \times 1245 = 2676,75$$

Nous en déduisons alors, la quantité d'eau le RM avec le lait de chaux :

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{lait de chaux}} - Q_{\text{CaO}}^P$$

$$\Rightarrow Q_{\text{H}_2\text{O}} = 2676,75 - 732$$

$$\Rightarrow Q_{\text{H}_2\text{O}} = 1944,75 \text{ kg} / T_{\text{scf}}$$

#### IV-5-c-2. Sorties

du liquide allant du RM au ...  
égal à  $8,55 \text{ m}^3 / T_{\text{scf}}$  et un poids spécifique  
d'où une masse égale à :

$$Q_{\text{liquide}} = 1,162 \times 8,55 = 9937,6$$

5-d Bilan de matière pour la distillatoire (DS).

V-5-d-1 Entrées

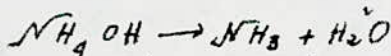
+ du liquide venant de R12 et dont la masse est égale à  $m = 9937,62 \text{ kgs} / T_{sc_t}$  et la composition connue puit :

NaCl	485,55
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	26,31
$\text{H}_2\text{O}$	7283,94
$\text{NH}_4\text{OH}$	874,18
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	140,42
$\text{CaCO}_3$	90,22
$\text{CaCl}_2$	1002,20
impuretés	34,80

+ de 1886 kgs /  $T_{sc_t}$  de vapeurs d'eau surchauffée.

+ de 4,32 kgs /  $T_{sc_t}$  d'inertes ( $\text{O}_2, \text{N}_2$ ).

+ des produits de réactions chimiques.



C'est la réaction de base de la distillation,

l'ammoniac est désorbé par les vapeurs d'eau chaudes directement par barbotage. D'autre part une donnée

pratique indique que  $0,69 \text{ kgs/m}^3$  d'hydroxyde d'ammon-

ium passent dans le dét I et ne se dissocient pas.

Or, sachant que le débit du liquide de DS à Dét I est égal à  $8,95 \text{ m}^3 / T_{sc_t}$ , nous en déduisons

la quantité de  $\text{NH}_4\text{OH}$  transférée au Dét I :

$$Q_{\text{NH}_4\text{OH}} = 8,95 \times 0,682 = 6,108 \text{ kgs / Tsc}_t$$

Ainsi la quantité de  $\text{NH}_4\text{OH}$  qui se dissocierait dans la DS  
serait égal à :

$$Q_{\text{NH}_4\text{OH}} = 874,18 - 6,108$$

$$\Rightarrow Q_{\text{NH}_4\text{OH}} = 868,072 \text{ kgs / Tsc}_t$$

Cette quantité d'ammoniaque va en se décomposant donner naissance  
aux quantités suivantes d'ammoniac régénéré et de vapeurs d'eau

$$Q_{\text{NH}_3} = \frac{868,072 \times 17}{35} = 421,64 \text{ kgs / Tsc}_t$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{868,072 \times 18}{35} = 446,44 \text{ kgs / Tsc}_t$$

### VI-5-d2 Sorties

+ de vapeurs d'eau du DS vers le RDS.

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 421,64 \times \frac{100 - 29,4}{29,4} = 1012,5 \text{ kgs / Tsc}_t$$

où  $\alpha = 29,4$  est le pourcentage poids d'ammoniac  
dans les gaz dirigés vers TDS.

+ du liquide allant du DS vers le Dét. I et dont la masse est

$$Q_{\text{liquide}} = 997,62 + 1886 + 4,32 + 421,64 - 1012,5$$

$$\Rightarrow Q_{\text{liquide}} = 10393,8 \text{ kgs / Tsc}_t$$

+ d'une certaine quantité d'eau quittant le DS pour le dét I  
et dont la masse est :

$$Q_{H_2O} = 7283,94 + 1886,00 + 466,44 - 1012,5$$

$$\Rightarrow Q_{H_2O} = 8603,88 \text{ kgs} / T_{scf}$$

V-5-a Bilan de matière pour le détendeur I (dét I).

V-5-a-1 Entrées

+ du liquide venant du DS avec un débit de  $8,95 \text{ m}^3 / T_{scf}$   
et une poids spécifique donné égal à  $1,1613 \text{ T/m}^3$

$$\Rightarrow Q_{\text{liquide}} = 8,95 \times 1,1613 = 10393,8 \text{ kgs} / T_{scf}$$

V-5-a-2 Sorties

+ de vapeurs d'eau, obtenues après détente et recyclées  
sur le RDS. Le phénomène qui a lieu est une  
variante de la distillation flash, il est le résultat  
d'une différence de pression entre le dernier tonneau  
de DS et le dét I. Dans ce qui suit, nous désignerons  
par :

•  $P_{H_2O}^{RDS}$ , la pression partielle de  $H_2O^v$  au dessus du liquide dans  
le dernier plateau du DS

•  $P_{H_2O}^{\text{dét I}}$ , la pression partielle de  $H_2O^v$  au dessus du liquide dans  
le dét I.



Les données indiquent, comme valeurs des pressions partielles des vices

$$P_{H_2O}^{D.S.} = 1300 \text{ mm Hg} = 1,71 \text{ atm.}$$

$$P_{H_2O}^{\text{dét I}} = 880 \text{ mm Hg} = 1,16 \text{ atm.}$$

La littérature indique que pour une telle différence de pression,

la quantité de vapeur d'eau qui quitte le dét I pour le R.D.S.

est de  $Q_{H_2O}^v = 14,3 \text{ kgs/m}^3$  de liquide.

$$\text{d'où } Q_{H_2O}^v = 14,3 \times 8,95 = 128 \text{ kgs/T}_{S.C.T.}$$

+ du liquide restant après perte d'eau et allant vers le dét II,

et dont la masse est

$$Q_{\text{liquide}} = 10393,8 - 128 = 10265,8 \text{ kgs/T}_{S.C.T.}$$

II-5-f Bilan de matière du détendeur II (dét II).

II-5-f-1. Entrées

+ du liquide venant du dét I et dont la masse est  $10265,8 \text{ kgs/T}_{S.C.T.}$

et le poids spécifique égal à  $\rho = 1,140 \text{ T/m}^3$ .

II-5-f-2. Sorties

+ Perte d'une certaine quantité de vapeur d'eau, recyclée sur le R.D.S.

Ici nous procédons de la même manière que pour le dét I et nous avons pour  $P_{H_2O}^{\text{dét II}} = 1 \text{ atm}$  et  $P_{H_2O}^{\text{dét I}} = 1,15 \text{ atm}$

une quantité de vapeurs d'eau égale à :

$$Q_{H_2O}^v = 14,6 \text{ kgs/m}^3 \text{ de liquide}$$

soit,  $Q_{H_2O}^v = 14,6 \times 9 = 131,4 \text{ kgs/T}_{sc_t}$

ou  $V_{liq} = 9 \text{ m}^3/\text{T}_{sc_t}$ , est le débit du liquide allant de Dét I à Dét II.

+ d'un liquide résiduaire, dont la masse est :

$$Q_{\text{liq. résiduaire}} = 10265,8 - 131,4 = 10134,4 \text{ kgs/T}_{sc_t}$$

## II-5-g. Bilan de matière pour le refroidisseur (R.G.D).

### II-5-g-1. Entrées

+ du flux gazeux venant de EDS.

++ gaz retirés du filtrat prétraité, dans le séparateur de EDS

$$CO_2 \quad 105,07$$

$$H_2O \quad 16,67$$

---


$$121,74 \text{ kgs/T}_{sc_t}$$

++ gaz entraînés par le gaz recteur dès le bas de la colonne

$$NH_3 \quad 333,160$$

$$CO_2 \quad 126,815$$

$$H_2O \quad 185,750$$

$$\text{inertes} \quad 4,320$$

D'autre part, dans l'appareil ont lieu les réactions suivantes (f) (g)



Ensuite, dans le gaz de sortie des RGD et à l'entrée du premier absorbeur, les données pratiques indiquent une teneur en  $\text{CO}_2$  libre égale à  $0,2717 \text{ kgs/m}^3$ , puis sachant que le débit est de  $V_{\text{gaz}} = 683,09 \text{ m}^3/\text{Tsc}_t$ , nous déduisons la quantité de  $\text{CO}_2$  libre passant à l'absorption.

$$Q_{\text{CO}_2} = 683,09 \times 0,2717 = 185,595 \text{ kgs/Tsc}_t$$

et ainsi, seront introduits dans l'absorbeur :

$$Q_{\text{CO}_2, \text{lié}} = (105,07 + 126,815) - (185,595) = 46,29 \text{ kgs/Tsc}_t$$

ce qui a donné, la quantité suivante de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

$$Q_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = 46,29 \times \frac{96}{44} = 100,70 \text{ kgs/Tsc}_t$$

La formation de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  suivant la réaction (f) a nécessité :

$$Q_{\text{NH}_3} = 100,70 \times \frac{2 \times 17}{96} = 35,66 \text{ kgs/Tsc}_t$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 100,70 \times \frac{18}{96} = 18,88 \text{ kgs/Tsc}_t$$

De plus la quantité d'ammoniac qui réagit dans le RGD se détermine de la façon suivante.

Les données pratiques indiquent que  $0,52 \text{ kgs/m}^3$ , de  $\text{NH}_3$  pénétrant dans la saumure saline et sachant que le débit est égal à

$V = 683,09 \text{ m}^3 / T_{sc}^t$  et qu'en outre  $35,66 \text{ kgs} / T_{sc}^t$  d'ammoniac ont réagi pour donner du  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; nous déterminons alors la quantité d'ammoniac réagissant dans le R.G.D.

$$Q_{\text{NH}_3} = 399,16 - 35,66 - (683,09 \times 0,52) = 9,32 \text{ kgs} / T_{sc}^t$$

soit au total,  $Q_{\text{NH}_3}^t$  ayant réagi dans R.G.D.

$$Q_{\text{NH}_3}^t = 9,32 + 35,66 = 44,98 \text{ kgs} / T_{sc}^t$$

Ainsi la quantité de  $\text{NH}_4\text{OH}$  formée est égale à :

$$Q_{\text{NH}_4\text{OH}} = 9,32 \times \frac{35}{17} = 19,19 \text{ kgs} / T_{sc}^t$$

et la quantité d'eau consommée égale à :

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 19,19 \times \frac{18}{35} = 9,87 \text{ kgs} / T_{sc}^t$$

### II-5-g-2. Sorties

+ du gaz vers l'absorption

$\text{NH}_3$	$399,16 - 44,98 = 354,180$	
$\text{CO}_2$		$185,535$
inertes		$4,320$
		$544,035 \text{ kgs} / T_{sc}^t$

avec ce courant gazeux est entraînée une certaine quantité de vapeurs d'eau que nous déterminons dans le procédé comme en II-4-b; éq(2), sachant que :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^v = 119,6 \text{ mm Hg à } t = 58^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{NH}_3+\text{CO}_2} = 680 \text{ mm Hg à } t = 58^\circ\text{C}$$

d'où  $n_{H_2O} = \frac{(114,6)(20,86 + 4,303 + 0,147)}{680 - 114,6} = 5,13 \text{ moles.}$

et

$$Q_{H_2O}^v = 5,13 \times 18 = 92,34 \text{ kgs / Ts}_{ct}$$

+ d'une certaine quantité d'eau dans le condensat recueilli à la sortie du RGD.

Dans le RGD entre :

$$Q_{H_2O} = 185,75 + 16,67 = 202,42 \text{ kgs / Ts}_{ct}$$

mais 92,34 kgs / Ts<sub>ct</sub> sont entraînés dans l'absorbant par le flux gazeux qui y entre et 28,75 kgs / Ts<sub>ct</sub> sont consommés dans les réactions chimiques il reste donc,

$$Q_{H_2O} = 202,42 - 28,75 = 173,67 \text{ kgs / Ts}_{ct}$$

Cette quantité sous forme liquide va se mélanger avec le carbonate d'ammonium forme (100,70 kgs / Ts<sub>ct</sub>) et l'ammoniac (19,19 kgs / Ts<sub>ct</sub>), pour former un condensat. Ce dernier est alors recyclé sur EDS où l'ammoniac lié qu'il retient sera régénéré.

### V-6 Bilans thermiques pour l'atelier de distillation.

Là, comme dans les bilans de matière, les calculs sont faits par tonne de poudre calcinée. La quantité de chaleur échangée par les liquides et les gaz sera calculée en appliquant à chaque cas la formule :

$$U = Q \cdot c \cdot T \quad (28) \quad (29) \quad (30)$$

- où,
- U est la quantité de chaleur fournie ou cédée; en  $\frac{\text{kJ}}{\text{T}_{\text{act}}}$ .
  - Q est la masse de liquide ou de gaz mise en jeu; en  $\frac{\text{kg}}{\text{T}}$ .
  - c est la chaleur spécifique du liquide ou du gaz; en  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$ .
  - T est la température du liquide ou du gaz; en  $^\circ\text{C}$ .

#### V-6-a Bilan thermique pour EDS.

##### V-6-a-1 Entrées

+ du filtrat

à 25°C sa chaleur spécifique est donnée égal à :

$$c_f = 3,41 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\text{d'où } U_f = 6617,5 \times 3,41 \times 25$$

$$\Rightarrow U_f = 564141,87 \text{ kJ}$$

+ des gaz venant de RDS avec une température moyenne de 81°C.

Puis sachant que (s.c.f. I-5-a.2) :

$$Q_{NH_3} = 421,640$$

$$Q_{CO_2} = 144,095 \quad \text{kgs/Tsc.t.}$$

$$Q_{H_2O^v} = 562,470$$

$$Q_{ciments} = 4,320$$

et que les chaleurs spécifiques de ces corps sont :

$$c_{NH_3} = 2,18$$

$$\text{et } c_{ciments} = 1,005 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{C}$$

$$c_{CO_2} = 0,91$$

et l'enthalpie de saturation de la vapeur d'eau égale à

$$H_{H_2O^v} = 2644,3 \text{ kJ/kg } H_2O^v.$$

d'où

$$U_{NH_3} = 421,640 \times 2,18 \times 81 = 74453,20 \text{ kJ}$$

$$U_{CO_2} = 144,095 \times 0,91 \times 81 = 10621,24 \text{ kJ}$$

$$U_{H_2O^v} = 562,470 \times 2644,3 = 1487339,40 \text{ kJ}$$

$$U_{ciments} = 4,320 \times 1,005 \times 81 = 351,67 \text{ kJ}$$

d'où la chaleur apportée par les gaz venants de R.D.S.

$$N^t = 74453,20 + 10621,24 + 1487339,40 + 351,67$$

$$\Rightarrow U^t = 1572765,5 \text{ kJ.}$$

+ de l'eau ammoniacale d'appoint à  $T = 30^\circ\text{C}$

$$U_{NH_3} = 3,60 \times 117,7 = 423,72 \text{ kJ.}$$

$$U_{H_2O} = 10,60 \times 104,65 = 1109,30 \text{ kJ.}$$

soit, au total :

$$N^t = 423,72 + 1109,30 = 1533,02 \text{ kJ.}$$

V-6-a-2 Sorties

+ du liquide de EDS vers RDS à  $X^{\circ}$ , température à calculer.

$$U = 6510,01 \times 3,30 \times X = 21483,033 X \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

+ du liquide vers RGD à  $T = 68^{\circ}$ .

$$U_{NH_3} = 399,16 \times 2,19 \times 68 = 59442,907 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

$$U_{CO_2} = (126,815 + 105,870) \times 0,91 \times 68 = 14349,043 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

$$U_{H_2O} = (16,67 + 185,75) \times 2629,2 = 532202,660 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

$$U_{matres} = 4,32 \times 1,005 \times 68 = 294,347 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

soit, au total:

$$U^t = 606288,95 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

+ du condensat à  $T = 75^{\circ}$

$$U_c = (360 + 37,70 + 18,80) \times 4,02 \times 75^{\circ} = 12430 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

où 360 kg  $H_2O$  est la quantité d'eau obtenue par

bouclage dans le bilan matière de EDS - partie gazeuse.

+ de chaleur ( $Q_r$ ) due aux réactions chimiques endothermiques.



$$U'_r = 0,21 \text{ kcal/g.mole}$$

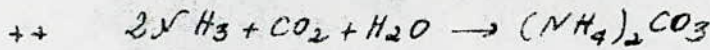
soit par tonne de soude technique

$$U_r = \frac{128,94}{84} \times 0,21 \times 4,18 \times 10^3$$

$$\Rightarrow U_r = 1347,423 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$



+ des produits de réactions chimiques.



La littérature indique une chaleur de réaction égale à

$$|U'_R| = 38,74 \text{ kcal/g.mole}$$

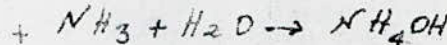
$$\text{ou } Q_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = 37,70 \text{ kJ/T}_{sc,t}$$

$$\Rightarrow n_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = \frac{37,70 \times 10^3}{96} = 392,708 \text{ g.moles}$$

d'où la chaleur de réaction par tonne de soude technique

$$U_R = 38,74 \times 392,708 \times 4,18 = 63592,463 \frac{\text{kJ}}{\text{T}_{sc,t}}$$

de soude



$$|U'_R| = 8,49 \text{ kcal/g.mole}$$

+ des produits de réactions chimiques

$$\text{ou } Q_{\text{NH}_4\text{OH}} = 18,80 \text{ kJ/T}_{sc,t}$$

$$\Rightarrow U_R = \frac{18,80}{35} \times (8,49) \times 10^3 \times 4,18 = 19062,24 \frac{\text{kJ}}{\text{T}_{sc,t}}$$

Au total, la chaleur fournie par les réactions chimiques exothermiques s'élève à :

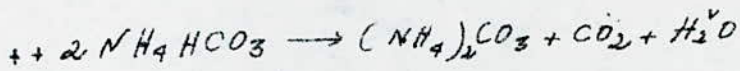
$$U_R^t = 63592,463 + 19062,24$$

$$\text{soit, } U_R^t = 82654,703 \text{ kJ/T}_{sc,t}$$

la quantité de chaleur globale fournie à EDS est

$$U_{EDS}^t = 564141,87 + 1572765,5 + 1833,02 + 82654,703$$

$$\Rightarrow U_{EDS}^t = 2221095 \text{ kJ/T}_{sc,t}$$



$$U_R = 18,15 \text{ kcal / g. mole}$$

soit par tonne de soude calcinée technique.

$$U_R = \frac{334,04}{158} \times 10^3 \times 18,15 \times 4,18$$

$$\Rightarrow U_R = 189206,53 \text{ kg / Tsc}_t$$

Globalement, la quantité de chaleur fournie par le système, s'élève

$$\tilde{a} : U_R^t = 1507,423 + 189206,53$$

$$\Rightarrow U_R^t = 190553,95 \text{ kJ / Tsc}_t; \text{ pour les réactions chimiques}$$

+ de chaleur par rayonnement (tête).

Elles sont estimées à 0,4% au maximum de la chaleur fournie

par les fluides entrant dans EDS, soit :

$$U = \frac{2221905 \times 0,4}{100} = 8884,38 \text{ kJ / Tsc}_t$$

Au total, les pertes de chaleur s'élèvent à :

$$U_P^t = 21483,033X + 606288,95 + 12430 + 190553,95 + 8884,38$$

$$\Rightarrow U_P^t = 21483,033X + 818157,28$$

Enfin en égalisant les chaleurs fournies et cédées nous tirons la température X du liquide sortant de EDS et dirigé vers RDS.

$$U_P^t = U_F^t \Leftrightarrow 21483,033X + 818157,28 = 2221905$$

$$\Rightarrow X = \frac{2221905 - 818157,28}{21483,033}$$

$$\Rightarrow X = 65,3^\circ\text{C}$$

ainsi la quantité de chaleur fournie au RDS par le liquide sortant de EDS se monte à :

$$U_{\text{lig}} = 21483,03 \times 65,3$$
$$\Rightarrow U_{\text{lig}} = 1402841,8 \text{ kJ} / T_{\text{scf}}$$

I-6-b Bilan thermique de RDS.

I-6-b-1 Entrées

+ du liquide de EDS à  $T = 65,3^\circ\text{C}$

$$U_{\text{lig}} = 1402841,8 \text{ kJ} / T_{\text{scf}}$$

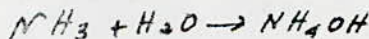
+ du gaz venant des déts I et II ( $\text{H}_2\text{O}$ )

$$U_{\text{H}_2\text{O}} = 259,4 \times 2250 = 583650 \text{ kJ} / T_{\text{scf}}$$

+ des gaz venants de DS et fournissant au RDS,

$$T = 95^\circ\text{C} \quad U_{\text{gaz}} = 2788648 \text{ kJ} / T_{\text{scf}}$$

+ des produits de réactions chimiques exothermiques



$$|U_R| = 8,49 \text{ cal} / \text{g} \cdot \text{mole}$$

soit pour une tonne de poudre calcinée technique.

$$U_R = 8,49 \times \frac{236,66}{35} \times 4,18 \times 10^3 = 239961,06 \text{ kJ} / T_{\text{scf}}$$

Au total, nous avons pour l'entrée :

$$U_E^t = 1402841,8 + 583650 + 2788648 + 239961,06$$
$$\Rightarrow U_E^t = 5015100,80 \text{ kJ} / T_{\text{scf}}$$

II-6-b-2 Sorties

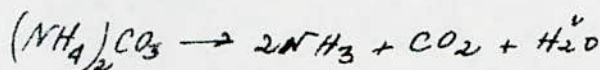
+ du liquide de DDS vers RM. à la température de  $x^{\circ}$ .

$$U_{\text{liq}} = 7070,69 \times 4,022 \times X = 28439,68X \text{ kJ}/T_{\text{scf}}$$

+ des gaz pour EDS à  $T = 81^{\circ}$

$$U_{\text{gaz}} = 1572765,5 \text{ kJ}/T_{\text{scf}}$$

+ de chaleur (pertes), consommées par les réactions chimiques endothermiques.



$$U'_R = 38,74 \text{ kcal/g. mole.}$$

soit pour une tonne de roche calcinée technique.

$$U_R = 38,74 \times \frac{324,55}{96} \times 4,18 \times 10^3$$

$$\Rightarrow U_R = 547452,30 \text{ kJ}/T_{\text{scf}}$$

+ de chaleur (pertes) par rayonnement.

elles sont estimées à 3% de la chaleur fournie par les débits

soit,

$$U = \frac{5015100,80 \times 3}{100} = 150453 \text{ kJ}/T_{\text{scf}}$$

Globalement, la quantité de chaleur consommée se chiffre à

$$U_P^t = 24438,95X + 1572765,5 + 547452,3 + 150453$$

$$\Rightarrow U_P^t = 24438,95X + 2270670,80$$

Ensuite en égalisant les quantités de chaleur entrées et sorties, nous tirons la valeur de la température  $x$  du liquide allant à RM.

$$U_p^t - U_E^t \Leftrightarrow 24438,95X + 2270670,80 = 5015100,80$$

$$\Rightarrow X = \frac{5015100,80 - 2270670,80}{24438,95}$$

$$\Rightarrow X = 96,5\text{ c}$$

Ainsi la quantité de chaleur fournie au R17 par le liquide de RDS se monte à :

$$U_{\text{liq}} = 28439,68 \times 96,5 = 2744429,1 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

II-6-c Bilan thermique pour R17.

II-6-c.1 Entrées

+ du liquide venant du RDS à  $T = 96,5\text{ c}$

$$U_{\text{liq}} = 2744429,1 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

+ du lait de chaux à la température de  $90\text{ c}$ .

$$U_{\text{Ca(OH)}_2} = 822,20 \times 1,21 \times 90 = 89537,58 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

$$U_{\text{imprévisé}} = 109,8 \times 0,84 \times 90 = 8300,88 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

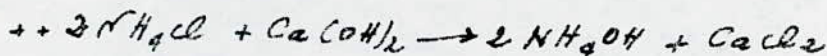
$$U_{\text{H}_2\text{O}} = 1944,75 \times 4,18 \times 90 = 731614,95 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

soit au total,

$$U_{\text{lait de chaux}} = 89537,58 + 8300,88 + 731614,95$$

$$\Rightarrow U_{\text{lait de chaux}} = 829453,41 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

+ de la chaleur fournie par l'exothermicité des réactions :

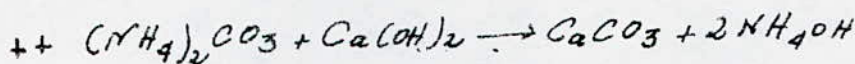


$$U'_R = 2,87 \text{ kcal/g.mole}$$

soit, pour une tonne de poudre calcinée technique.

$$U_R = 2,87 \times \frac{1002,20}{110,90} \times 4,18 \times 10^3$$

$$\Rightarrow U_R = 108412,91 \text{ kJ} / T_{sc_t}$$



$$U'_R = 2,34 \text{ kcal} / \text{g.mole}$$

soit, pour une tonne de poudre calcinée technique

$$U_R = 2,34 \times \frac{17,69}{100} \times 4,18 \times 10^3$$

$$\Rightarrow U_R = 1723,45 \text{ kJ} / T_{sc_t}$$

Au total, les réactions chimiques auront fourni au système

$$U_R^t = 108412,91 + 1723,45 = 110136,36 \text{ kJ} / T_{sc_t}$$

Globalement, le système aura reçu la quantité de chaleur suivante.

$$U_E^t = 2744429,10 + 829453,41 + 110136,36$$

$$\Rightarrow U_E^t = 3684018,80 \text{ kJ} / T_{sc_t}$$

### V-6-c-2. Sorties

+ du liquide allant du RM au DS à la température  $X^\circ C$ .

Ce liquide contient du  $Ca(OH)_2$  qui n'a pas réagi, du

$CaCO_3$  avec des impuretés, du  $NH_4OH$  et de l'eau.

++ avec le lait de chaux, portant :

$$U_{\text{lait de chaux}} = 140,42 \times 1,21 \times X = 169,9 X \text{ kJ} / T_{sc_t}$$

++ avec le  $\text{CaCO}_3$  impur

$$U_{\text{CaCO}_3} = (90,32 + 34,80) \times 0,84 \cdot X = 105X \text{ kJ}/T_{\text{sc}_t}$$

++ avec les constituants restants du liquide

$$U_{\text{liq}} = 9681,96 \times 3,81 \cdot X = 36888,27X \text{ kJ}/T_{\text{sc}_t}$$

soit au total,

$$U_t = 36888,27X + 169,9X + 105X$$

$$\Rightarrow U_t = 37208,17X \text{ kJ}/T_{\text{sc}_t}$$

+ de chaleur (Pertes) par rayonnement.

Elles sont estimées à 3% de la chaleur fournie par les entrées, soit :

$$U_r = \frac{3684018,8 \times 3}{100} = 110520,56 \text{ kJ}/T_{\text{sc}_t}$$

Globalement, les dépenses en chaleur se chiffrent à :

$$U_p^t = 37208,17X + 110520,56 \text{ kJ}/T_{\text{sc}_t}$$

puis en égalisant les quantités de chaleur entrées et

sorties du R17, nous déterminons la température X

du liquide portant du R17 pour aller au DS, soit :

$$U_E^t = U_p^t \Leftrightarrow 3684018,8 = 37208,17X + 110520,56$$

$$\Rightarrow X = \frac{3684018,8 - 110520,56}{37208,17}$$

$$\Rightarrow X = 96^\circ\text{C}$$

### II-6-d Bilan thermique du DS.

#### II-6-d-1 Entrées

+ du liquide venant de R.M

$$U_{liq} = 37208,17 \times 96 = 3571984,5 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

+ des vapeurs d'eau (gaz recteur)

$$U_{H_2O} = 1886 \times 2716 = 5122376 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

+ des inertes avec le gaz recteur à  $T = 150^\circ\text{C}$  sous 2 atm.

$$U = 4,32 \times 1,005 \times 150 = 651,24 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

Globalement, la chaleur fournie est égale à :

$$U_E^t = 3571984,5 + 5122376 + 651,24$$

$$\Rightarrow U_E^t = 8695011,5 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

#### II-6-d-2 Sorties

+ du liquide allant du DS vers le dét.I, à  $T = X^\circ\text{C}$ , comme déjà dit, ce liquide contient du  $\text{Ca(OH)}_2$ , du  $\text{CaCO}_3$  et autres

++ avec  $\text{Ca(OH)}_2$

$$U_{\text{Ca(OH)}_2} = 140,42 \times 1,21 \times X = 169,9X \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

++ avec  $\text{CaCO}_3$  et les autres impuretés

$$U_{\text{CaCO}_3 + \text{impuretés}} = 125,02 \times 0,84 \times X = 105X \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

++ avec les autres constituants du liquide

$$U_{liq} = 10129,048 \times 6,2 \times X = 62769,10 \text{ kJ}/T_{sc,t}$$

Globalement, les entrées de chaleur se chiffrent à :

$$U_E^t = 62769,10X + 169,9X + 105X = 63044X \frac{\text{kJ}}{T_{sc,t}}$$



+ de chaleur (Pertes) par les réactions chimiques.



$$U'_R = 8,49 \text{ kcal / g.mole}$$

soit par tonne de poudre calcinée technique.

$$U_R = \frac{421,64}{17} \times 8,49 \times 4,18 \times 10^3$$

$$\Rightarrow U_R = 880190,86 \text{ kJ / T}_{sc,t}$$

+ de chaleur (Pertes) par rayonnement

Elles sont estimées dans la pratique à 3% de la chaleur

fournie au système, soit :

$$U = \frac{8695011,5 \times 3}{100} = 260850,34 \text{ kJ / T}_{sc,t}$$

Globalement, les pertes de chaleur se montent à :

$$U_P^t = 63044X + 880190,86 + 260850,34$$

$$\Rightarrow U_P^t = 63044X + 1141041,2 \text{ kJ / T}_{sc,t}$$

et en égalisant les quantités de chaleur entrées et sorties du système, nous obtenons la valeur de la température du liquide allant du DS au dét I, soit

$$U_F^t = U_P^t \Leftrightarrow 8695011,5 = 63044X + 1141041,2$$

$$\Rightarrow X = \frac{8695011,5 - 1141041,2}{63044}$$

$$\Rightarrow X \approx 120^\circ$$

### V-6-a Bilan thermique pour le dét I

#### . II-6-a-1 Entrées

+ du liquide venant du DS à  $T = 120^\circ\text{C}$

$$U = 63044 \times 120 = 7552671,2 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

#### II-6-a-2 Sorties

+ du liquide allant du dét I au dét II à  $T = X^\circ\text{C}$

$$U = 10261,49 \times 5,9 \times X = 60542,79 X \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

+ des vapeurs d'eau du dét I au RDS à la température donnée de  $105^\circ\text{C}$  sous une atmosphère.

$$U = 128 \times 2679 = 342912 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

+ de la chaleur (perdue) sous l'effet du rayonnement.

Elle est estimée à 3% du débit de chaleur soit,

$$U = \frac{7552671,2 \times 3}{100} = 226580,13 \text{ kJ}/T_{sc_t}$$

Globalement, les dépenses en chaleur se chiffrent à :

$$U_p^t = 60542,79 X + 342912 + 226580,13$$

$$\Rightarrow U_p^t = 60542,79 X + 569492,13$$

Enfin, en égalisant les quantités de chaleur entrées et sorties, nous obtenons la température  $X$  du liquide allant de dét I vers dét II, soit

$$U_E^t = U_p^t \Rightarrow 7552671,2 = 60542,79 X + 569492,13$$

$$\Rightarrow X = \frac{7552671,2 - 569492,13}{60542,79}$$

$$\Rightarrow X = 114^\circ\text{C}$$

• Sécurité de travail

Normalement, en marche courante, il n'y a aucun danger dans une usine de poudre calcinée. La seule possibilité de déclenchement d'incendie réside au niveau de l'atelier de distillation, lors des réparations par poudre. Cela a lieu quand l'appareil à réviser n'est pas entièrement vide de l'ammoniac qu'il contient, par lavage pontonné à l'eau et ouverture des fenêtres prévues à cet effet au sein des différents appareils.

En outre, le parterre de l'usine doit être protégé par vernissage, des éventuelles attaques du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), de même pour les constructions en acier qui doivent être préservées de l'action corrosive de l'ammoniac. D'autre part, afin d'éviter les risques d'électrocution, la lumière doit être fournie par une source de basse tension. Par ailleurs, toutes les parties tournantes (engrenages) doivent être recouvertes, par des dispositifs spéciaux, convenants à chacun des cas qui se présentent.

Enfin, les ouvriers doivent être équipés d'un masque spécial contre les infiltrations d'ammoniac, et ceux qui sont destinés au nettoyage des appareils doivent porter des combinaisons complètes faites en résines et utiliser dans leurs escalades des échelles en bois, en outre des bouteilles d'oxygène doivent être disponibles à tout moment et en tout endroit.

# CONCLUSION GENERALE

Le carbonate de sodium est un corps minéral d'une importance capitale, dans le sens où, l'existence même, d'un très grand nombre d'industries en dépend.

Dans notre étude, nous avons évoqué les procédés qui permettent sa préparation en les répartissant sur une échelle à trois degrés. Au premier cran, nous avons cité les diverses méthodes classées secondaires ou occasionnelles, au second point nous avons décrit partiellement le procédé Leblanc, enfin en troisième, nous avons examiné de près le procédé Solvay à l'ammoniac qui détient l'exclusivité quant à la production actuelle de poudre calcinée. Nous avons ensuite, montré, que c'est précisément ce procédé qu'il faut choisir, en cas de l'implantation d'une usine de poudre calcinée en ALGERIE.

Dans le monde, les installations produisant le carbonate de sodium et basées sur le procédé Solvay, ne diffèrent, principalement, entre elles, que par l'appareillage mis en jeu. En fait dans chacune d'entre elles, nous retrouvons les huit phases suivantes.

- Préparation et purification d'une saumure saline.
- Absorption d'ammoniac et de gaz carbonique.
- Carbonatation et obtention d'une suspension de bicarbonate de sodium.
- Filtration et obtention du bicarbonate de sodium.
- Calcination du bicarbonate de sodium et obtention du carbonate neutre.

- Calcination du calcaire

- Compression des gaz

- Distillation du filtrat pour la régénération de l'ammoniac.

L'analyse de ces étapes, met particulièrement en relief, le rôle que joue le génie chimique dans une telle industrie. En effet, nous retrouvons dans la mise en œuvre du procédé Solvay, la quasi-totalité des opérations unitaires du génie chimique (absorption, distillation, filtration, réacteurs, fours). D'autre part, dans le but de faciliter la compréhension du procédé Solvay, chacun de ses stades a été développé séparément des autres, puis mis en relation directe avec celui qui lui fait suite.

Dans le développement, une étude approfondie des phénomènes chimiques ou physiques qui ont lieu, a été faite d'abord à part, puis replacée dans le contexte de l'appareillage où elle se déroule.

Sans oublier pour autant, que le génie chimique est une science évolutive et que notre formation nous incite à suivre les progrès techniques, nous avons, en nous appuyant sur une recherche bibliographique appropriée, proposer, au fur et à mesure de l'avancement du texte, certaines améliorations à apporter à l'installation, par l'adjonction ou le remplacement de certains appareils nouveaux ou encore la mise en applications de méthodes chimiques nouvelles.

Enfin, afin d'enrichir notre travail, nous avons procédé à des calculs regroupants des bilans thermiques et de matières. En fait nos considérations

ont porté sur une usine produisant 400.000 T/an de carbonate de potassium, en extrapolant les données d'une installation en préparant 300.000 T.

Pour terminer, nous devons dire que puisque le temps imparti à ce travail n'a pas été suffisant pour faire une étude systématique de la possibilité d'utiliser les appareils nouveaux proposés, nous souhaitons alors vivement que ce projet puisse être repris et complété par un tel essai.

nom du composé	formule	masse molaire
ammoniac	$NH_3$	17
bicarbonate d'ammonium	$NH_4HCO_3$	78
bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	84
carbonate d'ammonium	$(NH_4)_2CO_3$	96
carbonate de calcium	$CaCO_3$	100
carbonate de sodium	$Na_2CO_3$	106
chlorure d'ammonium	$NH_4Cl$	53,45
chlorure de calcium	$CaCl_2$	110,90
chlorure de sodium	$NaCl$	58,45
eau liquide	$H_2O$	18
eau vapeur	$H_2O^v$	18
gaz carbonique	$CO_2$	44
hydroxyde d'ammonium ou ammoniaque	$NH_4OH$	35
hydroxyde de calcium	$Ca(OH)_2$	74
oxyde de calcium	$CaO$	56
Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	142

## Bibliographie.

① I. BELCHEV; B. GOTCHEV; D. IVANOV.

technologie de la poudre calcinée  
éditions techniques (sofia-1973).

② K. WINNAKER; L. KÜCHLER

technologie minérale - T II. 1<sup>ère</sup> partie  
éditions EYROLLES (1962).

③ P. BAUD

Traté de chimie industrielle - T I. grande industrie chimique  
éditions MASSON (1952)

④ V. ALEXÉEV

Analyse qualitative  
éditions MIR (1975)

⑤ V. KIRÉEV

Cours de chimie physique  
éditions MIR (1971)

⑥ P. MAITTE

Eléments de chimie générale - T I. la réaction chimique  
ARMAND COLLECTION (1968).

⑧ J. DARRINE

Collection de préences physiques - chimie descriptive  
éditions J. BAILLIÈRE (1979)

⑦ M. LAFFITTE

Cours de chimie minérale  
DUNOD UNIVERSITE' (1981)

⑨ G. DEVORÉ

Cours de chimie - thermodynamique et cinétique chimique  
éditions VUIBERT (1976)

⑩ B. NEKRASSOV

chimie minérale  
éditions MIR (1969)



- 11) B. PAVLOV; A. TERENTIEV  
chimie organique - Partie carbonates  
éditions MIR (1977).
- 12) R. OUAHES; B. DEVALLEZ  
chimie générale  
éditions SNEO (1974).
- 13) E. DOMOULIN  
chimie minérale industrielle II  
ENPA. G. CHIMIQUE (1979).
- 14) J. GROCHOWSKI  
distillation et rectification  
ENPA. G. CHIMIQUE (1980).
- 15) J. DRILLAT; E. BORDIER  
la réaction chimique  
Librairie ARMAND COLIN.
- 16) H. DEMANGE; G. GERMAIN  
application de la thermodynamique. livres I et II  
éditions MASSON et C<sup>ie</sup> (1973).
- 17) KASATKIN  
génie chimique - appareillage  
éditions MIR. techniques (Moscou - 1960).
- 18) V. GOTCHEV et coll.  
calculs en chimie minérale industrielle  
éditions techniques (Sofia 1970).
- 19) P. PASCAL  
nouveau traité de chimie minérale - T I  
éditions MASSON et C<sup>ie</sup> (1961).
- 20) P. CARRE  
traité de chimie minérale industrielle (1960).
- 21) I. PETEU; N. DIMITRIU  
manufacture of Soda  
publishing house, BUCHAREST (1967)

- 22) H. GARNIER; J. P. COUDERC  
 Informations chimie n° 198; p 95-99. Jan. Fev 1980
- 23) Informations chimie n° 202, Spécial Juin 1980.
- 24) J. LAMINARD; H. PARISELLE  
 Cours de chimie  
 éditions MASSON (1933).
- 25) B. MATEI; U. PASCO  
 Pollution et protection de l'atmosphère  
 éditions EROLLES et techniques (1974)
- 26) Techniques de l'ingénieur  
 n° J. 2
- 27) Collection de l'enseignement technique.  
 thermodynamique - fascicule 2  
 Office des publications universitaires  
 éditions n° 336. Jan 1979.
- 28) H. COPAUX; H. PERPEROT  
 chimie minérale industrielle  
 éditions A. COLIN (1937).
- 29) Informations industrielles dans le monde  
 documentation de l'ONU (1981).
- 30) MIKOULIN  
 DISTILLATION dans l'industrie de la poudre calcinée.  
 éditions techniques
- 31) Informations industrielles dans le domaine des produits podifines.  
 documentation SNIC (1969.75-81).
- 32) Chemical abstracts, V92, n° 4, p 170, article n° 25112a.

