

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

2er

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES



Sujet :

Etude théorique d'une
installation pour la fabrication
de l'acide sulfurique.

Proposé par :

Etudie par :

zobreTENOV

CHENAF.S

Promotion :

Etude théorique d'une
installation pour la fabrication
de l'acide sulfurique.

zobreTENOV

CHENAF. S

Juin - 81.

Membre du Jury.

Présidente :

M^{lle} K. Alia

Chef du département de G. chimique

Examineurs

M^{lle} A. Benmaili

Maître assistant à l'ENPA.

M^r D. Lyakov

Maître assistant à l'ENPA.

M^r Z. Obretenov

Professeur à l'ENPA.

AVANT-PROPOS

Ce modeste travail a été réalisé dans le cadre du projet de fin d'études, en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique de l'école nationale polytechnique d'Alger.

Ce travail a été proposé et dirigé par Monsieur Obretenov à qui je tiens à exprimer ma vive reconnaissance pour tous les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de son élaboration.

Je tiens aussi à remercier la présidente, ainsi que les examinateurs de mon jury pour l'amabilité avec laquelle ils ont bien voulu le constituer.

Enfin, je dédie ce travail :

- A mon mari Mahmoud pour son soutien permanent
- A ma mère, à Mama, à mon beau-père.
- A mes sœurs (Soumaya, Ouarda, Houria, Amina, Nakila - Fadila - Yasmína.
- A mes frères Eoufik, Rachid, Noureddine, Yacine, Mustapha, Mohamed, Kamel.
- A mon amie Aida

En témoignage de ma profonde affection.

TABLE DE MATIÈRES

	Introduction	1
Chapitre I	Propriétés physico-chimique de l'acide sulfurique	4
Chapitre II	Procédés de fabrication de l'acide sulfurique	9
	II.1 Obtention de SO_2	
	II.2 Divers procédés	10
	II.3 Aspect technique du procédé de contact	16
	II.4 Description d'une installation pour la fabrication de l'acide sulfurique	19
Chapitre III	Refroidisseurs d'acide sulfurique et corrosion des bacs de stockage.	28
Chapitre IV	Calculs	36
	IV.1 Bilans de matière et thermique d'un four à couches fluidisées	39
	IV.2 Calculs numériques	46
	IV.3 Etude de la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3	56
	IV.4 Eléments économiques sur l'acide sulfurique en 1969 (monde).	59
Chapitre V	Pollution et protection de l'atmosphère	62
	V.1 Effet de SO_2 sur l'être humain	63
	V.2 Effet de SO_2 sur les plantes	64
	V.3 Protection de l'atmosphère du SO_2 .	65
	Conclusion générale.	69

INTRODUCTION

L'histoire rapporte que c'est un alchimiste persan qui a découvert au X^e siècle l'acide sulfurique, et ce n'est qu'en 1776 à Birmingham qu'apparut une première version de la technique des Chambres de plomb, qui fut perfectionnée ultérieurement par l'utilisation des tours de Guy Lussac et de Glover, constituant les principaux éléments du procédé nitrosé. Ainsi, jusqu'à la deuxième moitié du XIX^e siècle, la fabrication de l'acide sulfurique concentré, pur et de l'oléum, ne se faisait que suivant le procédé de Nordhagen, consistant en la distillation du sulfate ferrique, porté à l'incandescence dans des matras en argile, et en la condensation, ou la dissolution, dans l'acide sulfurique, des vapeurs obtenues.

On a dû attendre 1831, pour que, Peregrine Phillips, ingénieur anglais, remarque que le gaz sulfureux pourrait être oxydé directement par l'oxygène de l'air; au cours d'un passage à haute température, sur du platine finement répandu.

Le mérite de la connaissance des conditions physico-chimiques, d'un système de contact, revient à R. Knietsch. En effet, il réussit à transformer en oléum et en acide sulfurique des gaz de grillage avec un rendement de 97%.

La fabrication de l'acide sulfurique, est devenue l'un des principaux

indices de l'activité industrielle d'un pays. C'est une industrie, assurée d'un long et constant développement, vu son important impact sur les autres industries, notamment, celle des engrais, qui est de loin la plus grosse consommatrice d'acide sulfurique (soit 45,4% de la production mondiale ①). Celui-ci servant à l'attaque sulfurique ou sulfonitrique des phosphates. Comme, cité plus haut, un grand nombre d'autres industries en font usage, parmi celles-ci nous avons : d'industrie pétrolière qui utilise 9,9% de cet acide, pour la production des catalyseurs, des essences spéciales, de lubrifiants, d'hydrocarbures sulfurés et d'autres. La métallurgie, pour le décapage des métaux, consomme 4,4% de l'acide sulfurique produit dans le monde tandis que la fabrication de dérivés fluorés, de rayonne et de cellulose, consomme chacune 3,3% de la production totale d'acide. Les explosifs représentent 2,9% de la consommation d'acide. Enfin, les utilisations chimiques les plus variées font appel à l'acide restant soit 18,6%. Les pourcentages étant relatifs à la production mondiale de l'acide sulfurique de 1969 qui était alors de 90.000.000 tonnes.

Vu ces diverses utilisations, de très nombreuses réalisations ont vu le jour dans le monde entier. Elles ne diffèrent entre elles que du point de vue technologique. Certaines solutions ont été portées aux problèmes thermiques, d'évacuation et de récupération, de calories (utilisation de chaudières, de refroidisseurs) et à ceux de corrosion, notamment des bacs de stockage.

Les derniers développements, dans la fabrication de l'acide sulfurique, ont eu pour but de réduire les investissements, et surtout d'augmenter le rendement, essentiellement pour réduire la pollution de l'atmosphère par des gaz sulfurés.

I. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ⁽¹⁰⁾ de l'acide sulfurique.

1. Propriétés physiques:

- Densité: P plusieurs tables ont été établies concernant toujours les acides purs, vu que les impuretés modifient notablement la densité. (Réf annexes)

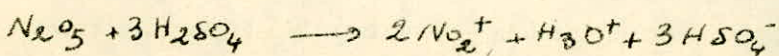
- En procédant à une distillation d'une solution d'acide sulfurique, le liquide est amené à une composition, pour laquelle, le point d'ébullition est le plus élevé, ce qui indique l'existence d'un azeotrope à 98,3% d'acide sulfurique à 317°C sous 750 mm de mercure. C'est le titre maximum, qui peut être atteint, en concentrant l'acide dilué par distillation fractionnée.

- Concernant la congélation, l'allure générale de la courbe est représentée par la figure numéro un (1). Il s'agit de celle adoptée par les fabricants d'acide et d'oléums. Elle permet de donner des renseignements pratiques sur l'état physique de la solution d'acide à différentes concentrations, en fonction de la température.

Notons, que la présence d'acide nitrique, ou d'oxydes d'azote, dans l'acide sulfurique, abaisse considérablement le point de congélation. L'explication de ce comportement est proposée par Ingold, Hugues, à partir des mesures cryoscopiques, par les réactions:

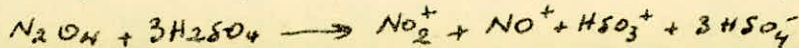
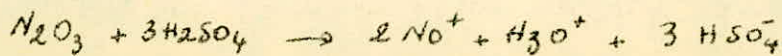


soit la création de quatre (4) ions.

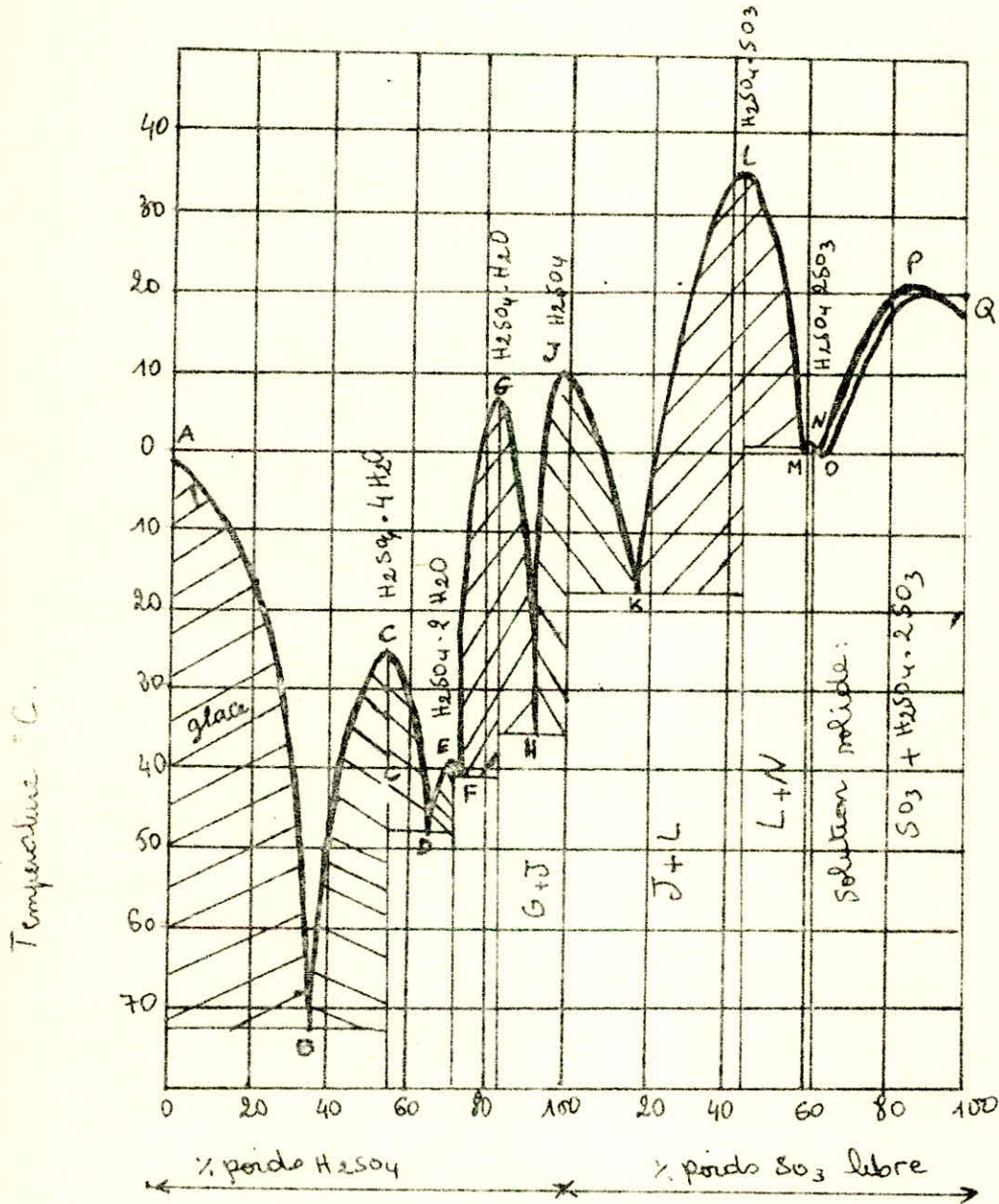


soit la création de six (6) ions.

e même pour les réactions

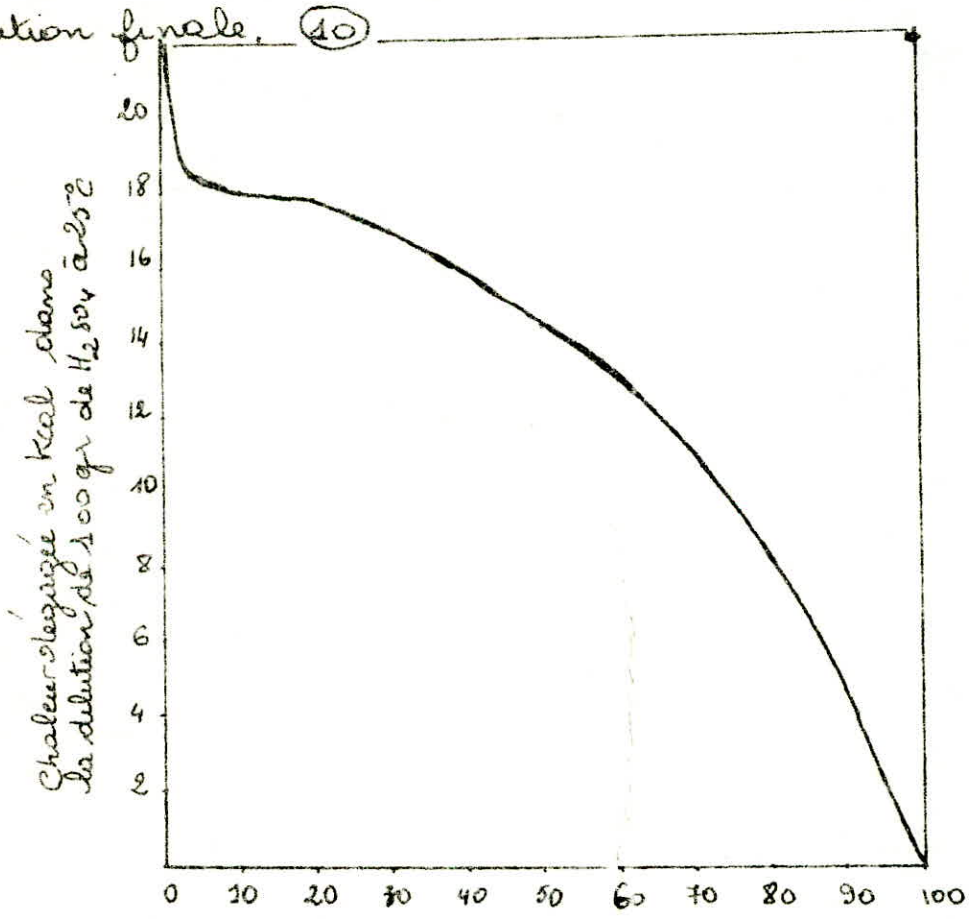


Courbes de Congélation fig (1)



aleur de dilution: L'acide sulfurique possède une propriété remarquable, consistant en sa dilution en toute proportion dans l'eau. Il en résulte fort dégagement de chaleur, et une contraction de volume total.

• les conditions standard, les résultats admis sont représentés par la courbe ci-dessous, portant en ordonnées la chaleur dégagée en kilocalories dans la dilution de cent grammes d'acide sulfurique à 25°C en solution, le poids en pourcent de l'acide sulfurique dans la solution finale. (10)



poids en % de H₂SO₄ dans la solution finale

Viscosité: Plusieurs expériences ont été faites sur la viscosité des solutions d'acide. En industrie, on adopte souvent les valeurs du tableau suivant, où η est en centipoise.

H ₂ SO ₄ %	t = 0°C	t = 25°C	50°C	75°C
0,00	1,80	0,94	0,562	0,40
5,00	1,90	0,98	0,60	0,43
9,39	1,97	1,05	0,64	0,46
13,42	2,05	1,05	0,67	0,48
17,42	2,14	1,20	0,71	0,51
20,34	2,27	1,25	0,76	0,54
24,10	2,50	1,35	0,83	0,58
29,80	2,75	1,55	0,94	0,65
39,70	3,40	1,90	1,25	0,85
51,20	4,50	2,48	1,63	1,18
62,50	7,50	3,90	2,40	1,70
70,90	13,20	5,90	3,30	2,20
78,20	25,00	9,10	4,50	2,70
81,40	27,80	10,8	5,00	2,90
83,50	28,70	11,2	5,20	3,03
87,50	30,00	10,8	5,20	3,04
90,30	25,50	10,0	5,05	3,03
94,75	24,20	9,6	5,00	3,00
98,30	28,75	11,6	5,55	3,20
99,60		13,2	6,00	4,30

2 Propriétés chimiques

Stabilité: l'acide sulfurique à l'état vapeur est dissocié en anhydride sulfurique et en eau, suivant la réaction: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

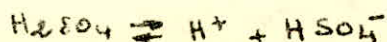
Expérimentalement, cette dissociation atteint 50% à 623° K. A une température plus élevée, l'anhydride sulfurique se décompose en:



et l'équilibre est accéléré par les mêmes catalyseurs que pour la réaction inverse. (voir procédé de contact).

Propriétés acides: l'acide sulfurique est un acide fort, même à faibles concentrations:

Première dissociation complète:



deuxième dissociation plus faible : $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

- Agent sulfonant : l'acide et l'oléum plus l'acide sont des agents de sulfonation très puissants, en général, sur les aromatiques (substitution électrophile du groupement HSO_3^+).

- La propriété oxydante de l'acide sulfurique est l'effet du groupement (SO_3), l'acide est considéré comme un hydrate du trioxyde de soufre.

- L'acide sulfurique est un déshydratant très énergique, à réactions exothermiques (désiccation des gaz).

Remarque : Pour éviter les projections, l'acide doit toujours être versé dans l'eau, car plus dense, il se rassemble au fond du récipient, et le dégagement de chaleur se fait d'une façon plus uniforme au sein du liquide.

II PROCÉDES de FABRICATION de l'acide sulfurique

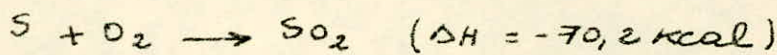
1 Obtention du gaz sulfureux.

point de départ de tout procédé de fabrication de l'acide sulfurique, l'obtention de l'anhydride sulfureux. Celle-ci se réalise de quatre (4) manières différentes

- a. Combustion du soufre.
- b. Grillage de la pyrite FeS_2 .
- c. Grillage des différents sulfures naturels (Zn, Pb, Cu, \dots)
- d. Décomposition du sulfate de calcium.

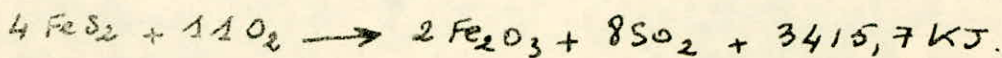
Combustion du soufre :

Le soufre élémentaire est la matière première la plus simple pour la fabrication de l'acide sulfurique. Il est utilisé partout où son prix le permet. Il présente l'avantage d'être facilement purifié. La réaction d'obtention du gaz sulfureux est :



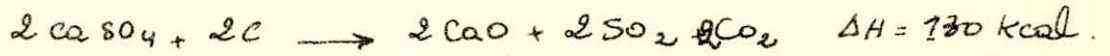
Grillage de minerais sulfurés :

Parmi les minerais sulfurés nous distinguons la pyrite, la blende, le stibine de cuivre et autres; mais nous nous intéresserons plutôt à la pyrite car sa teneur théorique en soufre est de 53,4% (9), alors que les autres minerais ne contiennent en général que 42 à 47% de soufre. Leur grillage s'effectue dans divers fours, avec un courant d'air chaud dont la température varie entre 500°C et 1000°C, à la pression atmosphérique. La réaction peut être représentée par :



Décomposition des sulfates :

Étens les cas des sulfates de calcium. Le dernier est dissocié par voie thermique, aux environs de 1400°C, en atmosphère neutre, avec un mélange d'argile, de silice, de carbone et d'autres additifs. La formule globale de dissociation est :



L'argile et le sable ont pour but de former avec la chaux un clinker de ciment de meilleure qualité, et en plus, d'abaisser les températures de frittage⁽⁹⁾

Après l'obtention du gaz sulfureux par différentes méthodes et surtout par grillage, nous procédons à son épuration de la poussière et des corps étrangers, pour éviter d'obstruer l'appareillage et d'encrasser l'acide.

2.2 Divers procédés de fabrication de l'acide sulfurique.

La fabrication de l'acide sulfurique se fait par l'un des procédés suivants

2.2.1 Procédé nitrogé dit « des chambres de plomb ».

2.2.2 Procédé de contact

2.2.3 Procédés ...

2.2.4 Procédé double contact et double absorption.

Notre étude est centrée sur le procédé de contact vu son expansion dans le monde entier. Ainsi nous nous limiterons à citer les points essentiels des autres procédés.

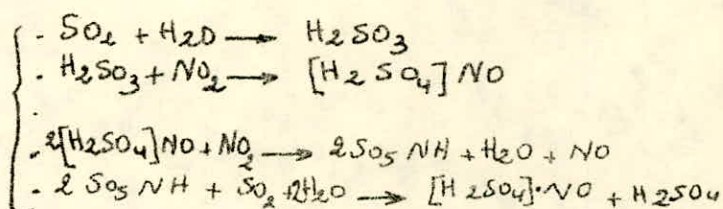
2.2.1 - Le procédé des chambres de plomb est connu depuis plus de deux siècles. Depuis il a subi plusieurs perfectionnements visant à augmenter la capacité des installations. Parmi celles-ci la modification des chambres, l'adjonction de tours à remplissage, et d'appareils d'épuration des gaz. Au point de vue réactionnel, de multiples théories ont été émises sur la

formation des composés intermédiaires, lors de la catalyse par les dérivés oxygénés de l'azote. Le schéma réactionnel retenu est celui de Bert; il paraît être proche des phénomènes techniques et permet de conclure à toutes les conditions importantes du procédé.

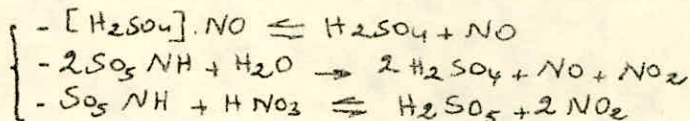
* En phase gazeuse :



* A l'interface gaz-liquide

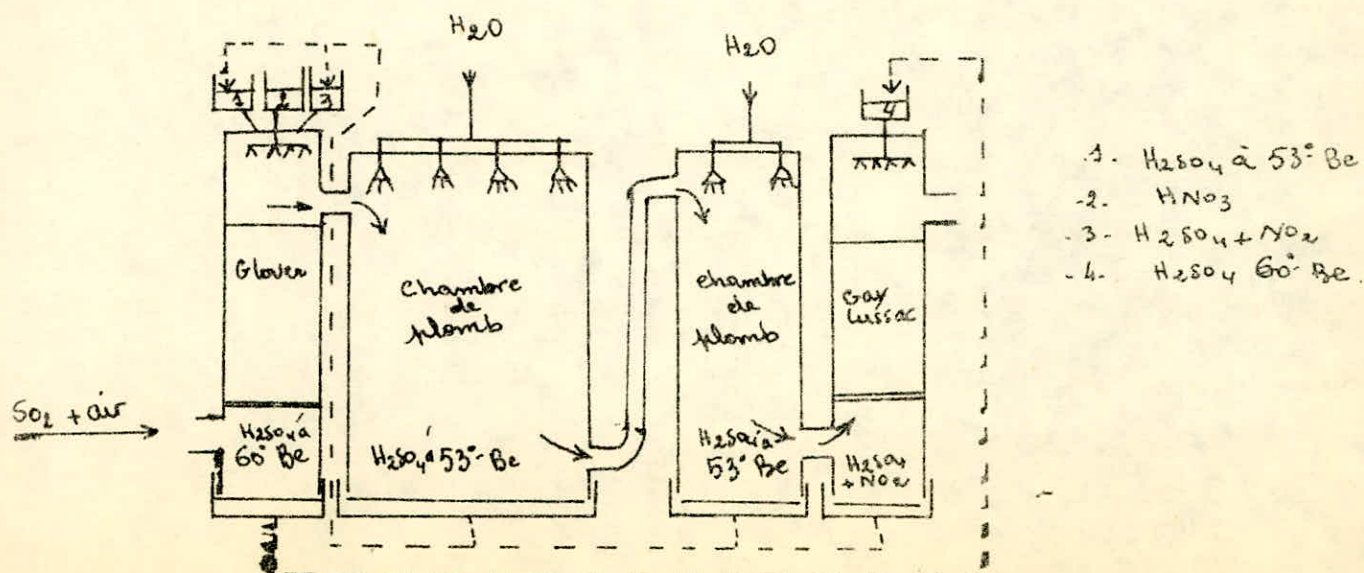


* En phase homogène



des produits intermédiaires de la catalyse, dans ce schéma, sont : l'acide nitronulfurique (sulfate de nitronyle et d'hydrogène) $\text{SO}_5 \text{NH}$, et l'acide nitre $(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \text{NO}$.

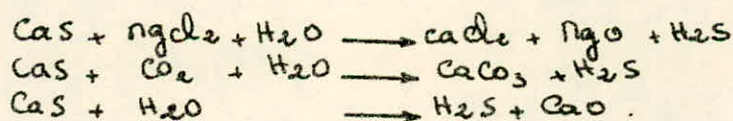
Nous présentons le schéma simplifié d'une installation travaillant par ce procédé. (13)



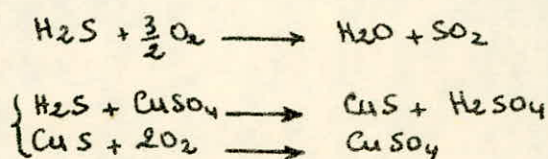
Le mélange gazeux, formé de dioxyde de soufre et d'air, provenant du four à pyrite est envoyé au bas du Glover, tour garnie, où coule l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses. Le gaz sortant du Glover est envoyé dans les chambres de plomb, et les vapeurs nitreuses provenant de ces chambres sont reçues au bas du Gay Lussac, tour garnie, où coule l'acide sulfurique, et le mélange (H_2SO_4 + vapeurs nitreuses) recueilli au bas du Gay-Lussac est envoyé en haut du Glover.

2.2.2. Procédés occasionnels:⁽¹⁰⁾ Dans certains pays, les conditions économiques, particulières ont conduit à exploiter d'autres procédés qui reposent soit sur des résidus de certaines industries (sulfure de calcium), soit sur des minerais tels que l'alunite ou les alcalins terreux. (gypse, Kiesérite).

Ainsi par l'utilisation du sulfure de calcium, on favorise la formation de l'hydrogène sulfuré par l'une des réactions:



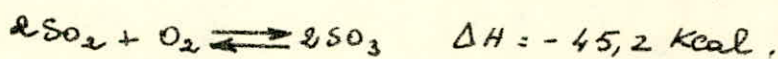
et à partir de l'hydrogène sulfuré, on obtient l'anhydride sulfurique selon les réactions:



Avec les alunites, l'anhydride sulfurique est libéré par la décomposition, de certaines alunites, à hautes températures. Le résidu est un mélange de sulfate alcalin et d'alumine.

2.2.3 Procédé de Contact.

C'est un procédé qui utilise l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux, par l'oxygène de l'air. L'anhydride produit est ensuite absorbé dans une solution concentrée d'acide sulfurique. La réaction d'oxydation est :



Cette réaction étant très exothermique, on est amené à chercher une température assez basse pour laquelle la proportion d'anhydride sulfurique formé soit importante, cependant la vitesse de réaction devient pratiquement nulle; il est alors indispensables d'utiliser des catalyseurs.

a). Les catalyseurs: Plusieurs catalyseurs ont été proposés, mais les plus intéressants sont ceux qui, pour un temps de contact nécessairement limité, permettent d'opérer à basse températures, et de donner un bon rendement final. C'est avant de les citer, nous donnerons quelques notions sur la catalyse de contact. (17) (18) (19)

Les catalyseurs sont des substances qui par leur seule présence, et sans prendre part aux réactions, les accélèrent. Ils sont caractérisés par leur activité et leur sélectivité.

Leur mode d'action, ou processus de catalyse, se fait en plusieurs phases.

Dans la catalyse de contact, tel est notre cas, ce processus comprend :

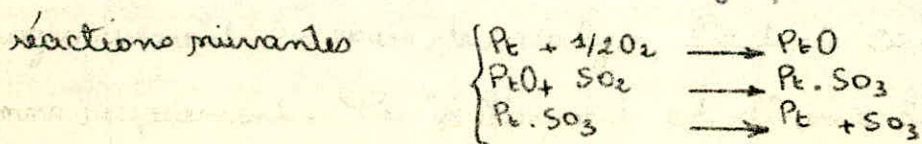
- la diffusion des corps réagissant, gazeux, vers les granules du catalyseur, puis à l'intérieur de la masse poreuse du catalyseur. Ce dernier est incorporé à un support, matériau inerte dont le rôle est de donner au catalyseur une bonne résistance mécanique, tout en augmentant son degré de division.

Cette diffusion est due aux différences locales de concentrations.

- Adsorption, de l'anhydride sulfurique, par le catalyseur de même que l'oxygène.
- Formation d'un complexe actif.
- Désorption du produit obtenu.
- Diffusion des produits loin de la surface du catalyseur.

Ainsi la première et dernière étapes, consistent en des transferts de matières au sein de la phase, tandis que les étapes intermédiaires, concernent des phénomènes de surface. Généralement, la surface du catalyseur solide se modifie progressivement, en cours de catalyse, l'activité catalytique diminue plus ou moins rapidement. Ce "vieillessement" est dû soit à une modification physique de la surface, soit au colmatage des centres actifs répartis sur la couche limite du solide. Ces centres actifs seraient encore plus "encrassés" sous l'action des poisons de catalyseur. C'est ainsi, que l'action de l'humidité et de l'anhydride arsénieux (As_2O_3) est néfaste dans la synthèse de l'anhydride sulfurique; d'où la nécessité des différents appareils d'épuration des gaz de grillage.

Parmi les catalyseurs utilisés pour l'obtention de l'anhydride sulfurique, le platine a été le premier à être utilisé. Il est préparé sous diverses formes: amiante platinée, platine massif, éponge de platine, ou finement répartie sur des supports tels que gel de silice ou sulfate de magnésium. On obtient les



mais l'inconvénient des catalyseurs au platine est d'être très sensibles à

l'empoisonnement par l'arsenic, le sélénium, le tellure, l'antimoine, le plomb et l'eau. Celle dernière (eau) est très gênante, car elle peut donner lieu à la formation d'acide sulfurique pouvant se condenser sur le catalyseur en détruisant sa porosité et son activité catalytique⁽⁹⁾. Ces catalyseurs sont difficiles à préparer et chers; de plus leur récupération est délicate et incomplète. Ainsi un certain nombre d'autres oxydes métalliques pour l'oxydation de l'anhydride sulfureux furent proposés. L'oxyde de fer a été utilisé industriellement, il en résultait une transformation allant jusqu'à 70%, pour la suite de la réaction, on opérait à un second contact sur platine.

Actuellement les composés au vanadium constituent les catalyseurs les plus appréciés du point de vue industriel, raison pour laquelle, notre étude se basera sur le contact au vanadium.

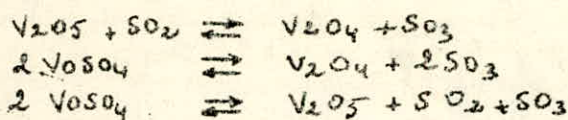
b). Généralités sur ce catalyseur :

C'est en 1900 que De Haen proposa pour la première fois le vanadium⁽⁹⁾. Mais la forme industrielle pratique de ces catalyseurs au vanadium n'a pu être établie qu'en 1928. Ils présentent l'avantage d'être insensibles aux composés fluorés, sélénés ou antimoniés, et donnent des rendements dépassant régulièrement 98%. De plus, ils sont moins fragiles que les catalyseurs au platine et supportent mieux des élévations fortes de températures⁽¹⁰⁾, pouvant résulter de la grande exothermicité de la réaction. Les vapeurs d'eau ne semblent pas leur nuire.

Il a été soutenu que la grosseur des grains est un facteur de quelque importance, et que le diamètre maximum convenable à un rendement intéressant est de 20 mm⁽¹¹⁾.

Quoique l'action catalytique de l'oxyde de vanadium soit complexe, on a pu mettre

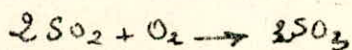
en évidence, l'existence de divers équilibres entre SO_2 ; SO_3 ; V_2O_5 ; V_2O_4 ; VO_2SO_4



où le vanadium a été utilisé sous forme d'une suspension fluide. Il est cependant important de présenter le catalyseur en répartition fine, avec mélanges gazeux. C'est pourquoi, on le précipite sur des substances à grandes surfaces, telles que gel de silice, et les zéolithes, qui améliorent non seulement son activité, mais aussi ses propriétés thermiques et mécaniques. Notons que leur empoisonnement par l'anhydride arsénieux est tout à fait irréversible. (20)

II.3 Aspect technique du procédé de contact

L'exécution technique de ce procédé exige, d'une part, un excès suffisant et certain d'oxygène, et d'autre part, l'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction :



Et comme la réaction, sur contact au vanadium, n'avance suffisamment vite qu'au dessus de $430^\circ C$, il faut que les gaz soient au moins amenés à cette température; ce qui est réalisé par un échange de chaleur avec les gaz sortant de la catalyse. De ce fait un certain nombre de fours de contact s'est développé parmi eux, citons les fours de contact tubulaires, fours de Spier et fours à catalyse à couches ou à cloches (21)

Quelle que soit le système de grillage utilisé, les gaz produits contiennent des poussières très abrasives dont le diamètre est généralement de l'ordre de $0,1$ à 100μ , et qui sont gênantes quelle que soit la destination des gaz. Dans notre cas, elles risquent de gêner le catalyseur. Ainsi leur épuration est nécessaire; elle comporte quatre phases

essentiels, avant de les citer, dressons le tableau suivant qui donne une idée assez précise sur la composition des gaz obtenus dans différents fours, avec différentes pyrites (28)

Mode de grillage	Composition des gaz				teneur en poussières en mg/m ³
	% SO ₂	% O ₂	% N ₂	% SO ₃	
Fours mécaniques Pyrites n'éclatant pas Pyrites désépuitant	7 - 8,5	9,5 - 11	82	0,4	1,16 2,8
Four à poles hélicoïdales					0,3 - 0,5
Fours rotatifs Grillage éclair (pyrite flottée)	8 - 9	10 - 8	83	0,3	41
Grillage en fluide Pyrite en grains Pyrite flottée	11 - 12	6 - 5	83	0,1	1400
	12	4 - 5	84	0,20	1200 - 1700
	—	—	—	—	2500

des différentes phases sont :

— traitement physique ou dépoussiérage :

Il est réalisé par précipitation électrostatique. Les gaz étant chauds à leur sortie du four, il s'agit alors d'un électrofiltre travaillant à sec. Dans notre cas nous utilisons un électrofiltre à grilles métalliques disposées verticalement. Cet appareil est construit en béton armé et revêtu de chamotte réfractaire. Il est constitué essentiellement par des tiges métalliques en alliage Ni-Cr, lisses, de faible section (diamètre égal à 2 mm), distantes les unes des autres de 200 mm. Elles sont portées à un voltage de 40.000 volts à 75.000 Vol et constituent l'électrode ionisante ou émissives. Ces tiges sont maintenues tendues entre les grilles métalliques qui sont reliées à la Terre et constituent

l'électrode de récolte. Les tiges sont le siège d'un courant continu, obtenu par un redresseur et un transformateur.

Des dispositifs de sécurité interdisent l'accès à l'intérieur des compartiments, tant que le courant n'a pas été coupé au préalable, et que conducteurs haute tension n'ont pas été mis à la terre. Les particules solides prennent la même charge du même signe que les tiges, et viennent par la suite, au contact des grilles, se neutralisent, et tombent dans la trémie d'évacuation.

Cette épuration présente plusieurs avantages, par rapport aux autres traitements tels que la purification mécanique, les cyclones, les manches de toiles et autres.

En effet, - l'élimination des poussières est très appréciable et peut atteindre 99% et ce suivant les conditions économiques.

- l'épuration de gaz très chauds et même agressifs est réalisable
- l'efficacité est indépendante de la grandeur des particules
- l'automatisation du processus complet est possible.
- les dépenses en énergie ne sont pas très élevées ($0,1$ à $0,8 \text{ Kw}/10^3 \text{ m}^3 \text{ de gaz}$).

L'équation suivante nous permet d'obtenir les dépenses

$$N = 0,707 \frac{V \cdot K \cdot I \cdot m}{10^6 \eta_1} + \frac{0,5 \cdot K \cdot m}{\eta_2}$$

- où
- N : représente les dépenses d'énergie en Kw.
 - V : tension reçue par le transformateur initialement en volt.
 - K : le coefficient de transformation.
 - m : coefficient de forme pour le courant il varie de $1,42$ - $2,26$.
 - η_1, η_2 : coefficients relatifs respectivement au moteur et au convertisseur de courant (de l'alternatif au continu).

- Le lavage.

Il assure le refroidissement plus avancé des gaz, pour faciliter l'élimination de l'arsenic présent essentiellement sous forme de trioxyde arsénieux. Les gaz quittent la tour de lavage, au voisinage de la température ambiante. Ils sont humides et contiennent encore des anhydrides arsénieux et sulfureux.

- Le déarsénage.

L'élimination complète de l'arsenic est obtenue par précipitation électrostatique humide, dont le principe est le même que pour le dépoussiérage.

- Le séchage.

Les gaz contiennent encore de la vapeur d'eau, qui, s'associant à l'anhydride sulfureux, forme un brouillard d'acide sulfureux difficilement condensable. Ils sont alors envoyés dans une tour de séchage garnie de remplissage, alimentée en acide sulfureux à 98,3% (ayant un bon pouvoir déshydratant).

Pour mieux illustrer ces étapes, nous allons décrire le schéma industrielle d'une installation pour la fabrication de l'acide sulfureux.

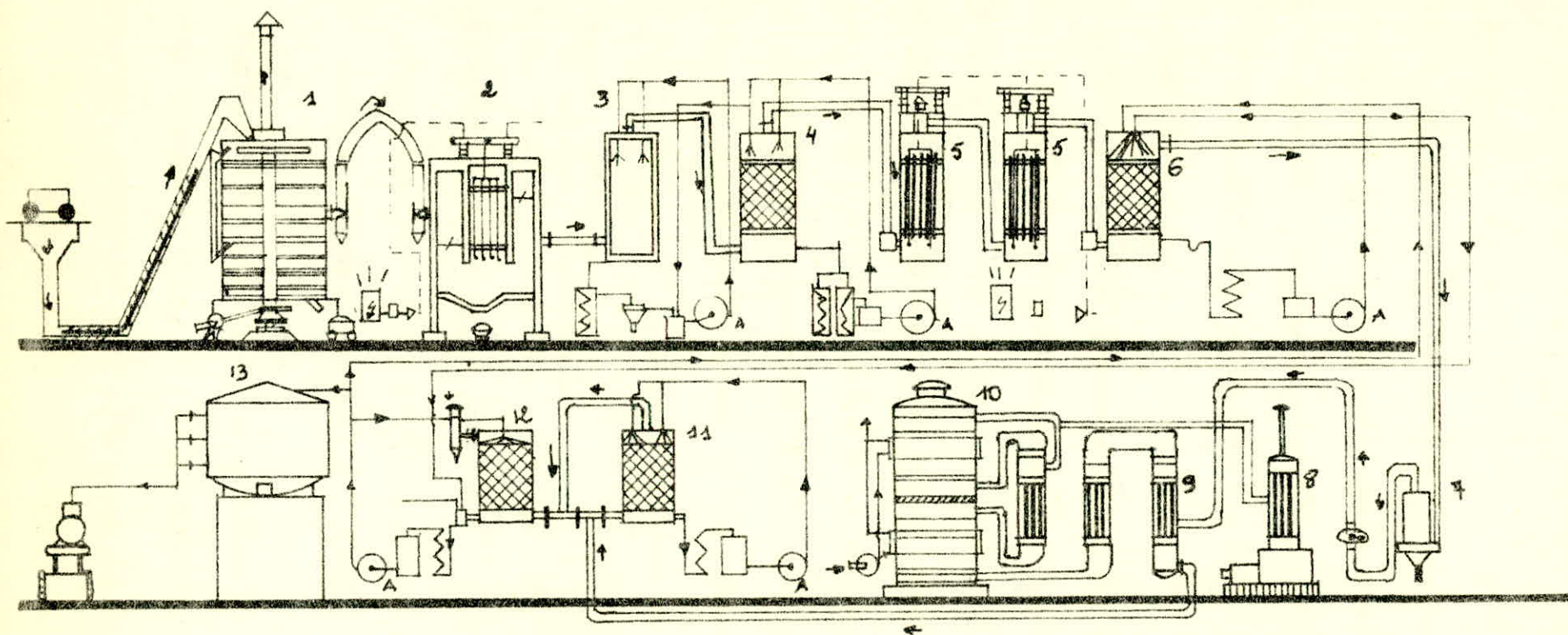
II.4 Description de l'installation

Vu que notre pays possède de bonnes ressources en minerais sulfurés, nous avons considéré une installation travaillant à base de pyrite. (voir schéma).

La pyrite se présente en grains très fins, obtenus par flottation, dont le principe consiste à séparer de la gangue le sulfure de fer ⁽⁴²⁾.

Pratiquement, pour réaliser cette séparation, le minerai finement broyé est mis en suspension dans l'eau additionnée de réactifs convenables dans

SCHEMA DE L'INSTALLATION

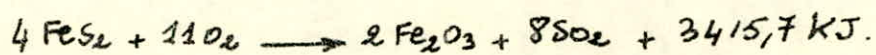


- | | |
|----------------------------|---|
| 1. Four de grillage | 8 démarreur de chauffage du convertisseur |
| 2. 5: électrofiltre | 9: échangeur de chaleur |
| 3: tour de refroidissement | 10. Convertisseur |
| 4: tour de lavage | 11 absorbeur de l'oléum |
| 6: tour de séchage | 12 absorbeur de l'acide sulfurique |
| 7: filtre | 13 Stockage de l'acide |
| | A : pompes. |

laquelle, on injecte de l'air, et avec une agitation convenable les bulles d'air se fixent aux grains de sulfure de fer, et flottent à la surface de la suspension, formant une écume, les autres produits mouillés par l'eau tombent au fond.

Chacun des réactifs additionnés, a un rôle spécifique. Ainsi pour rendre les grains de sulfure de fer apolaire (inapte à fixer les molécules d'eau), on dissout dans l'eau un composé organique hétéropolaire ou "agent collecteur". Ce composé libère un ion organique, qui se fixe sur la surface du sulfure de fer, et peut alors adhérer aux bulles d'air et par la suite être soulevé on utilise des xanthates, de thioxanthates. Pour éviter l'émergence d'autres constituants avec le sulfure de fer, par suite de leur finesse ou de leur nature chimique, on est conduit à introduire un agent modifiant. Et enfin, on ajoute un agent moussant qui aide à diviser l'air insufflé dans l'eau en une multitude de petites bulles formant une écume de dimensions convenables et de stabilité suffisante pour ne pas se briser avant la sortie de l'appareil, mais pour autant se maintenir très longtemps.

Après l'obtention de la pyrite, nous procédons à son grillage qui consiste essentiellement à la soumettre à l'action oxydante de l'air, à haute température pour obtenir l'anhydride sulfureux, suivant la réaction:



Pratiquement, nous réalisons cette opération dans divers types de fours. Pour notre installation, nous avons considéré un four mécanique à sole. La température atteint 800°C à 900°C, et la réaction se trouve favorisée par l'évacuation de l'anhydride sulfureux.

L'alimentation du four en pyrite est presque complètement automatisée. La pyrite est emmagasinée dans une chambre, équipée d'un wagon dont les rails sont fixés à un grillage placé juste au dessus. Après le chargement du wagon, il se déverse automatiquement dans une trémie placée en dessous du grillage, et par l'intermédiaire d'un ris transporteur, les grains de pyrite glissent le long d'une conduite ascendante aboutissant à la trémie d'alimentation du four.

Vu que l'oxydation de la pyrite est exothermique, le grillage une fois amorcé, se continue de lui même, sans apport extérieur de chaleur.

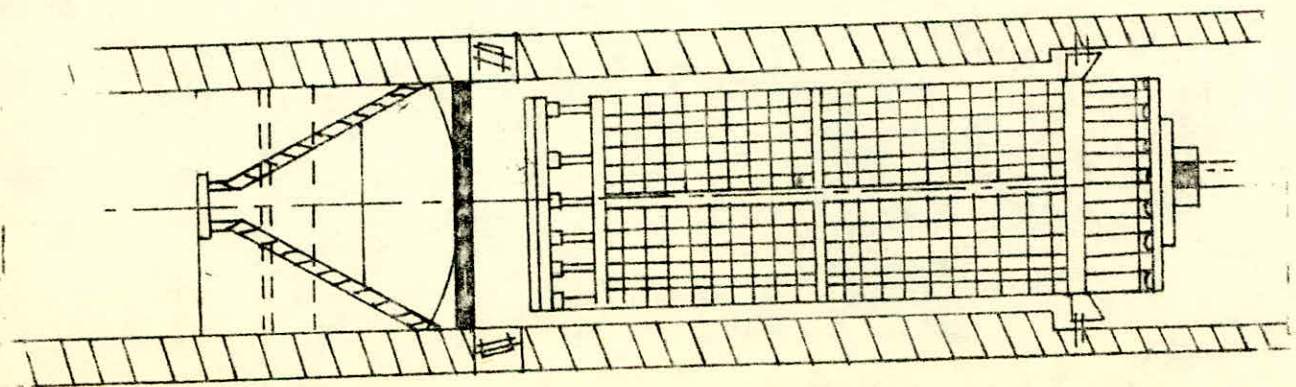
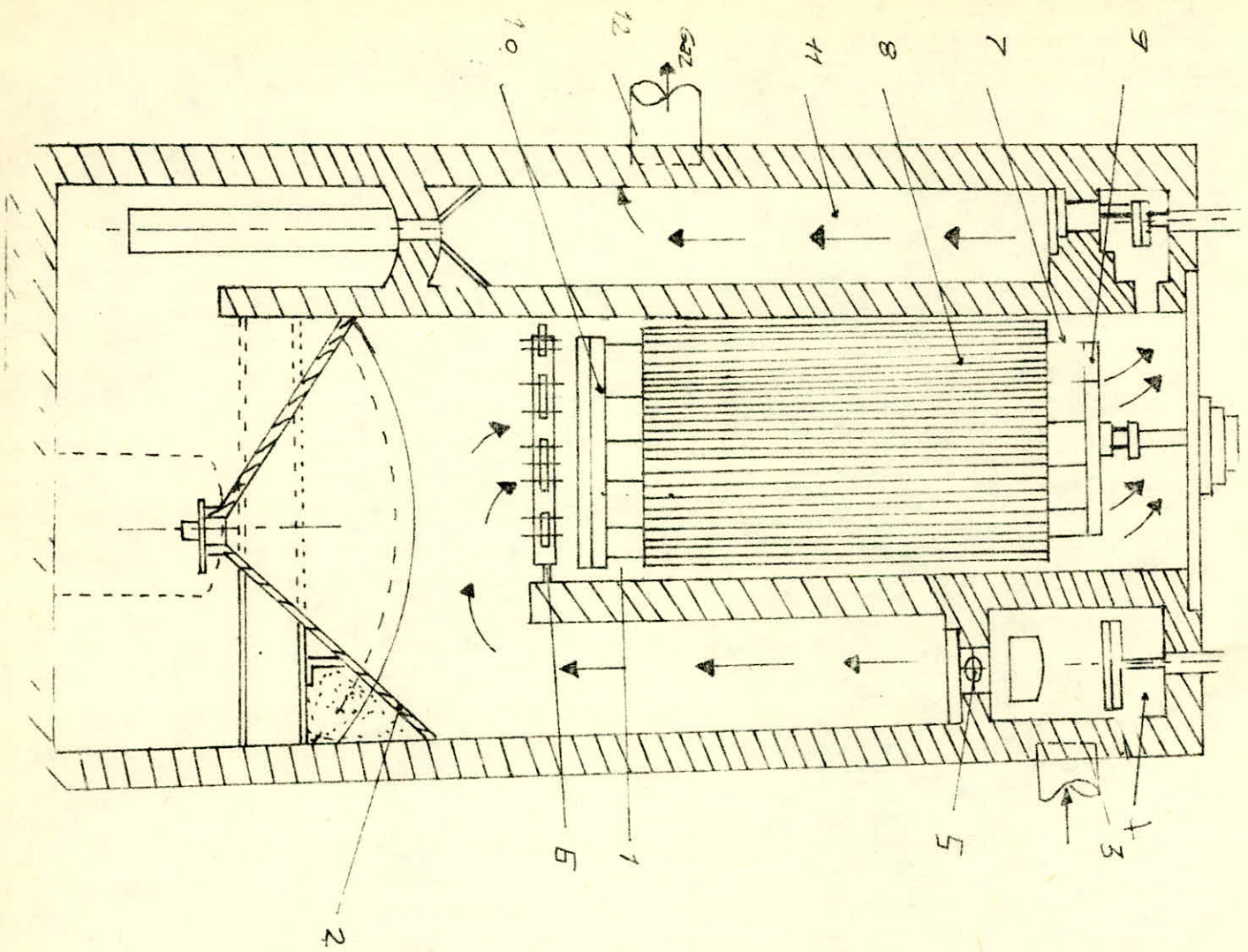
L'axe du four est occupé par un arbre creux portant des bras facilement démontables. Le brassage et le mouvement de la pyrite est effectué par les bras horizontaux, armés de dents en acier. Ces bras pivotent à vitesse constante (1 tour par 2 min), autour de l'axe vertical et balaient les surfaces d'épandage à la manière d'un peigne-ratineur; les dents, d'orientation réglable, brassent et déplacent la pyrite sur une vole du centre à la périphérie et sur la minivante de la périphérie au centre.

L'air est insufflé à la partie inférieure du four et à diverses hauteurs par des volets réglables. Il circule à contre courant avec la pyrite. En général, il est réchauffé par circulation préalable l'arbre, assurant ainsi le refroidissement et la protection de cet arbre contre l'attaque des gaz. Nous obtenons après le grillage un résidu constitué de cendres renfermant des oxydes de fer et de l'arsenic. Il est recueilli au fond du four dans un wagon, et nous obtenons un mélange gazeux avec 7 à 8% de SO_2 , 9 à 11% de O_2 en excès et 82% de N_2

Le mélange est à une température élevée 700. 800°C, nous procédons à la récupération de cette chaleur par des échangeurs. (d'une tonne, pyrite, nous pouvons obtenir une tonne et demie de vapeur d'eau). Ils sont à une température voisine de 230°C, ils sont chargés de poussières, proviennent essentiellement de la chute du minerai d'une sole à l'autre. Leur élimination est réalisée électrostatiquement dans l'électrofiltre à grilles verticales (schéma). Le gaz à épurer entre dans le compartiment .4. par la conduite .5. contourne les cloisons de séparation verticales de la chambre et passe de haut en haut par les électrodes de dépôt en forme de plaques (grilles) .7., de champ des électrodes .8. émissives. Le gaz est évacué par la conduite .6. Les particules solides déposées sur les plaques sont secouées et tombent à la partie inférieure de la chambre d'où elles sont éliminées.

Les gaz contiennent encore des composés arsénicaux dont l'élimination est facilitée par leur refroidissement. A leur sortie de l'électrofiltre, les gaz sont encore chauds; ils sont envoyés dans une tour de refroidissement où du haut de laquelle coule de l'acide sulfurique à 50%.

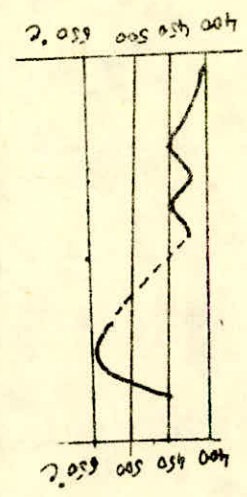
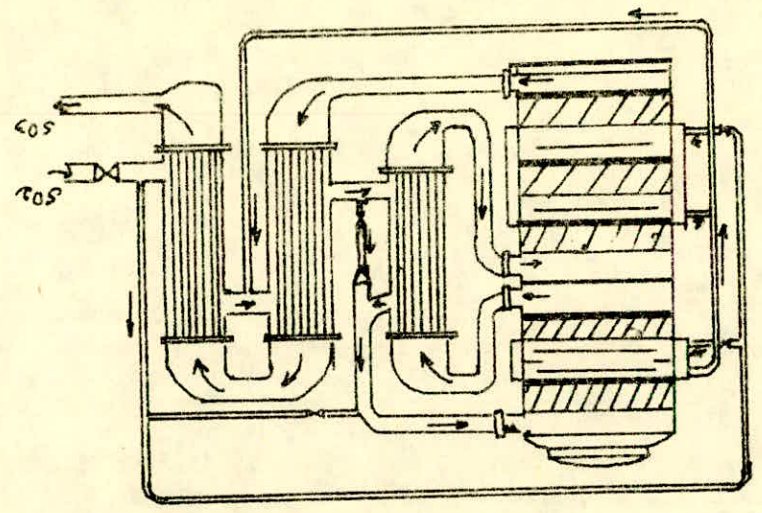
La tour de lavage qui suit, est garnie. Son principe de fonctionnement est basé sur le contact intime et prolongé des gaz avec les surfaces humides du remplissage, généralement des blocs de céramique irréguliers, anneau ou n'importe quel remplissage similaire. La séparation est due principalement à l'échec des particules solides sur le remplissage lui-même. La phase liquide a pour rôle de nettoyer continuellement ce remplissage, tout en choisissant une bonne vitesse pour éviter la création de canaux dans le remplissage, qui



ronque d'abaisser le rendement. La réfrigération est poussée jusqu'à 20.4 °C avec de l'acide sulfurique à 10%. Les acides portant des tours de refroidissement et de lavage sont refroidis, décantés et renvoyés sur les tours. Les gaz de grillage refroidis subissent une purification électrostatique humide, et se trouvent ainsi débarrassés des composés arsénicaux.

Ne contenant plus comme produits à éliminer, que de la vapeur d'eau, le mélange gazeux traverse ensuite une nouvelle tour de séchage garnie ou coule de l'acide sulfurique concentré 98,3% ayant un grand pouvoir de déshydratation. Après le séchage, les gouttelettes de l'acide sulfuriques sont retenues lors d'une précipitation électrostatique humide, A titre indicatif certaines installations utilisent des filtres à coke pour retenir ces gouttelettes. Les gaz sont prêts à l'oxydation catalytique dans le convertisseur à deux étages utilisé. La vitesse d'oxydation du gaz sulfureux en anhydride sulfurique croît en même temps que la température augmente. Cependant, il y a une température optimale, au delà de laquelle la vitesse de conversion diminue. C'est pour cette raison que pratiquement nous opérons de la façon suivante: nous faisons passer le courant d'anhydride sulfureux dans la première couche catalytique portée à 450°C (température optimale pour un catalyseur V_2O_5), ce en mettant en marche le réchauffeur pour le démarrage du convertisseur étant donné que la teneur en SO_2 est insuffisante pour que la chaleur libérée par oxydation le porte à 450°C. Les gaz formés sont refroidis par l'échangeur se trouvant au dessous de la première couche catalytique, puis passent à la deuxième couche catalytique et par la

CONVERTISSEUR à CLAIRES
 et COURBE de TEMPÉRATURE des ZONES
 DIFFÉRENTES.



ils quittent la première zone catalytiques (ayant deux couches) et traversent un échangeur de chaleur, où ils sont refroidis par le courant sulfureux, puis ils rentrent dans la deuxième zone catalytique à trois couches, et nous réglons le débit de façon à maintenir la température optimale autant que possible et assurer une durée de contact allant de 4 à 6 secondes. Les gaz sortant du convertisseur sont d'abord refroidis puis absorbés successivement dans l'absorbeur à oléum et au monohydrate. Comme ces absorptions sont accompagnées de dégagement de chaleur, il faut par la suite refroidir aussi bien l'oléum que le monohydrate. Une partie de l'acide sulfurique est constamment envoyée à la tour de séchage, le reste est stocké.

Notons que l'absorption de l'anhydride sulfurique par l'acide sulfurique à 98,3% est presque totale, en raison de la parfaite solubilité de cet anhydride dans l'acide.

L'absorbeur d'acide, comporte au niveau supérieur un système de contact permettant d'absorber le gaz sulfureux émis qui n'a pu être converti. Souvent on utilise une absorption alcaline.

2.2.4. Procédé double contact - double absorption - D.C/DA.

Comme le procédé de fabrication de l'acide sulfurique a été très peu changé depuis l'apparition du procédé de contact et de son succès, il y a eu quelques améliorations donnant naissance au procédé double contact-double absorption qui n'est autre qu'un dérivé du procédé de contact, à la seule

différence qu'il possède une tour d'absorption de l'anhydride sulfurique intermédiaire, recevant les gaz qui sortent de la dernière, couche catalytique. Ce qui a le plus incité à l'application industrielle de ce procédé est le fait qu'il permet d'assurer une oxydation plus complète de l'anhydride sulfureux et par la suite de réduire la pollution de l'air. (Le rendement s'élève à 99,7%).

III REFRIGÉRISSEURS d'acide et CORROSION des bacs de stockage.

III.1 Refroidisseur d'acide sulfurique ⁽²⁶⁾

A la lumière de notre étude, nous avons constaté l'importance des refroidisseurs d'acide sulfurique, celle-ci est d'autant plus marquée qu'elle a fait l'objet de nombreuses recherches, dont les résultats ont révélé que les refroidisseurs fabriqués en fonte ordinaire posaient de sérieux problèmes :

Ils comportent un grand nombre de joints mécaniques (2000 joints pour 1200 tonnes H_2SO_4 /jour) et environ treize (13) kilomètres de tuyaux disposés sur un âcre de terrain, ce qui les rend encombrants. De plus les risques des fuites et de déversement, aux effets défavorables, sont accrus.

Pour pallier à ces problèmes, plusieurs essais ont été pratiqués sur des refroidisseurs en acier inoxydable et ont abouti à des résultats concluants.

Mais leur application à l'échelle industrielle a créé d'autres difficultés notamment le piquage prononcé du métal et sa détérioration locale. Ces phénomènes ont été attribués à la vitesse et à la turbulence excessive à l'entrée de l'acide à 98% dans les refroidisseurs.

Ces mêmes phénomènes se retrouvent dans les citernes de stockage et d'autres facteurs de corrosion interviennent, pour mieux les comprendre, l'étude faite sur les réservoirs regroupe plusieurs aspects de la corrosion.

III.2 Corrosion des bacs de stockage de l'acide sulfurique ⁽²⁷⁾

Il fut un temps où on n'accordait pas beaucoup d'importance aux bacs de stockage, relativement à l'installation et à l'usage de l'acide produit.

Les bacs étaient rarement contrôlés, en présence d'un problème, ils sont

réparés provisoirement, sans essayer de trouver des moyens preventifs.

Mais l'expansion des procédés de fabrication de l'acide sulfurique durant ces dernières années a exigé la mise en service de nombreuses citernes, dont certaines sont actuellement dans un état critique; l'exemple suivant de la Southern Canada illustre bien cet état.

En effet une citerne de trois (3) tonnes de capacité, contenant de l'acide à 93%, s'est fissurée de haut en bas en une ligne qui coïncide avec l'entrée de l'acide maintenue fermée. Cette fissure a causé l'érosion du mur latéral de la citerne sur une épaisseur minimale de un huitième de pouce ($1/8$ in.); de plus l'acide s'est répandu sur sol, ce qui a entraîné des effets défavorables tant du point de vue sécurité et pollution, que pour l'entretien de l'usine et de ses terrains.

L'examen minutieux de la zone fissurée a révélé l'existence d'une rainure verticale de un seizième de pouce ($1/16$ in) de profondeur et un huitième ($1/8$ in) de largeur. De même cette fissure a permis de noter les points importants suivants: la position de l'entrée de l'acide (au sommet de la citerne) est inconvenable pour le service, de plus sous l'effet de la grande densité de l'acide et de l'énergie potentielle qu'il acquiert, il provoque des fissures.

Les rainures sont le résultat d'une corrosion imprévisible.

L'étude de l'effet des différents facteurs sur la corrosion, permet de mieux cerner le problème. Parmi ces facteurs on distingue: la concentration, la température, l'état statique du liquide; plus deux (2) nouveaux facteurs qui ont été mis en évidence récemment.

- degré de contamination du fer dans l'acide stocké.

- teneur en cuivre de l'acier utilisé dans la construction du bac.

notons que dans certaines conditions, la couleur peut être considérée comme un facteur déterminant de la corrosion!

En général, la borne inférieure pour les acides corrosifs est de 77%. Cette concentration est communément admise pour le stockage dans des citernes en acier sans carbone. Cependant aux environs de la concentration 100%, l'acide sulfurique redevient extrêmement corrosif. La figure (a) montre l'influence de la concentration sur la vitesse de corrosion, dans les conditions de température et de teneur en fer bien définies.

Ces résultats sont obtenus au laboratoire, avec un acide provenant des installations industrielles et stocké dans des citernes en acier commercial, tout en assurant un contrôle continu de l'agitation et de la teneur en fer. En Europe, la concentration de 96% a été choisie pour les acides produits industriellement.

La figure (a) montre que l'acide à 98,5% est moins corrosif que celui à 93% ou 96% à 77°F cependant à 115°F, il provoque une corrosion beaucoup plus accentuée. Ce dernier résultat entraîne une conséquence pratique: c'est que dans un climat froid, seulement l'acide à 98% peut être chauffé jusqu'à une température minimale, suffisante pour éviter sa cristallisation.

La figure (b) indique la grande influence de la température de l'acide à 93,5% sur la corrosion, ce qui implique pratiquement la nécessité des

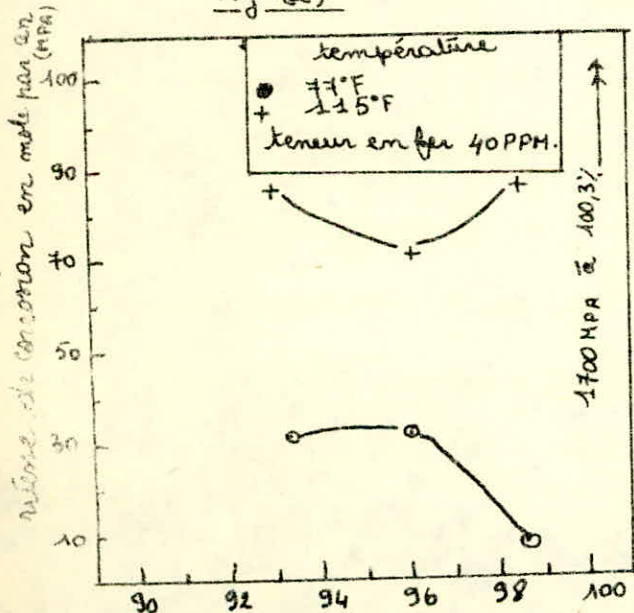
des refroidisseurs d'acide pour la préservation des citernes d'une part et que dans les climats chauds la corrosion des citernes est croissante d'autre part.

Ainsi la protection anodique s'impose.

La figure (c) illustre l'influence de la teneur en fer dans l'acide à 93,5% sur la corrosion. Elle montre qu'un acide à faible teneur en fer, a une grande affinité pour le fer, plus forte qu'un acide à teneur élevée en fer; facteur non prévu.

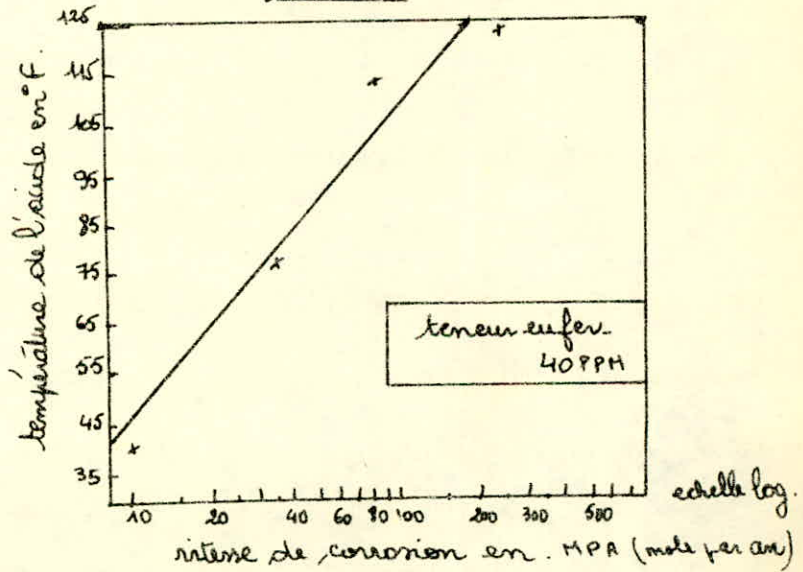
Les installations de fabrication de l'acide sulfurique, dotées de refroidisseurs en acier inoxydable, produisent un acide de 5 à 10 PPM (partes par million); cependant, celles utilisant des refroidisseurs en fonte produisent un acide à forte teneur en fer.

Fig (a)

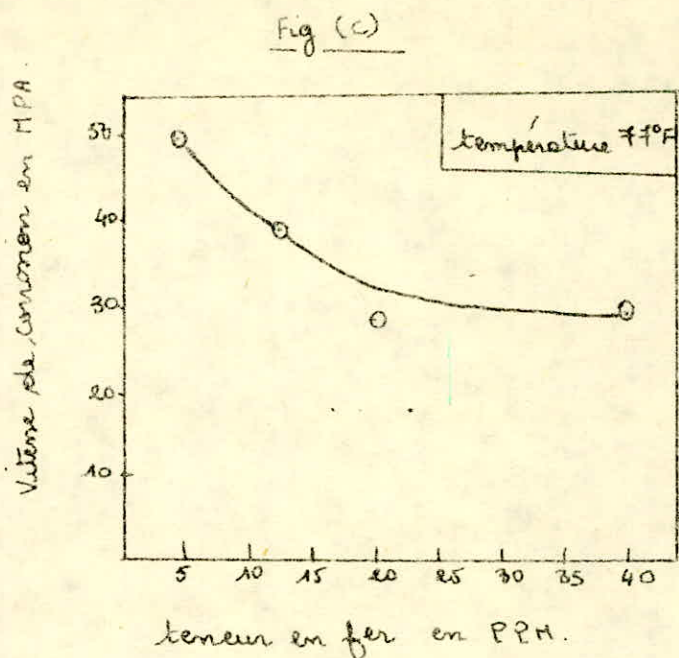


concentration de l'acide en %.

Fig (b)



intensité de corrosion en MPa (mole par an)



Dans les trois figures présentées, les valeurs de la vitesse de corrosion, sont plus élevées que celles prévues. A noter que ces valeurs proviennent de l'étude d'un acide en mouvement, alors que celles prévues sont relatives à un acide stagnant.

Le degré de turbulence d'un acide à l'intérieur de la citerne influence notablement sur la corrosion. En effet, un récent test a montré que la mesure continue de la corrosion d'une citerne contenant un acide 93% présente de fortes fluctuations; pour un acide immobile la vitesse de corrosion atteint 15 miles / an. Si l'on donne à l'acide un mouvement de va et vient à l'intérieur de la citerne, cette vitesse atteint la valeur de 150 miles autrement dit, elle est multipliée par dix (10), ce qui est très intéressant qu'en ce qui concerne la turbulence de l'acide et son influence sur la corrosion. Noter, que l'acier au carbone doit sa résistance à la corrosion à l'acide sulfurique concentré à la formation d'un film de sulfate

doux, mais quand l'acide au contact avec l'acier, possède une grande vitesse le film s'érode et la corrosion s'ensuit.

Effet de l'hydrogène sur la corrosion -

Il est impossible de détecter les rainures de l'extérieur de la citerne par un examen aux ultrasons et même de l'intérieur, à moins que la surface interne de la citerne soit soigneusement nettoyée de la rouille formée après son lavage.

Le mécanisme de formation des rainures a été mis en évidence récemment et il a été confirmé que l'hydrogène est le principal responsable. Il résulte de la corrosion de l'acier.

Apparemment, les bulles d'hydrogène suivent un chemin préférentiel détruisant dans leur trajet le film protecteur, et par la suite la corrosion s'accroît le long de ce chemin. Il est à remarquer que si l'hydrogène arrive à se dégager de la surface où il a été produit, il n'y aurait pas de rainures.

L'examen de plusieurs citernes a révélé que la plaque du fond (et les murs latéraux) présentait une sorte d'ampoule de diamètre variant entre deux - douze inches (2-12 in). Dans certains cas, ces ampoules se rompent et la corrosion s'y installe de plus en plus.

L'explication de la formation de ces ampoules est que le processus de corrosion favorise la formation de l'hydrogène à l'état atomique, certains atomes se combinent en paire pour former des molécules gazeuses pendant que le reste des atomes diffuse à l'intérieur de l'acier.

particulièrement dans le cas où la plaque est laminée, et ce n'est qu'à ce stade qu'ils se combinent, ainsi le gaz formé se trouve piégé à l'intérieur de la plaque. Sous l'effet de la pression, (plusieurs milliers d'atmosphères) l'acier se gonfle en forme d'ampoule qui éventuellement se rompt.

Pour éviter ce phénomène, et surtout le prévoir, il faut éviter la réaction de corrosion donnant naissance à l'hydrogène. A cette fin on procède à une protection anodique.

L'examen aux ultra sons de la plaque, précédant la construction de la citerne est susceptible de révéler un laminage probable de la plaque. Sur le plan économique cette méthode n'est pas à recommander pour la prévention des ampoules dans la citerne. Un contrôle régulier et fréquent de la citerne, permet la détection des ampoules et leur localisation avant de sérieux dégâts.

Il convient de rappeler qu'une ampoule non éclatée et donc remplie d'hydrogène risque d'exploser si l'on vient à la heurter avec un outil solide.

Actuellement, le système de protection le plus efficace est la protection anodique.

Dans un tel système, les électrodes de référence immergées dans l'acide captent le potentiel du réservoir en contact avec l'acide et transmettent cette valeur de potentiel à un système de contrôle qui la compare à la valeur déjà fixée; et si nécessaire, on fournit une puissance élevée pour créer un courant allant du réservoir aux cathodes, suspendues

à partir du toit du réservoir. De cette manière, le potentiel du réservoir est constamment maintenu dans le domaine de passivation, et le film protecteur reste intact, même si l'on donne un mouvement à l'acide. La figure suivante montre l'efficacité de la protection anodique appliquée dans un bac de stockage contenant de l'acide à 93%.

Longueur du mur latéral en pieds	MPA	MPA
	Sans protection	avec protection
39	4,6	
29	10,5	2,6
17,5	11,1	2,6
5,5	10	2,2
1,5	10,5	2,3
1,0	3,9	2,2

* MPA : corrosion en mole par an.

En conclusion, le système de protection est le plus avantageux ; la puissance consommée est minimale et les frais d'entretien sont très bas.

IV CALCULS

Nous nous proposons d'étudier un four de grillage. Sur le plan technique, il existe différents types de fours présentant des avantages et des inconvénients relatifs, qui permettent de choisir tel ou tel autre four suivant les impératifs spécifiques (capacité, % SO_2 obtenu et autres).

Sur le plan économique, facteur décisif, il s'agit plutôt d'émettre des hypothèses possibles et de procéder à des calculs d'ordre de grandeur, sans se préoccuper de la précision et par la suite établir les modalités pratiques pour chaque hypothèse émise.

Notre étude repose sur le four à couches fluidisées car ils sont en expansion et de plus ils n'exigent pas un broyage poussé de la pyrite et permettent d'employer des pyrites humides et même des concentrés de flottage de minerais pauvres en soufre.

Le principe de ce procédé ⁽²⁸⁾ consiste à faire passer à travers d'une grille de l'air, porté à une température suffisante, à un débit tel que les particules de la pyrite soient mises en suspension dans l'air sans être entraînées, de sorte que la suspension produite se comporte, comme un liquide en ébullition. Chaque grain baigné dans l'air brûle.

Le débit de l'air optimal dépend de la granulométrie de la pyrite ainsi que de la hauteur de la couche.

- La capacité de grillage de ces fours est considérable 240 tonnes de pyrite à 40% de soufre par 24 heures.

Le four est généralement constitué par un cylindre vertical en tôle, garni d'un revêtement réfractaire, surmonté d'une partie conique, comportant à sa base une grille disposée au-dessus d'un système de ventilation envoyant de l'air de combustion. La pyrite dont le débit est réglé en continu est introduite par une ouverture située au-dessus du lit. Par injection d'air et après combustion, les gaz, contenant de 12 à 14% de dioxyde de soufre entraînent la plus grande partie des cendres, dont une certaine quantité est éliminée par le cyclone surmontant le four.

Il convient d'insister sur certains inconvénients d'un tel procédé. Par suite du régime de température, la formation d'anhydride sulfurique est importante et la récupération de vapeur est faible, il est alors nécessaire de contrôler exactement la température du lit afin d'éviter la stovification de la pyrite.

Les cendres, contenant toujours de l'arsenic et entraînées en totalité dans le cas de pyrite flottée, provoquent une érosion non négligeable des faisceaux refroidisseurs.

Réglage du débit de la pyrite.

La pyrite est ramenée du magasin de stockage par un vis sans fin⁽²⁴⁾ hélicoïdal à long pas, tournant dans une cage à fond cylindrique. La pyrite glisse au fond de la cage et chaque tour de l'arbre d'entraînement de la vis, elle avance de la longueur d'un pas (distance séparant deux spires consécutives).

La formule suivante permet d'obtenir le débit des particules en fonction

de la vitesse de rotation (N) en tours par minute.

$$Q = \frac{\pi \cdot D_v^2 \cdot P \cdot \psi \cdot N}{4 \cdot 60}$$

avec: D_v : diamètre de la vis en mètre.

P - longueur du pas

ψ : coefficient de remplissage de la vis

Q - débit volumétrique en m^3/sec .

Si nous tenons compte de l'inclinaison de cette vis, l'expression suivante nous donne le débit en faisant intervenir la densité de la pyrite :

$$Q (kg/s) = \frac{\pi \cdot D_v^2 \cdot P \cdot \psi \cdot N \cdot \gamma \cdot C}{4 \cdot 60}$$

où γ - densité en kg/m^3

C - Coefficient de réduction en rendement de la vis par suite de l'inclinaison.

Le coefficient (ψ) de remplissage dépend des propriétés physiques de la matière à transporter comme le montre le tableau suivant :

Matériau à transporter	ψ
Matériaux légers, non abrasifs, petite granulométrie $\gamma = (0,48 - 0,64) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	0,4
Matériaux non abrasifs $\gamma = (0,64 - 0,8) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	0,4
Matériaux peu abrasifs, petite granulométrie $\gamma = (0,64 - 1,2) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	0,3
Matériau abrasif en poudre ou petite granulométrie $\gamma = (0,8 - 1,6) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	0,25
Matériaux fort abrasifs en morceaux, collants	0,125

- Rappel des propriétés essentielles de l'anhydride sulfureux (SO_2)

Il a une masse molaire de : 64,066 g avec une composition centimolaire

de : $\% [S] = 50,05$ $\% [O_2] = 49,95$.

Sa densité par rapport à l'air est de : $d = 2,264$; et le poids d'un litre de gaz à $0^\circ C$ sous 760 mm Hg est de : 2,9267 g.

- température critique $\theta_c = 157,2^\circ C$

- pression critique $P_c = 78 \text{ atm}$.

- température de fusion $\theta_F = -72,7^\circ C$.

- température d'ébullition $\theta_E = -10^\circ C$.

C'est un gaz incolore, irritant, d'odeur suffocante détectable à partir de trois à cinq parties par millions (3 à 5 PPM).

IV.1 Bilans de matière et thermique d'un four à couche fluidisée ⁽²⁾⁽⁴⁾⁽³⁾

4.1.1 Bilan de matière

Le grillage de la pyrite fournit des cendres et des gaz. Si la pyrite contient C_{PS} pourcentage de soufre et qu'il en reste C_{RS} pourcentage de soufre dans le résidu, le pourcentage de soufre oxydé C_o est donné approximativement par la formule :

$$\text{Eq (I) - a - } C_o = C_{PS} - X C_{RS} \quad (\% \text{ poids}).$$

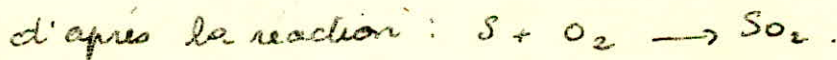
où X représente le rendement en cendres (~~dépense de soufre~~), que l'on obtient de la formule suivante :

$$\text{Eq (I) - b - } X = \frac{100 - C_{PS}}{100 - C_{RS}}$$

l'abaque suivante facilite l'obtention de X en fonction de Cps.

Cps : % de soufre dans la pyrite sèche	35	0,78	X : Rendement en caudres
	36		
	37	0,77	
	38		
	39	0,76	
	40		
	41	0,75	
	42		
	43	0,74	
	44		
	45	0,73	
	46		
	47	0,72	
48			
49	0,71		
		0,70	

le volume de gaz obtenu dépend non seulement, des ces teneurs en pourp mais aussi du mode de grillage, celui-ci nécessitant un plus ou moins grand excès d'air et conduisant en conséquence à une teneur variable en SO_2 .



d'une mole de soufre nous obtenons une mole de SO_2 . (64g)

donc pour une tonne de pyrite sèche contenant 10% (kg) de soufre (qui s'oxyde), la quantité de dioxyde de soufre obtenue est de :

$$Eq(II)-a. \quad \frac{64 \cdot 100}{32} = 200 \text{ kg/tonne de pyrite sèche.}$$

soit en terme de volume dans les conditions normales de pression et de temp.

$$Eq(II)-b. \quad \frac{22,4}{64} \cdot 200 = 70 \text{ Nm}^3/\text{tonne de pyrite sèche}$$

pour cent volume de gaz.

Par la suite le volume de gaz sec occupant le four est de :

$$\text{Eq (III)-a. } V_g = 700 \frac{C_o}{C_{SO_2}} \text{ N m}^3 / \text{t. pyrite s\`eche.}$$

En tenant compte de l'anhydride sulfurique qui peut se former l'\'equation ci-dessous devient :

$$\text{Eq (III)-b. } V_g = \frac{700 C_o}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} \text{ N m}^3 / \text{t py. p\`echie.}$$

o\`u : C_{SO_2}, C_{SO_3} pourcentages en poids respectivement de SO_2 et SO_3 dans les gaz secs.

Le pourcentage de l'oxyg\`ene dans le gaz (C_{O_2}) est d\'etermin\'e par la formule approximative suivante :

$$\text{Eq (IV)-a. } C_{O_2} = 21 - 1,296 C_{SO_2} - 1,692 C_{SO_3}$$

Dans le cas o\`u la quantit\'e de SO_3 est n\'egligeable l'equation (IV)-a. se r\'eduit \`a

$$C_{O_2} = 21, - 1,296 C_{SO_2}$$

Puisque le grillage utilise l'oxyg\`ene de l'air, il faudra d\'eterminer le volume d'air n\'ecessaire \`a cette r\'eaction d'oxydation :



L'equation suivante permet d'avoir le pourcentage de l'air en se basant sur la r\'eaction d'oxydation ci-dessus.

$$C_{air} = 100 - C_{SO_2} + \frac{11}{8} C_{SO_2} \text{ soit}$$

$$\text{Eq (V)-a. } C_{air} = 100 + 0,375 C_{SO_2}$$

et par la suite le volume d'air nécessaire (V_a) est :

$$V_a = V_g \frac{C_{air}}{100} \text{ soit}$$

$$\text{Eq (V) - b - } V_a = \left(\frac{700}{C_{SO_2}} + 2,625 \right) C_o$$

Dans ce cas l'erreur commise, en omettant de considérer l'anhydride sulfureux est inférieure à 1% (0,01). Pour un calcul plus rigoureux, nous devons tenir compte de la réaction d'oxydation de la pyrite en SO_3 soit



et l'éq (V) - a. devient :

$$C_{air} = 100 - C_{SO_2} - C_{SO_3} + \frac{11}{8} C_{SO_2} + \frac{15}{8} C_{SO_3} \text{ soit}$$

$$\text{Eq (V) - c - } C_{air} = 100 + 0,375 C_{SO_2} + 0,875 C_{SO_3}$$

- et le volume d'air devient :

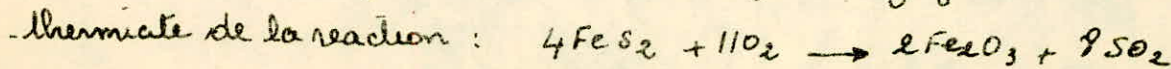
$$V_a = \frac{700 C_o}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} \cdot \frac{100 + 0,375 C_{SO_2} + 0,875 C_{SO_3}}{100} \text{ soit}$$

$$\text{Eq (V) - d - } V_a = \left(\frac{700}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} + 2,625 \frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} + 6,125 \frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} \right) C_o$$

V_a en Nm^3 / t pyrite sèche

4.12 Bilan thermique

Le grillage de la pyrite est suivi d'un fort dégagement de chaleur vu l'exo.



$$\Delta H = -3457 \text{ KJ.}$$

(kilojoule).

et donc quatre (4) moles de FeS_2 soit $4(119,97)$ libèrent $3457,7 \text{ KJ}$.

par la suite, un kilogramme de pyrite pure dégagera:

$$Q = 1000 \frac{3415,7}{4 \cdot 119,97} \approx 7119 \text{ kJ/kg}$$

Mais cette quantité de chaleur dépend de la quantité de soufre réellement oxydée, ainsi la quantité de chaleur effectivement dégagée est:

$$\text{Eq (I)} \quad Q_R = 7119 \frac{C_o}{53,2} = 133,2 C_o \text{ kJ/kg}$$

où 53,2 représente la composition centimolaire pondérale de la pyrite pure en soufre.

Cette chaleur (Q_R) est consommée par les gaz de grillage et le résidu ce qui se traduit par l'équation suivante:

$$\text{Eq (II) - a.} \quad Q_R = (V_g C_g + G_{res} C_{res}) \Delta T$$

où: V_g : Volume des gaz de grillage obtenu par oxydation d'un kilogramme de pyrite (en m^3).

C_g : chaleur spécifique moyenne des gaz en $\text{kJ/m}^3 \text{ d}^\circ$

G_{res} : quantité de résidu obtenue par grillage d'un kilogr. de pyrite

C_{res} : chaleur spécifique moyenne du résidu en kJ/kg d°

ΔT : l'élévation de température ou température à laquelle se trouvent les gaz de grillage et le résidu en considérant que l'air et la pyrite sont introduits à la température normale.

ainsi ΔT vaut:

$$\text{Eq (II) - b.} \quad \Delta T = \frac{Q_R}{V_g C_g + G_{res} C_{res}}$$

Vu qu'on opère dans un four à lits fluidisés, certaines équations spécifiques s'y ajoutent, particulièrement relatives à la vitesse de l'air, au diamètre des grains de pyrite et d'autres éléments qu'on retrouve dans la suite des calculs.

on note par K_{ef} la quantité d'air nécessaire en $m^3/m^2 \cdot mn$.
L'équation suivante permet de l'obtenir en fonction de certains paramètres

$$Eq (III) \quad K_{ef} = \frac{26}{\varphi} \left[\frac{\delta_p \cdot d_m}{\delta_g^0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)} \right]^{1/2}$$

φ : quantité de gaz obtenue dans le four à partir d'un mètre cube d'air en (m^3/m^3)

δ_p : Poids spécifique de la pyrite en kg/m^3 .

δ_g^0 : Poids spécifique du flux gazeux en kg/m^3 .

d_m : diamètre moyen des particules de pyrites en mètre

t : température de la couche fluidisée en $^{\circ}C$.

S'agissant d'une pyrite flottée, la totalité du rendu est entraînée par les gaz soit 90%, et le diamètre maximal des particules constituant ce rendu est déterminé par l'équation générale suivante :

$$Eq (IV) - a. \quad d_{max} = \left(\frac{111 \mu \omega_g}{\delta_p} \right)^{1/2}$$

où :

μ : viscosité dynamique du gaz en $kg/sec \cdot m^2$.

ω_g : vitesse linéaire du gaz dans la couche (m/sec).

qu'on peut ramener aux conditions de travail par

la relation suivante :

$$\text{Eq (IV) - b.} \quad Vg = 1,3 \cdot 10^5 \frac{\eta \cdot T \cdot q}{C'_{SO_2} + C'_{SO_3}}$$

η : quantité de soufre brûlée en % poids.

q : intensité du four t/m^2 (tonne / mètre carré)

T : Température de la couche en degré Kelvin ($^{\circ}K$).

C'_{SO_2} , C'_{SO_3} : pourcentages volumiques obtenus respectivement de SO_2 , SO_3 .

Il serait intéressant de connaître le temps de séjour du gaz dans la couche aux conditions de travail, ce qui renseigne sur la capacité du four et son efficacité. Si ce temps venait à être élevé, un seul four, inefficace.

$$\text{Eq (V)} \quad \eta = 0,882 \left(\frac{GVg}{dm} \right)^{0,0035} \times \left(\frac{df}{dm} \right)^{0,0065}$$

où df : diamètre du four.

G : temps de séjour en seconde. il varie de (6 - 9 sec)

Vg : volume des gaz dans les conditions de travail en m^3/sec .

Le volume du four est tiré de la relation :

$$\text{Eq (VI)} \quad Vf = Vg \cdot G \quad \text{en } m^3.$$

IV. 2) Calculs numériques :

À la base de ces équations nous allons procéder au calcul d'un four à couches fluidisées, avec les données suivantes :

- capacité du four pour une pyrite convenable en t/24 h.	240
- pourcentage en soufre dans la pyrite de flottation (sèche) ou cps	40
- humidité de la pyrite	0,05
- pourcentage en soufre dans le résidu	35
Concentration en (SO ₂) dans le gaz sec en % volumique	12,0
- " (SO ₃) " " "	0,2
- Température de l'air et de la pyrite à l'entrée en °C	20
- humidité relative de l'air	0,60
- Température des gaz à la sortie °C	820
- Température du résidu à la sortie en °C	820
- Température de la couche fluidisée en °C	830
- hauteur du four en t/m ² par 24 h.	14

a) bilan de matière

* Quantité de la pyrite sèche nécessaire : m_{sp}

$$m_{sp} = 240 \cdot 10^3 \frac{45}{40} = 270.000 \text{ kg/24h} = 11250 \text{ kg/h.}$$

ou 45 représente le pourcentage en soufre pour une pyrite séchée.

* la quantité de pyrite humide est : m_{hp}

$$m_{hp} = 11250 \cdot \frac{100}{100-5} = 11850 \text{ kg/h.}$$

* ainsi la quantité d'eau introduite par le biais de la pyrite est

$$m_e = 11850 - 11250 = 600 \text{ kg/h.}$$

* quantité de soufre présente dans la pyrite sèche est : m_p

$$m_p = 11250 \cdot \frac{40}{100} = 4500 \text{ kg/h.}$$

* De l'Eq (I)-b. on détermine le rendement en soufre (non oxydé) du résidu :

$$x = \frac{160 - 40}{160 - 1,5} = 0,757.$$

* la quantité du résidu est alors : (m_R)

$$m_R = 11250 \cdot 0,757 = 8516,25 \approx 8520 \text{ kg/h.}$$

* Comme 90% du résidu est entraîné par les gaz soit :

$$8520 \cdot 0,90 = 7668 \text{ kg/h}$$

la quantité qui se dépose dans le four est donc :

$$8520 - 7668 = 852 \text{ kg/h.}$$

* les pertes en soufre retenu par le résidu déposé s'évaluent à :

$$852 \cdot \frac{1,5}{100} = 127,8 \text{ kg/h} \approx 128 \text{ kg/h.}$$

* la quantité de soufre oxydée se déduit, comme suit :

$$m_o = 4500 - 128 = 4372 \text{ kg/h}$$

$$\text{soit } 38,86 \% = C_o.$$

* Détermination du volume d'air sec dans le four. Il est obtenu par l'équation Eq (V)-d. soit

$$V_a = \left(\frac{700}{12,2} + \frac{2,65 \cdot 12}{12,2} + \frac{6,125 \cdot 0,2}{12,2} \right) \cdot 38,86 = 2330 \text{ Nm}^3$$

et donc pour 11,25 tonnes de pyrite sèche le volume d'air nécessaire

est : $14,250 \cdot 2330 = 2621 \approx 26200 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

En ramenant à l'unité de masse avec la connaissance de la masse volumique de l'air dans les conditions normales, on obtient : mas

(masse d'air sec) :
$$\text{mas} = \frac{29 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \cdot 26200 = 33919,6 \approx 33920$$

$$\text{mas} = 33920 \text{ kg/h}$$

La connaissance de la quantité de vapeur d'eau introduite avec l'air est importante, elle nous permet de déduire la masse d'air humide nécessaire.

L'humidité relative φ donnée n'est autre que le rapport de la pression partielle de la vapeur (P_v) à la pression de saturation (P°) à la température de l'air humide soit 20°C

ainsi $P_v = \varphi \cdot P^\circ$

P° étant relevé du tableau N° II de l'annexe.

à $t = 20^\circ\text{C}$ $P^\circ = 2340 \text{ Pa}$ (Pascals).

et donc $P_v = 0,60 \cdot 2340 = 1404 \text{ Pa}$.

on note par w_v la "teneur en vapeur d'eau" ou encore l'humidité absolue

$$w_v = \frac{\text{masse de la vapeur d'eau}}{\text{masse d'air sec}} = \frac{m_{ev}}{\text{mas}}$$

En assimilant l'air humide à un mélange de gaz parfait, l'application des lois de Raoult et de Dalton donne

$$\left. \begin{aligned} P_v \cdot V &= \frac{m_{ev}}{18} R \cdot T \\ P_{as} \cdot V &= \frac{m_{as}}{29} R \cdot T \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{P_v}{P_{as}} = \frac{m_{ev}}{18} \frac{29}{m_{as}} \quad (a)$$

$$P_{ev} + P_a = P_t \quad (b)$$

avec P_t : pression totale de l'air humide.

de (a) on tire:
$$W_v = \frac{P_{ev} \times 18}{P_a \times 29} \quad (c)$$

de (b)

$$P_a = P_t - P_{ev}$$

l'équation (c) devient

$$W_v = \frac{18 \times P_{ev}}{29 \times (P_t - P_{ev})} \quad P_t = 1 \text{ atm}$$

$$\text{Soit } W_v = \frac{18 \times 1404}{29 \times (101325 - 1404)}$$

$$W_v = 0,008732$$

la masse de la vapeur d'eau cherchée est alors:

$$m_{ev} = m_{as} \times W_v = 33920 \times 0,008732 \approx 296 \text{ kg/h}$$

soit en volume (V_{ev})

$$V_{ev} = \frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{18 \cdot 10^{-3}} \cdot 296 \approx 368 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

ainsi la quantité d'air humide s'éleva à:

$$m_{ah} = m_{as} + m_{ev} = 33920 + 296 = 34216 \text{ kg/h}$$

le volume V_{ah} :
$$V_{ah} = V_{as} + V_{ev} = 26200 + 368 = 26568 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

la quantité de gaz sec dans le four est obtenue à partir de l'Eq. (III) - b

$$V_g = \frac{700}{(12 + 0,2)} \times 38,865 = 2229,95 \approx 2230 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

et pour 11,250 t de paprika séché

$$V_g = 11,250 \times 2230 \approx 25100 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Le gaz sec est un mélange de SO_2 ; SO_3 ; O_2 ; N_2 .

on va déterminer la quantité de chaque constituant de ce mélange gazeux.

⊛ SO_2 (anhydride sulfureux)

Comme les gaz du four contiennent 12% (volume) de SO_2 le volume de SO_2 sera :

$$V_{\text{SO}_2} = 25100 \cdot 0,12 = 3010 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

soit en masse m_{SO_2} :

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{64}{22,4} \cdot 3010 = 8600 \text{ kg/h}$$

⊛ SO_3 (anhydride sulfurique)

Les gaz contiennent 0,2% de SO_3 (voir données de bases).

$$V_{\text{SO}_3} = 25100 \cdot 0,002 = 50,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

soit

$$m_{\text{SO}_3} = \frac{80}{22,4} \times 50,2 = 180 \text{ kg/h}$$

⊛ O_2 (oxygène).

l'Eq (IV) - a - donne la teneur des gaz sec en oxygène soit

$$\text{CO}_2 = 21 - 1,296 \times 12 - 1,692 \times 0,2 = 5,11 (\%)$$

soit V_{O_2}

$$V_{\text{O}_2} = V_g \cdot \frac{5,11}{100} = 25100 \cdot \frac{5,11}{100} = 1280 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{32}{22,4} \times 1280 = 1830 \text{ kg/h}$$

⊛ N_2 (Azote).

On obtient son pourcentage par bouclage soit

$$\% \text{N}_2 = 100 - 12 - 0,2 - 5,11 = 82,69\%$$

$$\text{soit } V_{\text{N}_2} = 25100 \cdot \frac{82,69}{100} = 20760 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$m_{\text{N}_2} = \frac{28}{22,4} \times 20760 = 25950 \text{ kg/h}$$

* Ainsi la masse des gaz de grillage secs sera :

$$m_g = m_{\text{SO}_2} + m_{\text{SO}_3} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2}$$

soit $mg = 8600 + 180 + 1830 + 25950 = 36560 \text{ kg/h}$

La vapeur d'eau introduite par la pyrite humide et l'air humide

est: $V_{ev} = V_{evp} + V_{eva}$

où V_{ev} : volume de la vapeur d'eau :

V_{evp} : volume de la vapeur d'eau, contenue dans la pyrite

V_{eva} : volume de la vapeur d'eau, contenue dans l'air

$V_{ev} = 600 + 296 = 896 \text{ kg/h}$

soit $m_{ev} = \frac{22,4}{18} \times 896 = 11150 \text{ Nm}^3/\text{h}$

m_{ev} : représente la masse de vapeur d'eau dans le four.

Le mélange gazeux humide dans le four dans un volume $V_g h$ et

une $mg h$ de : $V_g h = V_g + V_{ev} = 25100 + 1115 = 26215 \text{ Nm}^3$

$mg h = 36560 + 896 = mg + m_{ev} = 37456 \text{ kg/h}$

Le tableau suivant regroupe la composition du mélange gazeux :

Composants	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	H ₂ O	total
Nm ³ /h	3010	50,2	280	20760	1115	26215
% (vol)	11,48	0,19	4,88	79,20	4,2	100

En. thermique

La formule de base utilisée est $Q_i = m_i c_i \Delta t_i$

où Q_i : quantité de chaleur du constituant i .

c_i : chaleur spécifique du constituant i .

m_i : masse du constituant i .

Δt_i : variation de température qui a touché le constituant

* A l'entrée

- La quantité de chaleur dans la pyrite sèche est :

$$Q_1 = 11250 \times 0,545 \times 20 \approx 122600 \text{ KJ/h.}$$

ou $0,545 = c_{pj}$ en KJ/kg
 $11250 = m_p$ kg/h
 $20^\circ\text{C} = t_i$

- La chaleur provenant de l'eau contenue dans la pyrite

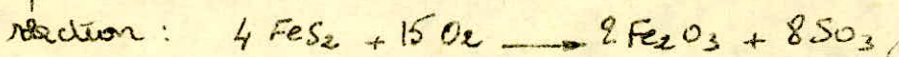
$$\left. \begin{array}{l} m_{\text{epy}} = 600 \text{ kg/h} \\ c_{\text{eau}} = 4,19 \text{ kJ/d}^\circ\text{kg} \\ t_e = 20^\circ\text{C} \end{array} \right\} \Rightarrow Q_2 = 600 \cdot 4,19 \cdot 20 \approx 50300 \text{ KJ.}$$

de façon analogue on calcule les chaleurs provenant respectivement de l'air sec et de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide.

$$Q_3 = 26200 \cdot 1,320 = 681200 \text{ KJ/h}$$

$$Q_4 = 368 \cdot 1,51 \cdot 20 \approx 11110 \text{ KJ/h.}$$

- La quantité de chaleur fournie par l'oxydation de la pyrite en anhydride sulfureux, en négligeant celle qui se dégage lors de



est donnée par l'Eq (I) soit :

$$Q_5 = 133,2 \cdot C_o \Rightarrow 133,2 \cdot 38,865 \cdot 11250 \approx 58240000$$

- La quantité de chaleur reçue à l'entrée du four est de :

$$Q_E = \sum_{i=1}^5 Q_i = 122600 + 50300 + 681200 + 11110 + 58240000 \\ = 59105210 \text{ KJ/h.}$$

1. la roûte

La roûte du four, le rinde est porté à une haute temperature (820  ) sa chaleur spécifique en fonction de la temperature est donnée par la relation empirique suivante en kJ/kg d°

$$C_R = 0,6096 + 0,000788 t \quad (t \text{ en } ^\circ\text{C})$$

$$t = 820^\circ\text{C} \quad C_R = 1,256 \text{ kJ/kgd}^\circ$$

La chaleur physique du rinde sera alors :

$$Q'_1 = m_R \cdot C_R \cdot t \quad (m_R : \text{masse du rinde kg/h})$$

$$Q'_1 = 8520 \cdot 1,256 \cdot 820 \approx 8775000 \text{ kJ/h}$$

La chaleur physique du gaz humide

$$Q'_2 = Q_{\text{SO}_2} + Q_{\text{SO}_3} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$Q'_2 = (8600 \cdot 0,768 + 190 \cdot 0,887 + 1830 \cdot 1,019 + 25950 \cdot 1,102 + 896 \cdot 2,070) \cdot 820$$

$$Q'_2 = 32046297 \approx 32046300 \text{ kJ/h}$$

notons que les valeurs 0,768; 0,887; 1,019; 1,102; 2,070 sont respectivement les chaleurs spécifiques massiques de SO_2 , SO_3 , O_2 , N_2 , H_2O à 820   que l'on retrouve dans le tableau N   III de l'annexe.

- La chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau :

$$Q'_3 = 600 \cdot 2265 = 1359000 \text{ kJ/h}$$

où 2265 représente la chaleur latente de l'eau à 100   en kJ/kg .

- On admet que les pertes de chaleur dans l'espace ambiant

présentent les 3% de la chaleur totale à l'entrée soit :

$$Q_4' = 0,03 \cdot Q = 0,03 \cdot 59105210 =$$

$$Q_4' = 1773156,3 \approx 1773160 \text{ kJ/h}$$

- La chaleur totale à la sortie est de :

$$Q_5 = \sum_{i=1}^4 Q_i' = 8775000 + 39046300 + 1359000 + 1773160$$

$$Q_5 = 43953460 \text{ kJ/h}$$

Ainsi la chaleur recue par le faisceau refroidisseur, nécessaire à l'équilibre de la température à l'intérieur du four est :

$$Q = Q_E - Q_5$$

$$Q = 59105210 - 43953460 = 1515175 \text{ kJ/h}$$

Tableaux récapitulatifs des bilans

- bilan matière

Entrée	kg/h	Nm ³ /h	Sortie	kg/h	Nm ³ /h	% volume	
Matière sèche	pyrite sèche	11250	gaz humides	SO ₂	8600	3010	11,48
	eau	600		SO ₃	180	50,2	0,19
air sec		33920		O ₂	1830	1280	4,88
	vapeur d'eau	296		N ₂	25950	20760	79,20
					H ₂ O	896	1115
			Matière	poussière fine	7668		
				poussière gross	952		
<u>total</u>	<u>46066</u>	<u>26568</u>	<u>total</u>	<u>45976</u>	<u>26215</u>	<u>100</u>	

La différence entre l'entrée et la sortie est de 0,195%

bilan thermique

Entrée	kJ/h	Sortie	kJ/h
chaleur physique de la pyrolyse	722600	chaleur physique du rendu	8775000
chaleur provenant de l'eau de pyrolyse	50300	chaleur physique du gaz humide	32046300
chaleur physique de l'air sec	681200	chaleur d'évaporation de l'eau	1359000
chaleur provenant de la vapeur d'eau	11110	pertes de chaleur	1773160
chaleur d'oxydation	88240000	chaleur reçue par le fluide refroidisseur	15151750
total	59105210	total	59105210

IV.3 Étude de la réaction d'oxydation de $SO_2 \rightleftharpoons SO_3$.

C'est la réaction qui a lieu dans le convertisseur et activée par le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

La quantité de chaleur dégagée lors de cette réaction est donnée par la relation empirique suivante : en J/mole.

$$\text{Eq (I)} \quad Q = 101420 - 9,26 T \quad (T \text{ en } ^\circ K)$$

Cette réaction s'arrête à un équilibre qui peut être formulé comme suit

$$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} \quad K_p : \text{ constante d'équilibre de la réaction d'oxydation}$$

P_{SO_2} , P_{SO_3} , P_{O_2} : pressions partielles respectivement de SO_2 ; SO_3 ; O_2 .

Comme on cherche la transformation la plus complète d'il l'anhydride sulfureux, on prend comme expression du rendement le taux de conversion P , rapport du nombre de moles de SO_3 formé au nombre initial de moles de SO_2 .

En notant par x ; y ; z les fractions molaires respectives de SO_3 ; SO_2 et O_2 à l'équilibre la loi d'action de masse donne :

$$\text{Eq (II)} \quad K_p = \frac{x^2}{y^2 \cdot z \cdot P}$$

Les variations de $\log K_p$ avec la température sont regroupées dans le tableau suivant (19)¹⁰

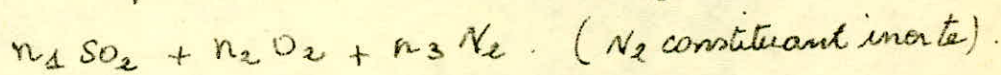
$^{\circ}C$	300	400	500	600	700	800	1000
$\log K_p$	8	5,4	3,45	2	0,8	0	-1,5

on voit ainsi que K_p diminue extrêmement vite quand la température croît entre 300°C et 600°C

$$\begin{aligned} K_{p_{300}} &= 10^8 \\ K_{p_{600}} &= 10^2 = 10^6 \end{aligned}$$

Cette variation très rapide traduit l'énorme importance de la température comme facteur d'équilibre.

On va préciser quantitativement les variations du rendement P en fonction de la pression et de la composition initiale du mélange qui sera noté :



En vue d'appliquer l'Eq (II), on dresse le tableau suivant :

	SO ₂	O ₂	N ₂	SO ₃	total
initialement	n_1	n_2	n_3	0	$n_1 + n_2 + n_3$
à l'équilibre	$n_1(1-P)$	$n_2 - \frac{1}{2}n_1P$	n_3	n_1P	$N = n_1 + n_2 + n_3 - \frac{1}{2}n_1P$
fraction molaire	$y = \frac{n_1(1-P)}{N}$	$\beta = \frac{n_2 - \frac{1}{2}n_1P}{N}$	$\frac{n_3}{N}$	$x = \frac{n_1P}{N}$	

$$\text{Eq (III)} \quad K_p(T) = \frac{1}{P} \left(\frac{P}{1-P} \right)^2 \left(1 + \frac{2(n_2 + n_3)}{(2n_2 - n_1P)} \right)$$

Le calcul de P se fait par approximations successives en ayant les valeurs de K_p . Dans la pratique industrielle, en partant d'un mélange tel :

8 SO₂ + 10 O₂ + 82 N₂ à 450°C en présence d'oxyde de vanadium, la conversion est de l'ordre de 97%. A cette température K_p est de l'ordre de 20.000.

En posant $K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$, l'expression de K_p en fonction

La température est :

$$\log_{10} k_p = \frac{4905,5}{T} - 7,1455 \quad (2)$$

La vitesse d'oxydation de SO_2 en SO_3 peut être déterminée à l'aide de l'équation établie par Boudart (3) (4)

$$q(IV) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_v}{a} \left(\frac{x_e - x}{a} \right)^{0,8} (b - ax) \times \frac{273}{T + 273}$$

x : quantité de SO_2 transformée à l'instant t .
 x_e : quantité de SO_2 transformée à l'équilibre.
 a, b : concentrations initiales respectivement de SO_2 et O_2 exprimées en % volumique

k_v : constante de vitesse de la réaction.

t : température en $^{\circ}C$.

Le volume V_c de la masse de contact est donné par :

$$Eq(V) \quad V_c = C \cdot V_g \cdot \tau_0 \quad \text{en } m^3$$

où C : coefficient de réserve du catalyseur
 V_g : ~~de~~ volume des gaz dans les conditions normales (m^3/p)

τ_0 : temps de contact fictif du gaz avec le catalyseur en seconde.

Pour C on admet l'intervalle [1,5 - 2] pour les deux (2) premières couches de catalyseur, pour le reste on considère l'intervalle [1,2 - 1,5].

τ_0 peut être tiré de l'équation (IV) :

$$\tau_0 = \frac{2a}{k_v} \cdot \frac{273 + t}{273} \int \left(\frac{x}{x_e - x} \right)^{0,8} \frac{dx}{2b - ax}$$

IV.4 Quelques éléments sur l'économie mondiale du soufre et de l'acide sulfurique (1969) (1)

Depuis l'apparition du procédé de contact de très nombreuses réalisations existent dans le monde entier. L'évolution de la production mondiale de la matière première (soufre) sous ses différentes formes peut être rassemblée dans le tableau suivant :

Production mondiale (en million de tonnes)						
soufre sous toutes ses formes		soufre élémentaire			autres formes	pyrites
		Frank	recupération	total		
1937	8,3	2,8	-	3,4	4,9	
1948	10,2	4,8	-	5,2	5	
1957	17,6	6,6	1,4	8,9	8,7	
1960	22,4	6,6	2,8	10,6	11,8	
1962	24,2	6,7	4,0	12	3,6	8,8
1964	26,6	7,2	5,1	13,6	3,9	9,1
1966	34,3	9,2	5,7	16,1	5,3	9,9
1968	35	10,2	7,5	19,1	5,7	10,2
1969	38,8	10,8	8,5	21,1	6,7	11

La répartition dans le monde est comme suit :

	soufre et H ₂ S des tonnes	extraction (milliers de tonnes)	soufre élément produit (milliers de t)	4	2	3	
France	1895	980	1710	Maroc	140	-	-
Belgique	197	-	12	Japon	2720	-	345
Chypre	485	440	-	Indes	134	-	4
Finlande	490	-	135	Australie	202	-	12
Allemagne de l'Ouest	685	-	135	U.S.A	10 180	2170	8600
Italie	895	-	75	Canada	4470	2180	3850
Norvège	444	220	4	Mexique	1850	1140	1800
Portugal	279	106	4	U.R.S.S	5625	515	1800
Espagne	1368	480	3	Pologne	2250	1440	2020
Suède	286	-	6	Allemagne Est	390	-	125
Grande Bretagne	555	-	40	Chine	1100	-	180
Afrique du Sud	296	-	11				
Total							

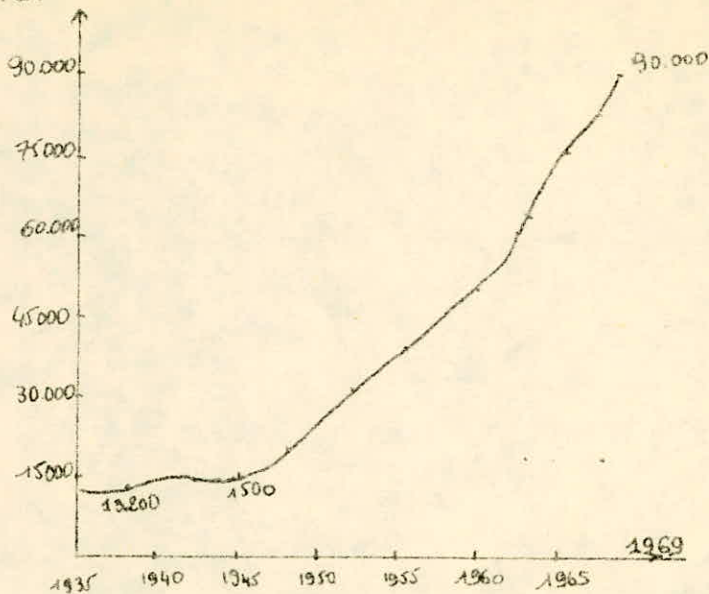
total	soufre poss. les pes formes	exportation	soufre elem. produit
en millions de tonnes	38830	9600	21130

Les plus gros exportateurs mondiaux sont : Canada - U.S.A. - Pologne - Mexique
 - Les éléments essentiels de base à l'évaluation des prix de revient d'une tonne d'acide sulfurique (comptée à 100% H_2SO_4) à partir du soufre élémentaire, des prix normaux à 48% de soufre et d'anhydride pour un atelier de 1000 t/j d'acide sont rassemblés dans le tableau suivant :

		soufre	pyrite à 48% S	anhydride naturel
matière première sulfurée	t	0,337	0,750	2,1
autres matières premières (argile, silice, coke)	t	-	-	0,4
vapeur (produite)	t	-1,3	-1,2	-
vapeur (consommée)	t	0,2	0,2	0,4
électricité	KWh	45	78	230
eau de refroidissement	m ³	25	60	80
eau de procédé	m ³	1,5	1,6	6
ciment produit	t	-	-	1,2
main d'œuvre et relai	h	13	0,7	1,5
entretien (% des investissements)	%	3,5	3,5	3,5
rendement global en fuel	%	95	91,5%	85%
	t	-	-	0,2

Depuis l'utilisation de l'acide sulfurique pour la production des engrais phosphatés et des superphosphates, la production de cet acide est en constant et croissant développement ce qui bien mis en évidence par la courbe ci-dessous, donnant la production mondiale d'acide sulfurique.

En milliers de tonnes.



Le commerce international de l'acide sulfurique est très réduit ce qui est dû essentiellement aux frais de stockage et de transport relativement élevés devant son prix de vente; Raison pour laquelle les usines d'acides sulfuriques sont généralement placées le plus près possibles des lieux d'utilisation, tel est le cas par exemple de l'atelier d'acide sulfurique de Anaba, qui est situé à proximité du complexe des engrais phosphatés.

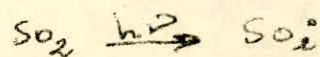
V POLLUTION ET PROTECTION ATMOSPHERIQUE

La production de l'acide sulfurique compte parmi les plus importantes causes de la pollution de l'air, déterminées par l'industrie chimique minérale; et ce par l'évacuation de gaz dans l'atmosphère, entraînant l'anhydride sulfureux (dans le procédé de contact le taux d'émission de SO_2 s'élève de 0,1 à 0,5%). Il existe diverses autres sources de provenance telles que, les centrales électriques, la combustion du charbon et autres. Heureusement, sa concentration reste relativement faible et dépasse rarement $2.000 \mu g/m^3$. Cependant une complication intervient fréquemment, le dioxyde de soufre est susceptible de se transformer dans l'atmosphère en trioxyde de soufre, lequel captant l'humidité ambiante, donne naissance à des aérosols ou suspensions, pendant de longues périodes dans l'atmosphère, d'une dispersion de gouttelettes très fines d'acide sulfurique (diamètre inférieur à un micro (1 μ)). Ce qui provoque de graves problèmes, essentiellement, sur les êtres humains, les plantes et parfois même acidification des sols, si certaines gouttelettes sont raménées par précipitations.

On a tenu ces aérosols pour responsables des drames de la vallée de Meuse en 1930, de Donora 1948 et de Londres en 1948 et 1952.

Le mécanisme de leur formation est complexe, il fait intervenir probablement deux (2) processus différents (22)

- L'un photochimique
en phase gazeuse :



- L'autre catalytique en phase liquide; dans les gouttelettes de brouillard,

certaines sels de fer, de manganèse, présents dans les poussières, agissent comme catalyseurs.

IV.1 Effet du dioxyde de soufre sur l'être humain.

L'effet de SO_2 , semble fortement lié à la synergie entre ce dioxyde et les poussières. La principale caractéristique, est son action sur le système olfactif et sur les voies respiratoires. Le seuil olfactif du dioxyde de soufre, a été établi par Doubrovskaya à $1,6 \text{ mg/m}^3$; concentration décelée par des personnes à l'odorat sensible. Pour les moins sensibles, le seuil est de 4 à 5 mg/m^3 .

Des fortes concentrations provoquent des modifications de la mécanique respiratoires. L'irritation, l'impossibilité d'expulser les sécrétions par l'inhibition des cils, et l'affection des terminaisons nerveuses provoquent la toue.

Les observations épidémiologiques fournissent les résultats suivants (14)

- $120 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de SO_2 avec 100 à $130 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de particules solides (moyenne annuelle) provoquent une augmentation du taux d'affection respiratoire chez les enfants.

- $250 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de SO_2 avec $200 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de particules solides (moyenne quotidienne) l'absentéisme dans les entreprises est élevé.

- $630 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ avec $300 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de particules solides, provoquent une aggravation aiguë des bronchites chroniques.

- $750 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de SO_2 avec $750 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de particules solides, entraînent l'augmentation des maladies graves et de la mortalité.

Notons que des accidents collectifs ont eu lieu par accumulation de polluants dans l'atmosphère. Comme exemple, citons la catastrophe de la vallée de Heuse.

Au début de décembre de l'année 1930, les conditions météorologiques étaient particulièrement caractérisées par un brouillard très intense. De plus une inversion de température empêchait toute ventilation; ainsi les gaz et fumées, rejetés dans l'atmosphère par les industries polluantes, stagnaient. Après trois jours, un très grand nombre d'habitants, commencèrent à souffrir de troubles respiratoires importants: oppression, irritation de la gorge, enrouement, toux avec expectoration et parfois vomissements, quelquefois, irritation des yeux et larmoiement.

A la suite de quoi plusieurs personnes sont mortes. L'examen du sang, les autopsies n'ont rien révélé. Cependant, les lésions observées, ont été des lésions d'inflammation intense et généralisées. Il est à noter que même le bétail fut atteint des mêmes troubles.

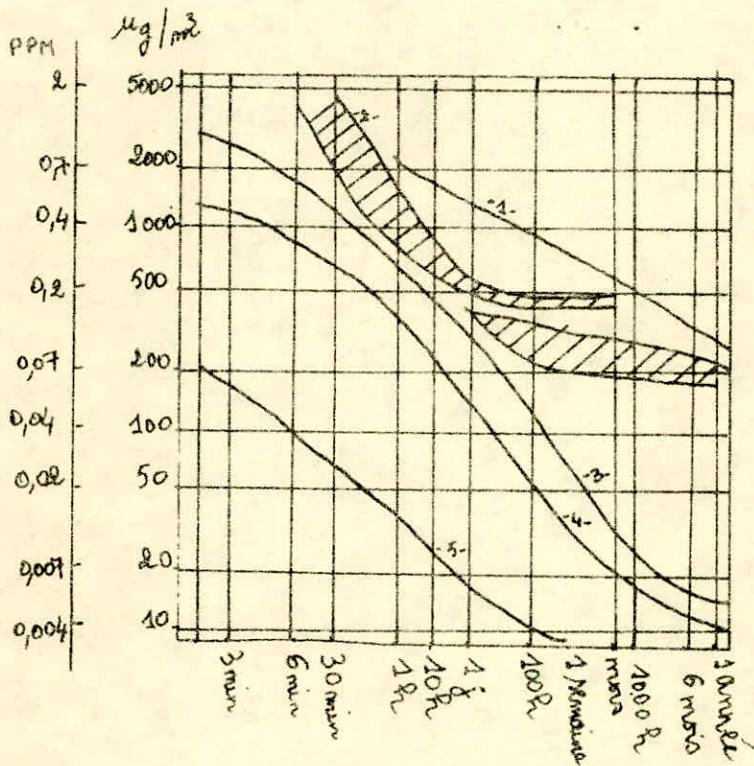
Les conditions météorologiques s'étant modifiées, le brouillard disparut, et tout rentra dans l'ordre brusquement.

Après une enquête poussée, les experts furent unanimes pour conclure que seuls les oxydes de soufre (SO_2 ; SO_3) et les vapeurs d'acides sulfuriques pourraient expliquer ces différents maux.

V.2 Effet nocif du SO_2 sur les plantes:

Les végétaux sont très sensibles au dioxyde de soufre, à doses même inférieures à 1 PPM (24). Ils peuvent même servir d'indicateurs permanents de cette pollution. Les dégâts sont proportionnels au produit ($C \times t$) de la

concentration (c) par le temps (t) d'exposition. des feuilles, changent de couleurs, se rouillent, se décolorent, durcissent surtout entre les nervures et au bord. La figure suivante représente les teneurs moyennes en SO_2 en fonction du temps d'exposition autour d'une centrale britannique de 4000 MW. (24)



- 1. Londres, centre.
- 2. dégâts à la végétation.
- 3. exposition durant 2% du temps.
- 4. Maxima 98% du temps
- 5. moyennes.

23 Protection de l'atmosphère du dioxyde de soufre (21)

A l'objectif classique de l'économie qui consiste à produire du soufre dans les conditions les plus rentables, sont venues s'ajouter deux objectifs du monde industriel moderne :

- élimination des pollutions.
- recyclage des sous produits industriels.

Ils correspondent à la protection de l'environnement et à la protection des richesses matérielles du sous-sol, ce qui a conduit à l'implantation de

nombreuses unités de désulfuration, de captation et d'agglomération des aérosols, à l'emploi de cheminées à grande hauteur, pour l'évacuation et la dispersion des gaz. Dans les derniers développements de la fabrication de l'acide sulfurique, le but essentiel est de réduire la pollution de l'air. A cet effet deux voies sont utilisées :

- l'oxydation sous pression (3 à 5 atm) qui permettrait des rendements améliorés, mais n'a pas donné lieu encore à des réalisations industrielles (1)

- La double catalyse avec double absorption qui permet une oxydation plus complète et réduit la pollution de l'air.

Dans le procédé de contact simple, le dioxyde de soufre qui n'est pas converti, passe par les absorbeurs de contact, où ou il est absorbé par une solution de sulfate de sodium, et se transforme partiellement en bisulfite de sodium, par la suite il est récupéré par extraction.

En plus de ces méthodes, de certains appareils, et même d'installation pour réduire la pollution de l'air, certaines mesures d'aménagement du territoire ont été prises. Ainsi l'implantation d'une industrie peut être réglementée par le choix de terrains qui favorisent l'autopurification de l'air, par des études météorologiques préalables qui orientent le choix vers des lieux où le régime thermique, éolien, hygrométrique et la nébulosité, permettent la diffusion rapide des gaz contenant les substances toxiques.

A ces mesures d'aménagement, s'ajoutent des mesures d'ordre législatif. Leurs principes directeurs sont, naturellement à peu près unanimement, admis et visent d'abord le maintien de la santé et du confort de la population

et en second lieu, la suppression des pertes économiques.

des normes ont été faites et élaborées sur la base d'expériences effectuées sur des animaux, et d'études épidémiologiques « in situ », en employant divers indicateurs plus ou moins proches du mode d'action, dans les conditions de l'air des divers substances toxiques : altération des fonctions respiratoires.

Habituellement, on prend en considération la modification enregistrée à la plus basse concentration. Le tableau suivant regroupe les concentrations maximales admises des oxydes de soufre et de l'acide sulfurique, dans certains pays. (15)

Substance	exprime en	concentration maximale admise				pays
		courte durée		longue durée		
		mg/m ³	P.P.M	mg/m ³	P.P.M	
Ac. sulf.	H ₂ SO ₄	0,3		0,1		URSS
Ac. sulf.		0,03		0,004	(1 an)	Missouri
Ac. sulf.		0,012		0,004		Montana
Ac. sulf.		—		0,1		New-York
Ac. sulf.		0,15		0,05		R. PP
Ac. sulf.	H ⁺	0,1				R. SC
Amly SO ₂		1,3	0,5	0,26	0,2	Colorado
" SO ₂		0,5	0,19	0,15	0,06	R. S. C
" SO ₂		0,78	0,318h	0,52	0,25h	Japon
" SO ₂		2,6	1	0,78	0,3 (3h)	Manitoba
" SO ₂		0,26	1	0,052	0,02 (1 an)	Missouri
" SO ₂		0,65	0,25	0,13	0,05 (30j)	Pennsylvanie
" SO ₂		0,65	0,25	0,13	0,05	Suède

Conclusion:

La pollution chimique comporte un éventail très vaste et qui continue à s'étendre, qualitativement, par l'usage des produits synthétiques nouveaux, et quantitativement, par l'utilisation croissante des substances chimiques dont les effets sur la santé peuvent être graves.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'acide sulfurique est une substance minérale très importante, dont la production est primordiale au développement de nombreuses autres industries. Actuellement près de 50% de l'acide produit dans le monde est utilisé à la préparation des engrais, le reste est réparti entre plusieurs autres industries telles que : l'industrie pétrolière, les diverses industries chimiques, les explosifs et autres.

Dans notre étude nous avons examiné sa préparation basée sur l'oxydation catalytique du gaz sulfureux par l'oxygène :

- oxydation en phase homogène par les oxydes d'azote donnant lieu au procédé des chambres de plomb.
- oxydation en présence de pentoxyde de vanadium, en phase hétérogène, base du procédé de contact sur lequel nous avons insisté. De nombreuses installations de contact existent et diffèrent entre elles, par les matières premières : soufre, pyrites, blende, par les produits préparés : oleums ou acides de divers titres, et aussi par le catalyseur et l'appareillage employés. En principe dans chacune d'elles nous trouvons les quatre phases suivantes :

- Préparation du mélange gazeux réactionnel (combustion du soufre, grillage des pyrites, des minerais sulfurés, décomposition des sulfates)
- Purification des gaz (électrofiltres, refroidisseurs, laveurs, tour de séchage).

- Catalyse (convertisseur)

- Absorption de l'anhydride sulfurique formé (tour d'absorption).

A mesure que les établissements de fabrication de l'acide sulfurique prennent de l'expansion, les problèmes de refroidissement et de corrosion s'accroissent. Plusieurs solutions leur ont été apportées, et elles ont été évoquées dans notre étude.

Vu que le four à couches fluidisées a pris un large développement dans l'industrie, nous avons procédé au calcul des produits résultants du grillage de la pyrite dans un tel four, complété d'un bilan thermique.

Du point de vue économique, n'ayant pu disposer de données à l'échelle nationale qui nous auraient permis de procéder à un calcul. Néanmoins, nous savons que la production d'acide sulfurique en Algérie est à base de soufre importé. Aujourd'hui, certains ateliers connaissent de graves problèmes techniques pouvant entraîner leur fermeture. Cependant il ne faut pas désespérer, notre pays est riche en minerais sulfurés, ce qui peut ouvrir de nouveaux horizons et permet d'être moins dépendant de l'étranger. En effet, cela est très possible et il serait souhaitable que notre pays entreprenne le montage d'une unité de fabrication de l'acide sulfurique à base de ces minerais.

ANNEXE

H ₂ SO ₄	SO ₂ total	masse volumique g/cm ³ à 20°C	capacité calorifique à 20°C cal/gd°	température de fumée °C	température d'ébullition °C
1	2	3	4	5	6
1	0,816	1,0049	0,990	-0,2	100,2
2	1,633	1,0116	0,980	-0,5	100,4
3	2,45	1,0183	0,970	-0,8	100,6
4	3,265	1,0250	0,961	-1,2	100,8
5	4,08	1,0317	0,951	-1,75	101,0
6	4,90	1,0385	0,942	-2,3	101,2
7	5,71	1,0453	0,932	-3,0	101,4
8	6,53	1,0522	0,923	-3,7	101,6
9	7,35	1,0591	0,914	-4,6	102,8
10	7,35	1,0591	0,905	-5,5	102,0
11	8,98	1,0731	0,896	-6,5	102,2
12	9,80	1,0802	0,887	-7,6	102,4
13	10,61	1,0874	0,878	-8,7	102,7
14	11,43	1,0947	0,869	-9,9	102,9
15	12,25	1,1020	0,861	-11,25	103,2
16	13,06	1,1094	0,852	-12,6	103,4
17	13,88	1,1168	0,844	-14,1	103,6
18	14,69	1,1243	0,835	-15,7	103,8
19	15,51	1,1313	0,827	-17,3	104,1
20	16,33	1,1394	0,819	-19,0	104,4
21	17,14	1,1471	0,811	-20,8	104,6
22	17,96	1,1548	0,8025	-22,7	104,9
23	18,78	1,1626	—	-24,6	105,2
24	19,59	1,1704	—	-26,7	105,5
25	20,41	1,1783	0,779	-28,8	105,9
26	21,22	1,1862	—	-31,1	106,3
27	22,04	1,1942	—	-33,4	106,6
28	22,86	1,2023	—	-35,85	107,0
29	23,67	1,2104	—	-38,4	107,4
30	24,49	1,2185	0,741	-41,2	107,9
31	25,31	1,2267	—	-44,2	108,3
32	26,12	1,2349	—	-47,2	108,8
33	26,94	1,2432	—	-50,6	109,0
34	27,75	1,2515	—	-54,3	109,9
35	28,57	1,2599	0,704	-58,5	110,5
36	29,39	1,2684	—	-63,3	111,1
37	30,20	1,2769	—	-68,5	111,7
38	31,02	1,2855	—	-74,5	112,4
39	31,84	1,2941	—	-69,8	113,1

TABEAU

N° I (2)

- Suisse - TABLEAU N° I

1	2	3	4	5	6
40	32,65	1,3028	0,670	-65,2	113,9
41	33,47	1,3116	-	-61,0	114,7
42	34,28	1,3205	-	-57,1	115,6
43	35,10	1,3294	-	-53,4	116,5
44	35,92	1,3384	-	-50,0	117,4
45	36,73	1,3476	0,637	-46,8	118,4
46	37,55	1,3569	-	-43,8	119,5
47	38,37	1,3663	-	-41,0	120,6
48	39,18	1,3758	-	-38,5	121,8
49	40,00	1,3854	-	-36,2	123,1
50	40,82	1,3951	0,605	-34,2	124,4
51	41,63	1,4049	0,599	-32,3	125,8
52	42,45	1,4148	0,5928	-30,9	127,2
53	43,26	1,4248	0,586	-29,6	128,7
54	44,08	1,4350	0,580	-28,3	130,4
55	44,90	1,4453	0,574	-27,1	132,0
56	44,71	1,4557	0,568	-25,9	133,8
57	46,53	1,4662	0,562	-24,8	135,7
58	47,35	1,4768	0,557	-24,5	137,6
59	48,16	1,4875	0,551	-24,35	139,6
60	48,98	1,4983	0,545	-25,8	141,8
61	49,79	1,5091	0,539	-27,15	144,0
62	50,61	1,5200	0,534	-28,85	146,4
63	51,43	1,5310	0,528	-30,8	148,8
64	52,24	1,5421	0,522	-33,0	151,4
65	53,06	1,5533	0,517	-35,3	154,1
66	53,88	1,5646	0,511	-37,75	156,8
67	54,69	1,5760	0,506	-40,3	159,7
68	55,51	1,5874	0,5003	-	162,8
69	56,53	1,5989	0,4948	-44	165,9
70	57,14	1,6105	0,4894	-42,0	169,2
71	57,96	1,6221	0,4841	-40,6	172,6
72	58,78	1,6338	0,4787	-39,8	176,2
73	59,59	1,6456	0,4734	-39,6	179,9
74	60,41	1,6574	0,4682	-40,0	183,8
75	61,22	1,6692	0,4629	-51,0	187,8
76	62,04	1,6810	0,4577	-28,1	191,2
77	62,86	1,6928	0,4525	-19,4	196,2
78	63,67	1,7043	0,4473	-13,6	200,7
79	64,49	1,7158	0,4422	-8,2	205,4
80	65,30	1,7272	0,4371	-3,0	210,2

1	2	3	4	5	6
81	66,12	1,7383	0,4320	1,5	215,2
82	66,94	1,7491	0,4269	4,8	220,4
83	67,75	1,7594	0,4218	7,0	225,7
84	68,57	1,7698	0,4168	8,0	231,3
85	69,39	1,7786	0,4118	7,9	237,1
86	70,20	1,7872	0,4068	6,6	243,0
87	71,02	0,7951	0,4018	4,1	249,2
88	71,84	1,8022	0,3968	0,5	255,5
89	72,65	1,8087	0,3918	-4,2	262,1
90	73,47	1,8144	0,3869	-10,2	268,9
91	74,28	1,8195	0,3820	-17,3	275,9
92	75,10	1,8240	0,3771	-25,6	283,2
93	75,92	1,8279	0,3721	-35,0	290,6
94	76,73	1,8312	0,3672	-30,8	298,4
95	77,55	1,8337	0,3624	-21,8	306,3
96	78,36	1,8355	0,3575	-13,6	314,3
97	79,18	1,8363	0,3526	-6,3	323,0
98	80,00	1,8365	0,3477	0,1	332,4
99	80,81	1,8342	0,3429	5,7	318,0
100	81,63	1,8305	0,3380	10,45	296,2

TABLEAU N° II

temperature °C	N/m ²	temperature °C	N/m ²	temperature	N/m ²
-60	1,333	10	1225	30	4250
-50	5,332	11	1306	31	4460
-40	16,00	12	1400	32	4720
-30	40,00	13	1470	33	5000
-20	120	14	1600	34	5270
-10	254	15	1710	36	5900
-9	274	16	1816	38	6670
-8	307	17	1940	40	7330
-7	334	18	2070	42	8150
-6	360	19	2100	44	9060
-5	400	20	2340	46	10.10 ³
-4	440	21	2480	48	11,1.10 ³
-3	480	22	2640	50	12,3.10 ³
-2	520	23	2830	60	19,9.10 ³
-1	560	24	2990	70	31,4.10 ³
0	615	25	3180	80	47,2.10 ³
2	706	26	3380	90	70,1.10 ³
4	814	27	3580	100	101,3.10 ³
6	935	28	3800		
8	1065	29	4020		

Pression de vapeur saturante de l'eau
à différentes températures. (2)

TABLEAU N° III

t °C	N ₂	air	O ₂	H ₂ O vap	SO ₂	SO ₃
0	1,017	1,005	0,977	1,855	0,607	0,594
100	1,042	1,009	0,925	1,867	0,636	0,663
200	1,047	1,013	0,938	1,888	0,662	0,708
300	1,051	1,020	0,951	1,913	0,687	0,746
400	1,059	1,030	0,964	1,938	0,708	0,782
500	1,068	1,040	0,977	1,968	0,724	0,812
600	1,078	1,051	0,990	2,001	0,741	0,838
700	1,089	1,061	1,003	2,031	0,754	0,862
800	1,100	1,071	1,017	2,064	0,766	0,883
900	1,110	1,081	1,026	2,098	0,775	0,901
1000	1,120	1,091	1,034	2,131	0,783	0,918
1100	1,130	1,101	1,042	2,165	0,791	
1200	1,139	1,110	1,051	2,194	0,800	
1300	1,147	1,118	1,059	2,228	0,808	
1400	1,156	1,126	1,063	2,257	0,816	
1500	1,164	1,130	1,072	2,286	0,825	

Chaleurs spécifiques moyennes (KJ/kg d°) à des
températures différentes. (2)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ① R. Dumon - chimie et industrie - Génie chimique (vol 104 N°19) - Nov 1971
- ② V. Gotchev et col. - calculs en chimie minérale industrielles
Technica, Sofia 1970 (Bulgarie)
- ③ Djoglev, D; Stichev D - manuel de calcul, chimique
Sofia 1964
- ④ Dikina P.V. - calcul en chimie industrielle minérale
Moscou 1967
- ④' Borikov C.D. - Calcul de la technologie, chimique
Moscou 1966
- ⑤ Maligne K.H et col. - technologie de l'acide sulfurique
Moscou 1950
- ⑥ Ameline A.G - production de l'acide sulfurique
Moscou 1967
- ⑦ Ivanov P.G - technologie de l'acide sulfurique
Sofia 1965
- ⑧ D. Fyfe, R. Vanderland et J. Rodda - chemical engineering progress
N°3 vol 73 - 1977.
- ⑨ K. Wimmacher et L. Kuchler - technologie minérale
tome 3. ed. Eyrolles 1964
- ⑩ P. Pascal - Nouveau traité de chimie minérale
tome 13 - 2^e fascicule. ed. Masson et C^{ie} 1961.
- ⑪ P. Baud - Traité de chimie industrielle - Grande industrie chimique
tome 1. ed. Masson et C^{ie} 1951.
- ⑫ B. Dumoulin - chimie minérale industrielle
tome 2 - 197
- ⑬ A. Desart et col - chimie minérale
17^e édition
- ⑭ Frans. et Emmanuelle d. Dictionnaire de l'environnement
Marabout université - Belgique 1975.
- ⑮ Matei B, Parcu U - Pollution et protection de l'atmosphère
Technica - Bucarest 1974 (ed Eyrolles)
- ⑰ S. Chitour - chimie des surfaces.
1979.
- ⑱ Devalez - Ouahes - chimie générale
- ⑲ G. Devoré - chimie générale
tome II 3^e édition
- ⑳ Belov - principes technologiques de synthèses
pétrochimiques.
- ㉑ Bibliothèque de font des grands thèmes
la pollution - 1975.

- (22) P. Chauvin et A. Roud - La pollution atmosphérique -
 Que. sais-je? 1974
- (23) Dr. A. Aroua - L'homme et son milieu
 SNED n° ed: 531/1977.
- (24) Manuel d'ingénieurs de chimie
 tome 2. Sofia (Bulgarie) 1973
- (25) Kasatkin - Génie chimique (en russe).
 Moscou 1960
- (26) Br. S.E. Mallet - Chimie et industrie. Génie chimique
 vol 104 n°9 1971.
- (27) J.J. Baron - techniques de l'ingénieur, maintenance
 tome 3 de généralités 931-985.
- (28) Henri Guerin - Chimie industrielle - La grande industrie chimique -
 tome 1. 1962.

