

4/87
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المكتبة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention d'un diplôme d'ingénieur d'Etat

SUJET

Etude Théorique de la Production du Phosphore et de l'Acide Phosphorique

Proposé par :

A. BENDJAMA

Etudié par :

A. BIRECHE

Dirigé par :

A. BENDJAMA

PROMOTION : JANVIER 1987

E.N.P. 10, Avenue Hacén Badi - EL-HARRACH — ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention d'un diplôme d'ingénieur d'Etat

SUJET

Etude Théorique de la Production du Phosphore et de l'Acide Phosphorique

Proposé par :

A. BENDJAMA

Etudié par :

A. BIRECHE

Dirigé par :

A. BENDJAMA

PROMOTION : JANVIER 1987

E.N.P. 10, Avenue Hacén Badi - EL-HARRACH — ALGER

MEMBRES DE JURY
- O-O-O-O-O-O-O-O-O-

- Présidente :

Mme MEFTI

Maitre assistante.

- Examineurs:

Mme ABBAS TURKI

Maitre assistante.

M^{me} F. YAGOUB

Maitre assistante.

M^{me} MEZIANI

Maitre assistante.

M^r. A. BENDJAMA

Maitre assistant .

// REMERCIEMENTS & DEDICACES //
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur A. BENDJAMA qui m'a dirigé et suivi au cours de l'élaboration de ce projet de fin d'études .

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Madame MEFTI pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury , ainsi que Mesdames : ABBAS TURKI & F. YAGOUB & MEZIANI . d'avoir accepté de juger mon travail.

En fin je dédie ce modeste travail :

A mon père .

A ma mère .

A mes frères et soeurs .

A tous ce qui me sont chers .

En témoignage de ma profonde gratitude .

A. BIRECHE



DEPARTEMENT DE : GENIE CHIMIQUE ----- دائرة

PROMOTEUR : A. BENDJAMA ----- موجه

ELEVE INGENIEUR: A. BIRECHE: ----- تلميذ مهندس

الموضوع: دراسة نظرية لإنتاج الفسفور وحامض الفسفور بالطريقة الحرارية
الملاخص: في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية
والطرق المستعملة للحصول على الفسفور وحامض الفسفور
كما قمنا بعد ذلك بحساب التوازنات الحرارية والحماضية
لوحدة إنتاج حامض الفسفور بالطريقة الحرارية لواقع
طن من الفسفور كما قمنا في الأخير بحساب حراري
لمبرد حراري، كذلك أعطينا تقديرات عامة

SUJET: Etude théorique de la production du phosphore et de l'acide phosphorique par voie électrothermique.

RESUME: Notre travail consiste à l'etude des caractéristiques physico-chimiques et du processus technologiques de fabrication du phosphore et de l'acide phosphorique, nous avons ensuite donné des bilans de matière et de chaleur d'une installation de production d'acide par voie thermique pour une tonne de phosphore. Enfin nous avons fait un calcul thermique d'un échangeur de chaleur, nous avons donné des considerations d'ordre général.

SUBJECT : Theoric study of phosphor and phosphoric acid production
ABSTRACT: Our work is a study of physical and chemical characteristics and the technologycal process of phosphor and phosphoric acid production. We have then established the balance of the equations of heat and mass transfer of installation of phosphoric acid using the electrothermal process of capacity of one ton of phosphor. Finally we have done a thermal calculation of heat exchanger and general considerations.

TABLE DE MATIERES

I-INTRODUCTION.....	1
II-Propriétés physiques et chimiques	
a- Le phosphore	3
b- L'acide phosphorique	6
III-Méthodes de production	
A-Obtention du phosphore:	
1- Au four électrique	13
2- Au haut fourneau	13
3- Principaux types de procédés	14
4- Préparation du phosphore rouge	17
B-Obtention de l'acide phosphorique	
1-Par voie humide	18
2- Par voie thermique	18
3-Divers procédés de production	20
IV- Importance du phosphore et de l'acide phosphorique:	
a- Le phosphore et la vie de l'homme.....	22
b- Le phosphore dans l'alimentation humaine	23
c- Le phosphore dans les matières plastiques	24
d- Le phosphore dans l'industrie métallurgique	24
e- Utilisation de l'acide phosphorique	26
V- Acide de voie thermique:	
A- Matières premières	27
B- Four utilisé pour la production du phosphore	32
C- Théorie de la sublimation du phosphore	36
D- Schémas technologiques et méthodes de production	
1- Technique de production du phosphore	42
2- Technique de production de l'acide phosphorique	44
A-Bilan de matière de la tour de combustion	46

B-Bilan de matière de l'électrofiltre50
C-Bilan de chaleur de l'installation51
3-Calcul thermique d'un échangeur60
VI-Considération d'ordre général64
VII-Conclusion général68

TABLE DES TABLEAUX

--O-O-O-O-O-O-O-O-O-

- Tableau 1: Tableau donnant la viscosité cinématique en 'Cst' en fonction de la concentration de l'acide et la température.
- Tableau 2: Tableau récapitulant le bilan de matière de la tour de combustion.
- Tableau 3: Tableau récapitulant le bilan de matière de l'électro-filtre.
- Tableau 4: Tableau récapitulant le bilan de chaleur de l'installation

TABLE DES FIGURES

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Figure 1: Diagramme d'équilibre des phases du système $H_3PO_4 - H_2O$.

Figure 2: Consommation mondiale des phosphates connue 1949-1965 .

Figure 3: Schéma d'un four électrique à phosphore .

Figure 4: Schéma opérationnel d'une installation de production
du phosphore .

Figure 5: Schéma opérationnel d'une installation de production
de l'acide phosphorique .

Figure 6: Schéma d'un échangeur de chaleur .

INTRODUCTION

L'histoire rapporte que c'est l'alchimiste allemand BRAND qui a été le premier à avoir préparé du phosphore à Hambourg dans la deuxième moitié du 16^{ème} siècle (1669). (1)

Cet alchimiste cherchait à extraire la pierre philosophale, de l'urine humaine, Le procédé a été tenu secret. IL semble avoir été retrouvé plus tard par d'autres chercheurs. Environ cent ans plus tard (1770), GAHN avait découvert l'acide phosphorique dans les os. Le phosphore est depuis sa découverte le symbole d'un corps lié de façon étroite à la double notion de vie et de lumière. Il jouit ainsi d'un double attrait, il a même été l'objet d'une véritable vénération à travers les âges.

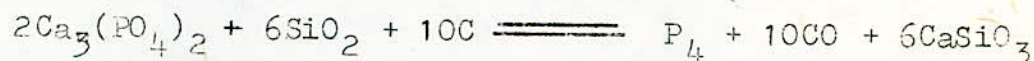
Le phosphore possède des propriétés si particulières et si remarquable, que sa découverte n'a pu manquer d'exciter un bien vif intérêt et de faire époque dans la science.

L'algérie dispose dans son sous-sol de vastes ressources en phosphates, ce dernier représente la matière première de la production de l'acide phosphorique pur et des engrais phosphatés.

Dû aux grands besoins en acide phosphorique, les producteurs ont construit des unités productrices de plus en plus grandes.

Le procédé qui répond le plus aux besoins est la voie électrothermique, que nous allons traiter.

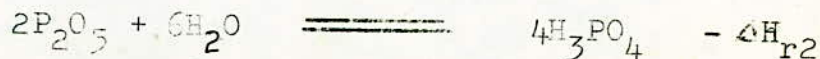
- Au départ des phosphates naturels par addition simultanée de la silice et de carbone chauffés au four électrique à une température élevée vers 1500°C donnent de la vapeur de phosphore qui après être condensée rapidement, fournit le phosphore blanc :



Le phosphore blanc par oxydation donne l'anhydride phosphorique:



Et par hydratation de ce dernier donne l'acide phosphorique:



On évite de cette manière les traitements par voie humide longue et coûteuse. (1)

La fabrication de l'acide phosphorique par voie électrothermique 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 phosphatés et l'industrie pharmaceutique .

Un grand nombre d'autres industries en font usage, parmi celles ci nous avons:

Les détergents, les traitements de surface des métaux, l'industrie papetière, le domaine alimentaire et d'autres.

Le phosphore et l'acide phosphorique s'affirment comme des produits indispensables à la vie de l'homme, comme à la vie des animaux.

Dans le développement de notre travail, nous avons étudié la production du phosphore et l'acide phosphorique par voie électrothermique. Nous avons à cet effet donné les schémas du procédé et nous avons décrit le fonctionnement. nous avons ensuite effectué des calculs de bilan de matière et de chaleur.

Enfin nous avons donné un calcul thermique d'un échangeur, et quelques questions d'ordre général.

II:

/PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES/

a -LE PHOSPHORE

b -L'ACIDE PHOSPHORIQUE

II/ a LE PHOSPHORE :

En l'état naturel; le phosphore n'existe pas à l'état libre dans la nature. Il est cependant très répandu dans le règne minéral à l'état de phosphates et principalement de phosphorite $Ca_3(PO_4)_2$ et d'apatite $Ca_3(PO_4)_2CaFCl$.

dans le règne animal et végétal, on le trouve surtout sous forme de phosphates et, en minime quantité sous forme de combinaisons organiques; l'état de phosphate de calcium dans les liquides de l'organisme "sang et urine"; à l'état de combinaisons organiques, les lécithines, dans le cerveau, les nerfs, le lait, etc...

Le phosphore se trouve habituellement sous deux formes :

- le phosphore blanc : "phosphore ordinaire" .
- le phosphore rouge "amorphe" .

Ces deux variétés diffèrent profondément tant pour leur aspect que par leurs propriétés physiques et chimiques .

a- propriétés physiques du phosphore blanc:

- le phosphore solide est incolore et transparent. La teinte ambrée qu'il présente de façon plus ou moins importante est due à des traces de phosphore rouge. C'est un corps flexible et mou. Le phosphore blanc est toxique, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans le sulfure de carbone .

Il présente une odeur alliée, caractéristique, due sans ^{doute} à son oxydation à l'air. L'indice de réfraction de la vapeur de phosphore, mesurée par Leraux, a été trouvée égale à 1,001364. (2)

La vapeur de phosphore mêlée à l'hydrogène brûlé à l'air avec une flamme verte : ce phénomène constitue pour le phosphore un réactif très sensible

point de fusion : $44,1^{\circ}\text{C}$. point d'ébullition : 282°C .

Température d'allumage : 60°C . chaleur de vaporisation : 101Kcal/Kg

Chaleur spécifique entre 49 et $98^{\circ}\text{C} = 0,2045\text{Kcal/Kg}^{\circ}\text{C}$

poils spécifique à 18°C est $1,828$ "solide"

poils spécifique à 44°C est $1,805$ "solide" (2)

- phosphore liquide :

La température de fusion a été déterminée par un grand nombre d'expérimentateurs. Les valeurs récentes conduisent à des chiffres compris entre 44 et $44,2^{\circ}\text{C}$.

TAMMANN traduit l'influence de la pression par la formule

$$T_f = 43,93 + 9,275P - 0,5 \cdot 10^{-6}P^2 \quad "P \text{ en } \text{Kg/cm}^2"$$

poils spécifique à 100°C égale à $1,485$

La chaleur spécifique est : $0,2045\text{Kcal/Kg}^{\circ}\text{C}$ d'après PERSON.

$0,2003\text{Kcal/Kg}^{\circ}\text{C}$ d'après DESAINS. on a proposé la valeur :

$$C_p = 0,197 - 768 \cdot 10^{-6}T - 317 \cdot 10^{-9}T^2 \quad \text{de } 50 \text{ à } 150^{\circ}\text{C}. (2)$$

- phosphore gazeux :

La température d'ébullition du phosphore gazeux a été mesurée par DALTON, qui a indiqué 288°C .

b-Propriétés chimiques:

Le phosphore blanc agit sur presque tous les métalloïdes et les métaux, c'est un corps très réactif.

Avec l'oxygène l'action est violente, on a rapidement l'anhydride phosphorique P_2O_5 avec un grand dégagement de chaleur (369Kcal par molécule de P_2O_5 formée). Il faut donc conserver le phosphore blanc à l'abri de l'air (sous l'eau).

Avec le fluor, le chlore, le brome, les réactions sont violentes avec production de détonation ou de flamme.

Avec l'hydrogène, l'action se produit sous l'effet de la pression ou de la décharge électrique.

Le ^{réactif} avec le soufre est lente à température ordinaire, violente et explosive à chaud.

Les métaux réagissent tous avec le phosphore à température plus ou moins élevée. Le phosphore est absorbé par l'argent, l'or.

Les phosphures métalliques sont souvent utilisés dans la métallurgie. Du fait de son avidité pour l'oxygène, le phosphore joue le rôle de réducteur vis-à-vis d'un grand nombre de dérivés oxygénés: c'est le cas de l'acide sulfurique à chaud ($SO_2 \rightarrow H_2S$) et de l'acide phosphorique \rightarrow (acide phosphoreux).

L'eau, les alcalis en solution peuvent être décomposés à chaud pour donner de l'hydrogène phosphoré, des phosphites, des phosphates et de l'acide phosphorique.

c-Propriétés physiologiques:

Le phosphore blanc est un des poisons les plus violents que l'on connaisse. A dose de 5 centigrammes dans l'organisme, il provoque la mort chez l'adulte. C'est son affinité pour l'oxygène qui entraîne la disparition d'oxygène dans le sang;

Du fait de sa volatilité, le phosphore peut produire une intoxication lente (troubles gastriques, colique, troubles nerveux).

Ces accidents étaient observés autrefois chez les ouvriers des manufactures d'allumettes. (3)

L'utilisation du phosphore amorphe a fait disparaître cette maladie.

d-Phosphore rouge (amorphe).

Propriétés : On considère que le phosphore dit rouge ou amorphe est constitué par un mélange mal défini de plusieurs variétés, ses caractéristiques varient surtout suivant son mode de préparation. Du point de vue chimique on peut dire que les propriétés du phosphore rouge sont celles du phosphore blanc atténuées, la chose est particulièrement nette pour les propriétés d'oxydation. Comme le phosphore blanc, le phosphore rouge s'oxyde lentement à froid mais seulement à l'air humide et sans luire dans l'obscurité, l'inflammation ne se produit qu'à des températures élevées, toujours supérieures à 250°C , la chaleur de combustion est plus faible qu'avec le phosphore blanc.

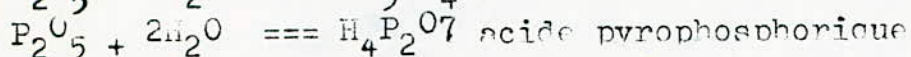
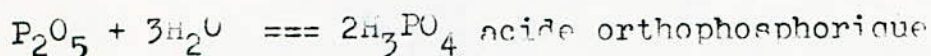
La vitesse de vaporisation est faible. Le phosphore rouge, au contraire du phosphore blanc, peut se conserver indéfiniment. Le phosphore rouge est insoluble dans les solvants du phosphore blanc. Seule l'essence de térébenthine en dissoudrait à chaud une petite quantité.

II_b - I. L'ACIDE PHOSPHORIQUE :

a/ Propriétés physiques :

Formule brute : H_3PO_4

L'acide phosphorique est un acide oxygéné du phosphore pentavalent. C'est l'un des trois hydrates de l'anhydride phosphorique P_2O_5 .



L'acide pur à 100% se présente sous forme orthophosphorique:

C'est un solide blanc incolore à saveur acide, l'anhydride phosphorique fond à 44,3°C pour donner un liquide sirupeux.

La dissolution un peu moins concentrée, abandonne des cristaux clinorombique "hydrates" ayant pour composition " $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ " fusibles à 29,3°C, le poids spécifique de l'acide anhydre fondu est égale à 1,884 d'après THOMSON ou 1,880 "SCHIFF".

L'acide commercial représente une solution aqueuse de 65 à 85% H_3PO_4 ou 48 à 55% P_2O_5 .

Les données thermodynamiques relatives à l'acide sont assez mal connues; la chaleur moléculaire de fusion de l'acide anhydre à été déterminée par THOMSEN et par BERTHELOT, qui donnent un chiffre voisin de -2520 cal. (2)

La chaleur de formation à été évaluée par THOMSEN et par GIRAN; (4)

	acide cristallisé	fondu	dissous
THOMSEN	302600 Cal	300080	305290
GIRAN	305840 "	303330	308340

La chaleur de dissolution "D" d'une molécule de l'acide cristallisé anhydre dans "n" molécules d'eau prend les valeurs suivantes à 18°C (4)

n	D"Cal"	n	D"Cal"
400	2790	20	2320
200	2730	9	1890
100	2650	3	680
50	2550		

Tableau 1:
 - Tableau donnant la viscosité cinématique en "Cst" en fonction
 de la Concentration de l'acide et la température. -7-

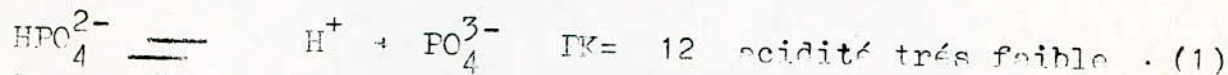
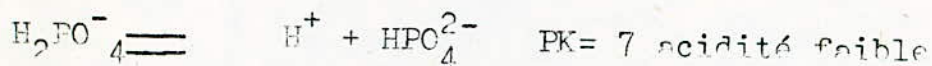
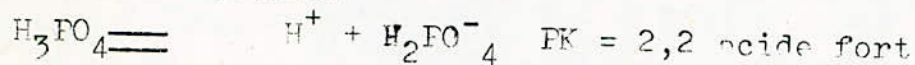
Concentration		TEMPÉRATURE « °C »							
P_2O_5	H_3PO_4	20	30	40	60	80	100	140	180
0	0	1	0,8	0,66	0,48	0,37	0,30		
3,62	5	1,1	0,89	0,74	0,54	0,42	0,33		
7,24	10	1,2	0,99	0,83	0,61	0,47	0,38		
14,49	20	1,6	1,3	1,1	0,78	0,60	0,48		
21,74	30	2,2	1,7	1,4	1	0,79	0,62		
36,23	50	4,3	3,3	2,6	1,8	1,4	1,1		
54,32	75	15	10	7,8	4,8	3,3	2,4		
61,57	85	28	19	14	8,1	5,1	3,8	2,2	
72,43	100	140	81	53	25	14	9,2	45	2,9
83,3	115				1500	600	250	68	28

b-Quelques propriétés thermodynamiques de $L'H_3PO_4$: (5)

	ΔH_f° (Kcal/mole)	S° (ue)
H_3PO_4 (aq)	-308,2	42,1
$H_2PO_4^-$ (aq)	-311,3	21,3
HPO_4^{2-} (aq)	-310,4	-8,6
PO_4^{3-} (aq)	-306,9	-52

c-Propriétés chimiques:

L'acide phosphorique est un triacide. Il se dissocie donc en échelons suivant:



La première fonction acide correspond à un PH de 1,52; c'est une acidité assez forte. La deuxième celle d'un acide faible et la troisième celle d'un acide très faible.

L'action d'une molécule d'acide phosphorique, en solution sur une molécule de soude dégage 14830 Cal d'après THOMSEN 14680, d'après BERTHELOT. Sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique perd de l'eau à partir de 160°C et se transforme en acide pyrophosphorique, polyphosphorique et métaphosphorique.

Par action du fluor sur les solutions d'acide phosphorique à des températures inférieures à 10°C, il se forme de l'acide monophosphorique par fluoration très lente on obtient aussi de l'acide perphosphorique " $\text{P}_2\text{O}_8\text{H}_4$ ". Par action de HF on observe une réaction équilibrée, avec production d'acide monofluosphorique et de l'eau selon la réaction:



Les chlorures de phosphore transforment l'acide phosphorique en métaphosphorique et pyrophosphorique.

L'acide phosphorique se combine avec l'acide perchlorique pour donner le composé d'addition $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HClO}_4$. Ce composé dissous dans le nitrate de méthyle est décomposé par le courant électrique le radical phosphorique se comportent comme cation l'acide phosphorique décompose l'iodure d'azote avec formation d'ammoniac.

II

L'acide phosphorique possède une grande tendance à s'unir aux oxydes de métalloïdes ou de métaux en laissant des composés généralement cristallisés, l'acide phosphorique absorbe l'éthylène à température élevée pour la formation de l'acide éthylphosphorique.

L'acide phosphorique réagit sur les phénols et le goudron de bois.

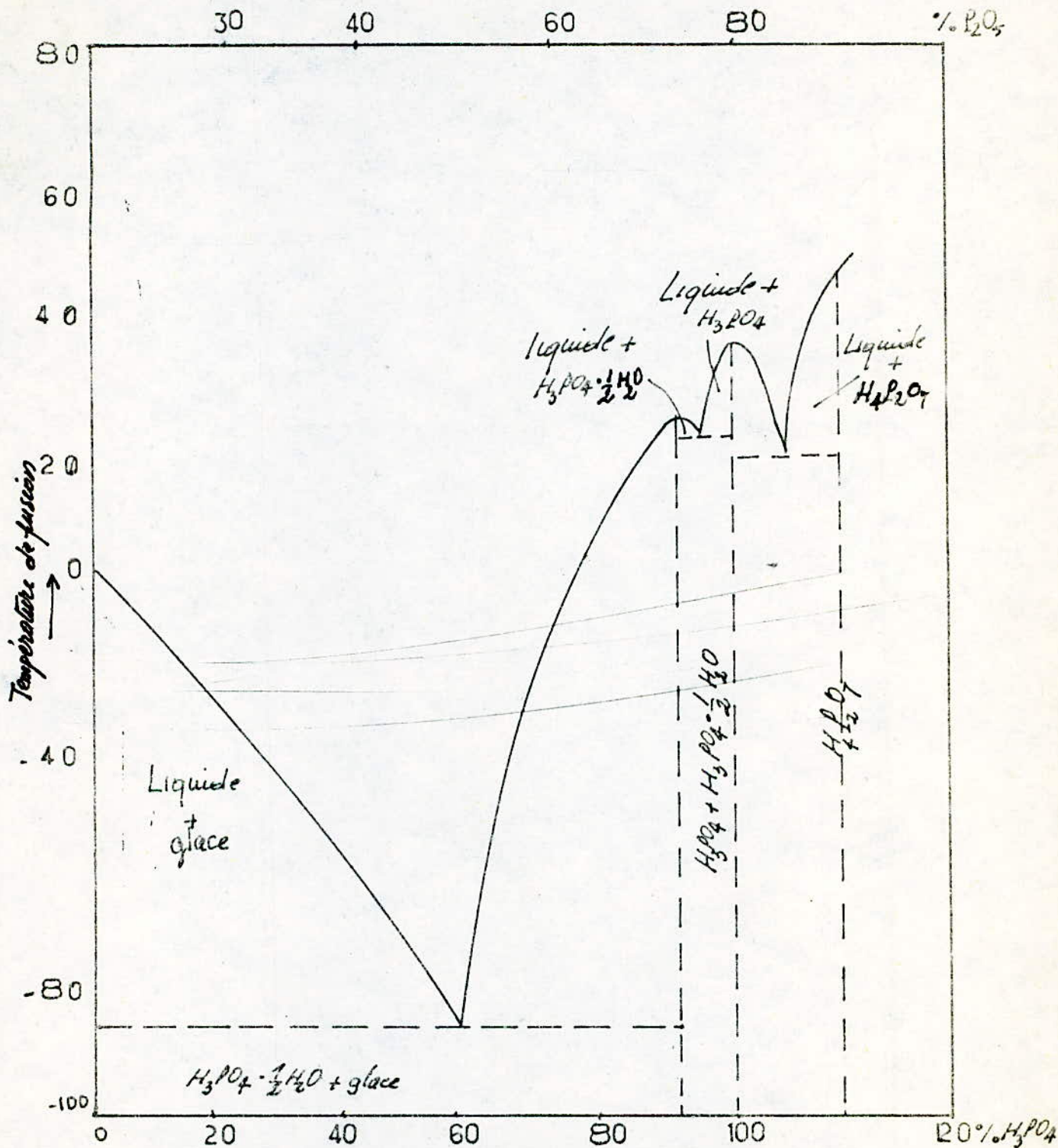


Diagramme d'équilibre des phases du système $H_3PO_4 - H_2O$

FIG: 1

III:

/ METHODES DE PRODUCTION /

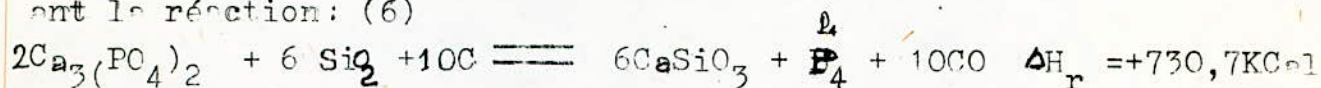
A:OBTENTION DU PHOSPHORE

B:OBTENTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

III/A-OBTENTION DU PHOSPHORE:

1-Obtention du phosphore au four électrique

Le phosphore blanc est obtenu par réduction du phosphate tricalcique à l'aide de carbone avec une addition de SiO_2 qui a pour but de retenir les métaux sous forme de silicates suivant la réaction: (6)



2-Obtention du phosphore au haut fourneau:

A la différence du four électrique la température de réaction nécessaire est obtenue ici par combustion de charbon dans l'air chaud, la combustion n'étant poussée que jusqu'à la formation du monoxyde de carbone. Pour le chauffage préalable de l'air de combustion, une partie des gaz de réaction est prélevée et brûlée dans des copeurs après addition d'air. Les gaz de combustion sont ensuite utilisés pour la fabrication de l'acide phosphorique.

Comparaison des deux techniques:

La production du phosphore dans les fours électriques ont pour avantage que des phosphates de moindre qualité, dont la teneur en P_2O_5 est moindre, peuvent être utilisés à la fabrication de phosphore pur et donc d'acide phosphorique. De plus les frais d'installation d'un haut fourneau à phosphore sont à peu près le double de ceux d'une installation de deux fours électriques. Dans des conditions locales particulièrement favorable, le haut fourneau à phosphore pourra peut-être avoir une valeur économique là où l'on disposera d'oxygène ou d'air enrichi en oxygène.

3-Principaux types des procédés:

3-a Procédé de SCHEFFÉ:

On commence par brûler les os au rouge vif; la cendre est recueillie et pulvérisée, elle contient environ 40% d'anhydride phosphorique de la chaux et des oxydes métalliques divers (oxydes de fer, alumine, etc...)

Le phosphate tricalcique n'étant que difficilement réductible par le charbon, on le transforme en métaphosphate réductible.

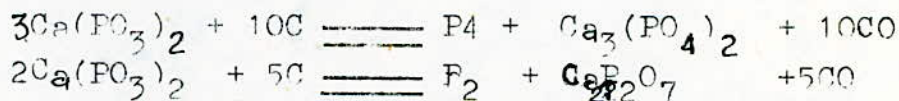
Pour cela on délave la cendre dans de l'eau chaude et on ajoute de l'acide sulfurique en quantités calculées pour transformer le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique soluble, selon la réaction suivante:



Le sulfate de calcium, insoluble, précipite; après repos, on déconte le liquide surnageant, on l'évapore à consistance sirupeuse et on le mêle avec du charbon de bois. On chauffe alors modérément de façon à transformer le phosphate monocalcique en métaphosphate.



ensuite on porte au rouge blanc; le métaphosphate est réduit suivant l'une des réactions (6)



La distillation du phosphore commence vers 750°C et se termine entre 1100°C. Les vapeurs sont condensées sous l'eau.

Ce procédé n'est employé qu'avec les vieux os, dont on ne peut plus extraire l'osseine. On voit en outre qu'il présente l'inconvénient de faire perdre une partie du phosphore.

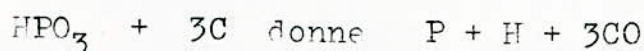
3-b Procédé de COTIGNET:

Il consiste dans le traitement, par l'acide chlorhydrique faible, des os d'abord dégraissés. La matière organique reste inaltérée et le phosphate passe en solution sous forme de sel monocalcique, que l'on précipite ensuite par addition de chaux à l'état de phosphate bicalcique $[(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2]$. Traité par l'acide sulfurique, le phosphate bicalcique donne du sulfate de calcium insoluble que l'on sépare par filtration.

La liqueur d'acide phosphorique est évaporée à 60°C. On ajoute alors du charbon de bois et l'on chauffe légèrement de façon à transformer l'acide orthophosphorique en acide métaphosphorique



L'élévation de la température provoque la réduction de l'acide métaphosphorique par le charbon



Les vapeurs de phosphore sont condensées sous l'eau

En dehors de la récupération de l'osséine, ce procédé présente l'avantage d'extraire tout le phosphore contenu dans les os.

Composition des os d'après FREMY (2)

osséine	25 - 30 %
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	52 - 68 %
$\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$	0 - 2 %
CaCO_3	2 - 10 %
Autres sels	0 - 2 %

3-c Procédé de PIESTERITZ :

Piesteritz utilise un four de diamètre intérieur de 8m et une hauteur de 6m, le corps du four a une chemise en acier coulé qui est garnie au fond et dans la partie inférieure cylindrique avec des pierres de carbone, dans la partie supérieure avec de la chaux ou du béton. Les parois du four ainsi le fond sont arrosés avec de l'eau. Trois électrodes de 1,4m de diamètre chacune sont placées en triangle au milieu du four et sont tenues par un

support spécial. Le four est alimenté de façon régulière par des tubes qui le sont à leur tour par un répartiteur.

La température à l'intérieur du four est d'environ 1400°C au bas. En raison de la formation de monoxyde de carbone le four fonctionne sous une légère surpression pour éviter les explosions.

La surpression est obtenue par un gaz de rinçage inerte qui est introduit aux ouvertures d'alimentation. Les gaz résiduels sortent avec une température de 300 à 400 °C et une teneur d'environ 400g de phosphore par m³; dans les chambres de dépoussirage qui sont placées immédiatement après le four. Avant leur sortie, toutefois, ils traversent la charge qui n'est pas encore fondu et qui retient une partie des poussières.

Le ferrophosphore produit au cours du procédé est de temps en temps prélevé dans la partie la plus basse du four. Le laitier est évacué environ toutes les quatre heures (l'ouverture de vidange du laitier se trouve un peu plus haut de l'ouverture de ferrophosphore.)

Les ouvertures de coulée sont constituées par des tubes en fonte refroidie à l'eau à l'intérieur des quels se trouvent de petits tubes en cuivre également refroidis.

Les gaz du four passent avec 300 à 400 °C à deux chambres à poussière électrique, placées l'une après l'autre. Dans la première chambre on élimine environ 90% des poussières, dans la deuxième les 10% restants.

Le gaz sort de la deuxième chambre de dépoussiérage dans trois laveurs placés en série. Le phosphore est condensé quantitativement avec une pureté de 99,8 à 99,9 %, la température de l'eau dans les deux premiers laveurs est de 60 à 90 °C, dans le dernier de 20 à 30 °C. (6)

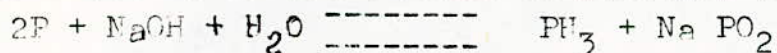
Les gaz libres de phosphore, qui contiennent de 90 à 92 % de CO, sont immédiatement utilisés pour d'autres besoins, par exemple pour l'atelier de frittage, pour le chauffage de four de séchage.

4 Préparation du phosphore rouge "amorphe"

On prépare le phosphore rouge par action de la chaleur sur le phosphore blanc en atmosphère confinée ou inerte suivi d'un dégagement de 4,22 KCal par 31g de phosphore. La transformation doit se faire de façon que la chaleur ne se dégage que lentement, car en raison de la faible chaleur spécifique du phosphore blanc (0,205 KCal/Kg), la température monterait en cas de dégagement brusque à environ 600°C, ce qui correspondrait à une pression d'environ 45 atm. C'est pourquoi l'on transforme en général le phosphore blanc en rouge dans un autoclave en fer qui est chauffé dans un bain métallique "alliage de plomb et d'étain". On introduit dans l'autoclave environ 250 Kg de phosphore blanc, on chauffe en atmosphère inerte, à 230°C puis on augmente successivement de 10 à 10 °C toutes les deux à quatre heures.

Au-delà de 260°C, la température ne doit être augmentée qu'avec beaucoup de précaution. Au bout d'environ 24 heures, il y a au-delà de 260°C transformation en phosphore rouge. Le phosphore blanc initialement liquide devient pâteux puis solide, l'orsque environ la moitié est transformée, entre 260 et 300°C la transformation se fait sans aucun apport de chaleur. Après fin de la réaction, on chauffe à 350°C puis on laisse refroidir.

Le phosphore rouge brute est broyé, il contient encore environ 0,5 à 1,0% de phosphore blanc et est débarrassé de celui-ci par cuisson avec de la soude selon la réaction suivante (2)



Après élimination complète du phosphore blanc, le phosphore rouge est filtré dans des filtres-presses, lavé à fond, séché dans l'huile, tamisé et emballé dans des boîtes métalliques.

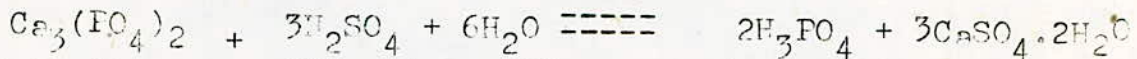
III/B OBTENTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE :

Deux techniques de base sont en oeuvre pour l'obtention de l'acide phosphorique; La voie humide et la voie thermique (sèche)

1- Production de l'acide phosphorique par voie humide :

La production de l'acide phosphorique par voie humide consiste à attaquer le phosphate minéral par l'un des trois acides "chloridrique, nitrique, sulfurique".

a-L'attaque du phosphate minéral par l'acide sulfurique, la réaction principale donne de l'acide phosphorique et un précipité de sulfate de calcium, l'acide est ensuite séparé par filtration sous vide. (7)



L'avantage de ce procédé est que l'on emploie un acide à bon marché l'ion calcium et l'ion sulfate sont précipité sous forme de sulfate de calcium difficilement soluble. Les impuretés du fer, de l'aluminium et de magnésium passent dans ce processus sous forme de sulfates acides solubles ou de phosphates dans la phase aqueuse et salissent l'acide phosphorique de façon indésirable.

b-L'attaque de l'acide chloridrique dans ce procédé la plus-part des produits passent en solution. La séparation du chlorure de calcium qui se forme à côté de l'acide s'effectue en phase liquide en utilisant des solvant organique (alcools aliphatiques, propanols

c-Un autre procédé utilise le mélange "acide nitrique et l'acide sulfurique".

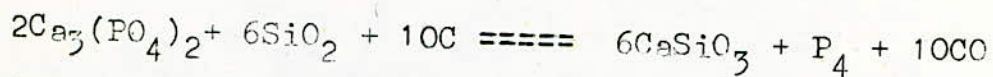
L'inconvénient de cette méthode est que l'acide nitrique est coûteux, de plus la séparation de l'acide est plus difficile et ce fait en phase liquide.

2-Production de l'acide phosphorique par voie thermique :

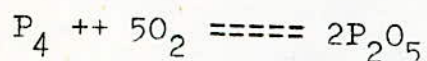
Le procédé d'obtention de l'acide phosphorique par voie thermique comprend trois stades;

a- réduction du minerai au four électrique pour l'obtention du

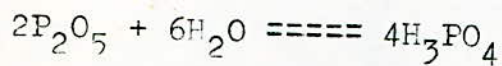
phosphore élémentaire à une température de l'ordre de 2000°C. Le lit de fusion comprenant un mélange de phosphate, de coke et de silice. Le mélange est introduit dans le four électrique chauffé aux environs de 2000°C dans le quel s'effectue la réaction suivante



b- Oxydation du phosphore en anhydride phosphorique



c- Hydratation de l'anhydride en acide phosphorique



Le rendement global de la transformation du minerai en acide phosphorique est voisin de 90%. (4)

Comparaison des deux techniques:

La production de l'acide phosphorique par voie électrothermique permet de donner un acide concentré et très pur, pour cette raison cet acide est utilisé à l'alimentation humaine et la synthèse des produits pharmaceutique.

La voie humide donne un acide impur et relativement peu concentré 54% P_2O_5 maximum, de plus cette voie longue et coûteuse.

3-Divers procédés de production de l'acide phosphorique au départ de phosphore:

a-Procédé de PISTERITZ

Pisteritz prépare l'acide phosphorique par une unité qui se compose d'une tour suivie d'une épuration de gaz électrique et d'une installation de réfrigération pour l'acide recyclé. Pour une production de 12t/jP, la tour a une hauteur de 8,5m et un diamètre de 3,5m. Elle comporte une chemise en fer revêtue de caoutchouc et d'un garnissage résistant aux acides. Dans la tour un ou plusieurs brûleurs à phosphore suspendus au toit de la tour brûlent le phosphore. Ces brûleurs sont alimentés comme des brûleurs à magout par le phosphore et l'air comprimé qui séparent le phosphore en gouttelettes extrêmement fines. Les parois de la tour vide sont arrosées par l'acide qui déborde d'une gouttière circulaire. L'acide à 60°C s'écoule du bas de la tour à 80-90°C. (6) L'acide est refroidi par un système de réfrigérant à ruissellement puis après addition d'eau, ramené à la tour de combustion. 75% du phosphore brûlé dans la tour quittent celle-ci sous forme d'acide phosphorique à 85%. L'acide phosphorique restant est précipité dans l'épuration électrique qui se compose d'une chambre d'environ 15m de longueur à garnissage anti-acide dans laquelle les anodes sont constituées par des fils suspendus d'acier. Les gaz résiduels contiennent environ 5% et vont à la cheminée. Les pertes en P_2O_5 par les gaz résiduels sont aux environs 0,1%. L'acide est extrêmement pur et contient, avec 1,7% de poids spécifique $84,6\%P_3PO_4$ correspondant à $61,3\%P_2O_5$; $0,002\%Fe_2O_3$; CaO ; Al_2O_3 en traces. L'acide phosphorique est libre d'acide phosphoreux, d'acide métaphosphorique et d'acide pyrophosphorique.

b-procédé en une seule phase:

Ce procédé a fait son apparition vers 1920, avec une production annuelle d'environ 14000t de P_2O_5 dans les fours de 5000KW.

On utilise trois électrodes massives de charbon. La dépression dans le four est réglée par un ventilateur de façon qu'aux ouvertures d'alimentation il y ait aspiration d'une quantité d'air suffisante pour brûler les vapeurs de phosphore produites. Il faut un excès d'air considérable pour maintenir la température de combustion au-dessous de 1800°C . En même temps le monoxyde de carbone est transformé en dioxyde de carbone. Dans le "hydrato" le P_2O_5 est hydraté en H_3PO_4 par l'eau pulvérisée ou par un recyclage d'acide phosphorique.

Les gaz résiduels sont épurés dans un appareil spécial. En général l'acide phosphorique obtenu par ce procédé est transformé en engrais. (6)

a- Le phosphore et la vie de l'homme:

On trouve le phosphore sous une forme minérale, tricalcique dans le squelette, apatitique même dans l'émail dentaire, sodique et plus ou moins dissocié dans le sang, les urines, les liquides interstitiels.

Le phosphore est un constituant indispensable des os, du cerveau, du sang, des tissus musculaires pour l'homme comme pour l'animal, il est évident qu'il doit être apporté à l'organisme vivant en quantité suffisante. A la naissance, le corps d'un bébé contient 30 à 40 g de phosphore, le corps humain adulte 1600g dont 1400g dans les os, 130g dans les muscles, 12g dans le cerveau.

Le tableau suivant donne en pourcentages la teneur des cendres des différentes parties du corps d'un animal: (3)

	OS	MUSCLES	CERVELLE	FOIE	POUMONS	SANG	EXCREMENTS
P_2O_5	53,3	48,1	48,2	50,2	48,5	10,2	36,0
NaCl		10,5	4,8		13,0	58,8	4,6
NaOH		2,3	10,1	14,5	19,5	4,1	5,1
KOH		34,4	34,4	25,2	1,3	11,1	6,1
CaO	37,6	2,0	0,7	3,6	1,9	1,8	26,4
MgO	1,2	1,4	1,2	0,2	1,9	1,1	10,5
CO ₂	5,5					1,2	
SO ₄			0,8	0,9	1,4	1,7	

On voit l'importance du P_2O_5 dans les os, les muscles, la cervelle, le foie, les poumons, comme constituant minéral essentiel.

Le P_2O_5 sous forme organique ou minéral joue un rôle essentiel dans les différentes fonctions de l'être vivant, indépendamment de son absorption et de sa présence dans les os, les tissus, les organes. Personne aujourd'hui ne peut nier l'importance du phosphore dans la vie de tous les être vivants. L'action de vitamine D et la présence de calcium ont une influence capitale sur l'assimilation du phosphore.

-b-Le phosphore dans l'alimentation humaine:

Dans l'alimentation humaine, on est tout naturellement bien plus sévère que pour l'alimentation du bétail du point de vue de la teneur en impuretés: fluor et arsenic essentiellement.

On a donc été conduit jusqu'à ces dernières années à partir du phosphore élémentaire fabriqué au four électrique contenant 99,9% de phosphore; (3) ce phosphore brûle pour donner P_2O_5 ; en présence d'eau P_2O_5 conduit à l'acide phosphorique. Cet acide phosphorique, traité par la chaux, fournit les phosphates bi et tricalcique, qui entrent dans les produits pharmaceutiques et les farines alimentaires.

Une partie importante du phosphore pur produit actuellement en Europe est utilisée à la fabrication de ces phosphates de chaux que consomment les industries pharmaceutiques et alimentaires mais aussi des multiples formes de phosphates de soude et de potasse qui ont trouvé des applications dans les différentes branches de l'alimentation. En général le phosphore joue un rôle essentiel dans le développement de l'alimentation de l'homme c'est un constituant clé pour l'alimentation.

c-Le phosphore dans les matières plastiques:

Les dérivés du phosphore sont utilisés de différentes façons dans les matières plastiques. Autrefois, ils étaient en majorité utilisés pour la production de plastifiants mais la qualité des produits obtenus n'étaient pas suffisamment remarquables pour s'opposer à la montée d'autres plastifiants moins coûteux.

Par contre, des produits plus élaborés, aux qualités plus performantes, se sont développés et concourent à mieux valoriser le phosphore: ce sont essentiellement les stabilisants, les antioxydants.

- Plastifiants: les dérivés du phosphore les plus utilisés dans l'industrie des matières plastiques sont les esters neutres de l'acide phosphorique qui servent de plastifiants depuis le début de la plastification.

Antioxydants-stabilisants-: Pour résister aux températures élevées et aux agents atmosphériques qui décolorent et dégradent les polychlorures de vinyle et d'autres plastiques on utilise des phosphites organiques. On estime que la dégradation de la matière plastique est due au dégagement de l'acide chloridrique et à l'absorption d'oxygène.

d-Le phosphore dans l'industrie métallurgique:

Le phosphore et surtout l'acide phosphorique jouent un grand rôle dans différentes phases du traitement final des métaux.

-La protection des métaux par phosphatation-Le recours aux composés du phosphore pour les traitements de surface destinés à protéger les métaux contre la corrosion remonte au début de ce siècle.

Ce genre de traitement a toujours eu pour but la formation de revêtement adhérent au métal chimiquement, c'est-à-dire par combinaison. Le produit de l'attaque du métal par le composé du phosphore (acide) forme la couche de protection elle-même ou la partie de cette couche qui adhère au métal.

La couche protectrice peut donc être homogène dans toute son épaisseur ou avoir une composition variable de façon continue ou discontinue à partir de la surface métallique et jusqu'à sa face externe.

L'élément actif de la formation d'une telle couche est dans la plupart des cas l'acide orthophosphorique, dont un ou deux ions H^+ sont neutralisés par un métal ou un résidu organique ou par les deux à la fois. Cet acide forme un phosphate avec le métal traité et c'est pourquoi on appelle ce traitement la phosphatation.

Toute une industrie de la phosphatation s'est largement développée et consomme aujourd'hui des tonnages élevés d'acide phosphorique pur. (3)

En effet, il n'est pas question d'utiliser des acides de voie humide qui favoriseraient certaines corrosions.

L'utilisation majeure du phosphore rouge et la production des allumettes.

c-L'acide phosphorique est utilisé à 85% dans la fabrication des engrais phosphatés. (8)

L'acide phosphorique apparait comme la matière de base la plus souhaitable pour l'industrie moderne des engrais.

L'acide phosphorique se rencontre dans toutes les espèces végétales, dans toutes les plantes et dans toutes les parties d'une plante. Mais comme pour les humains et les animaux, l'acide phosphorique est surtout concentré dans les parties les plus nobles de la plante: les graines et beaucoup moins dans la paille, les tiges.

L'acide phosphorique existe dans les plantes sous forme de composés organiques, qui jouent un rôle capital dans la germination, la croissance et la reproduction des végétaux.

V:

ACIDE DE VOIE THERMIQUE

A: MATIERES PREMIERES

B: FOUR UTILISE POUR LA PRODUCTION DU PHOSPHORE

C: THEORIE DE LA SUBLIMATION DU PHOSPHORE

D: SCHEMAS TECHNOLOGIQUES ET METHODES DE PRODUCTION

A: MATIERES PREMIERES:

La seule source capable de fournir les grandes quantités nécessaires de phosphore est constituée par les gisements miniers.

Les principaux gisements de phosphate minéraux exploités se trouvent dans les régions suivantes:

1- Afrique du nord, en tunisie, dans les régions de gafsa, de tunis, de sfax et du Dyr, ou maroc, dans la boucle de l'oum-er-R'bia, oud-zen-Elborouj, le long de l'atlas, à chichaoua, et dans la région d'agadir, .

En Algérie le gisement de phosphate important se trouve dans la région de tébessa "djebel onk".

Le gisement de Djebel Onk (qui n'est que le prolongement des gisements tunisiens) comprend cinq gîtes: (9)

- DJEBEL DJEMIDJMA
- KEF SENNOUN
- RASS MERGUEB ET TIR
- DJEBEL TAFRAYA
- DJEBEL FOURIS

Les couches de phosphate alternent avec des couches calcaires, leur épaisseur varie de quelques mètres à 70 mètres, l'exploitation se fait à ciel ouvert, ou par galeries borsées.

Les phosphates de tunisie et d'algerie contiennent de 58 à 68 % de phosphates tricalcique et 3 à 7 % de fluorure de calcium, ils se présentent en nodules friables à 10 % d'eau (Gafsa), soit en grains brillants, durs, d'aspect gréseux anhydres, comme certains phosphates d'algerie.

Les phosphates du maroc, plus riches, contiennent de 75 à 77 % de phosphates tricalcique et aussi de 3 à 7 % de fluorure de calcium ils ont l'aspect d'un sable à gros grains, pouvant contenir

jusqu'à 18% d'eau ,on les sèche a 2,5% au soleil ,ou dans les four rotatifs .

2-Etas Unis ,en Floride,tennessee et caroline du sud .Les gisement de floride qui sont les plus importants fournissent des phosphates riches:le Hard-rock ou phosphates en roche dure qui contiennent plus de 77% de phosphate tricalcique;ces phosphates contenant, en outre de 5 à 6 % de fluorure de calcium. Les gisements de la calornie ont une teneur moins élevée 60 % de phosphate tricalcique.

3-Europe: principalement en russie , où l'on trouve abondamment des phosphates pauvres contenant de 30 à 45 % de phosphate tricalcique. Les gisements les plus riches se trouvent dans la région de Kola (apatite de Khibine);ils peuvent donner,après enrichissement par flottation,un phosphate à 86 % de phosphate tricalcique. (10)

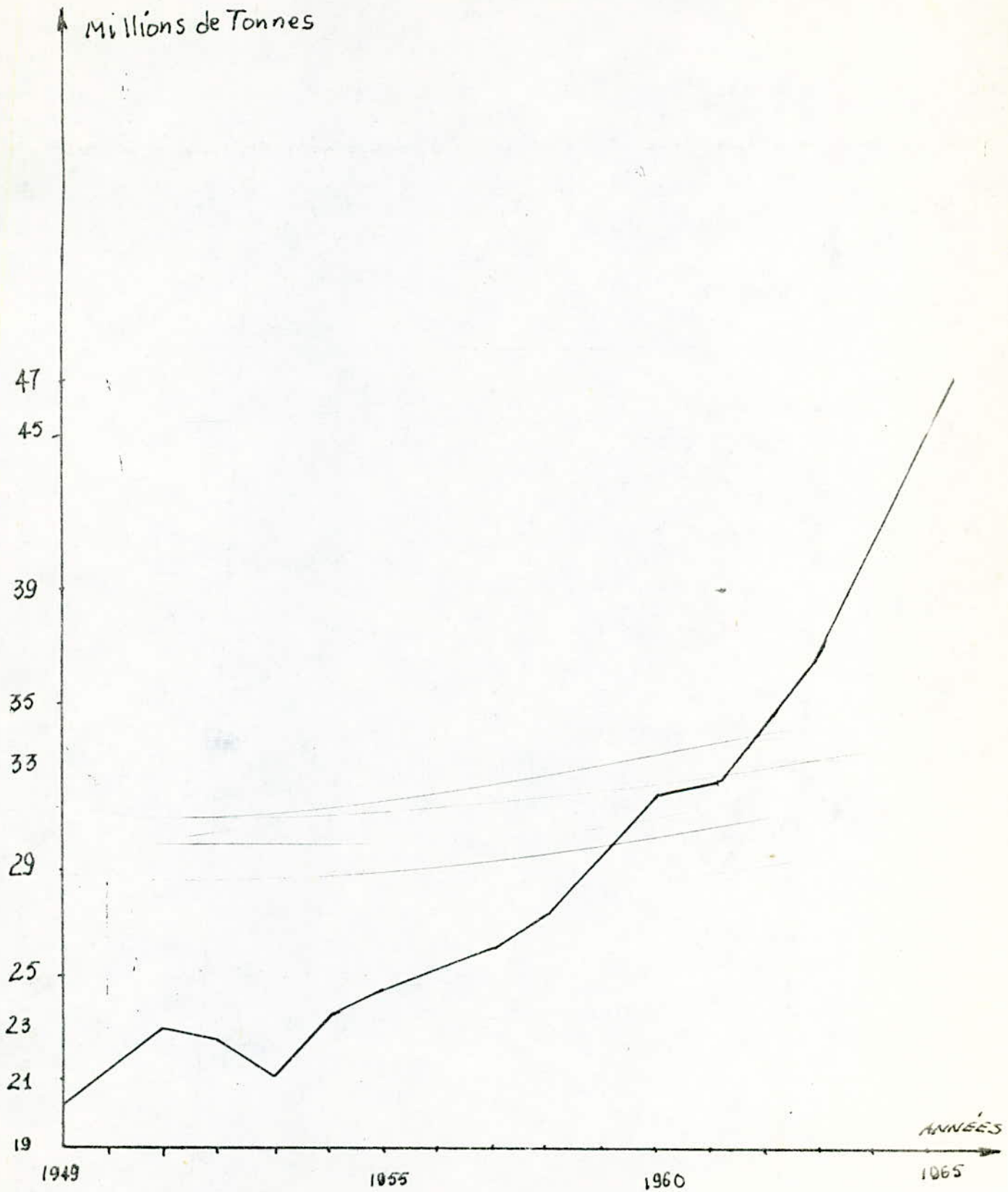
Réserves de phosphates bruts en 1000t. (6)

U.S.A.	13 503 514
Algérie	1 016 500
Maroc	1 000 000
Tunisie	1 500 000
Brésil	572 000
Mexique	214 500
Egypte	179 000
POLOGNE	370 000
Russie	7 568 000

La deuxième matière première utilisée pour la production de phosphore est le dioxyde de silicium, sous forme de sable de quartz ou de poudre de quartz finement moulu, de pureté aussi élevée que possible. La troisième est le carbone sous forme de coke, ou d'anhracite.

Les grains de quartz sont d'environ 10 à 50 mm.

La granulométrie du coke doit être de l'ordre de 5 à 25 mm.



Consommation mondiale connue 1949-1965 « 11 »

FIG. 2

Préparation de la matière première:

La méthode de préparation comprend , le concassage , le broyage , le criblage . Il ont pour but d'obtenir le minerai en morceaux de dimensions convenables . Le minerai abattu à la mine est extrait sous forme de blocs plus ou moins gros, et en général, il doit être réduit à un degré de finesse déterminé , très variable suivant les modes de triage ou de traitement chimique.

Le concassage a pour but de transformer les blocs de minerai en morceaux de 5 à 10 cm. Il se fait généralement en deux ou trois étapes .

Le broyage complète l'action du concassage, en réduisant le minerai en poudre fine dont les particules ont un diamètre de l'ordre du mm . Les broyeurs sont de type très divers, suivant la dureté du minerai et la finesse à obtenir.

Le criblage ou tamisage consiste à classer les morceaux de minerai suivant leur grosseur , car la plupart des procédés de séparation des minerais ne sont applicables qu'à des fragments de dimensions analogues. (12)

Les matières premières séchées et dépoussiérées sont stockées dans des silos qui se vident par l'intermédiaire de peseuses-automatique sur une bande de transport qui les mène à un mélangeur.

Il est très important que le mélange des matières premières soit uniforme et que tout démélange soit évité dans le transport du mélangeur au four. C'est pourquoi, dans beaucoup d'usines, le mélange est transporté par un pont roulant .

B: FOUR UTILISE POUR LA PRODUCTION DU PHOSPHORE :

Nous proposons d'étudier un four électrique à creuset tournant.

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, rendement, et autre ...).

Le rôle essentiel d'un four industriel est d'élever aussi uniformément que possible la température d'une charge jusqu'à une valeur prédéterminée qui dans tous les cas est supérieur à la température ambiante.

Dans le four électrique à creuset tournant les calories sont dégagées par le passage d'un arc électrique entre les électrodes et la charge.

Le four comporte un laboratoire et des électrodes en graphite, le point de départ dans l'étude de four est sa production, cette dernière est fonction de la dimension du laboratoire et du temps de fusion. La capacité du bain exprimée en tonnes peut être trouvée si la production désirée "en tonnes à l'heure" et le temps de fusion sont connus.

$$\text{CAPACITE DU BAIN} = \text{PRODUCTION} \times \text{TEMPS DE FUSION}$$

Le laboratoire du four est garni d'un revêtement qui est fonction des produits à chauffer et de la température de service. Ce revêtement est maintenu dans une carcasse d'acier qui a les caractéristiques suivantes:

Résistance à la chaleur au^xdivers corrosions, résistance au fro-
-tement, et la résistance à la déformation .

La partie inférieure et les parois du four sont construits par des blocs de charbon , les dimensions de ces fours sont de diamètre intérieur de 8,5 m et de diamètre extérieur de 10,6m .

La puissance du four actuelle varie de 35 à 50 mille kilowatts.

L'utilisation des fours à grande dimension : la dépense de l'énergie pour la production du phosphore diminue , comme exemple dans les fours de capacité 5000KW , la consommation de l'énergie électrique pour la production d'une tonne de phosphore est de l'ordre de 17,5 à 18 mille kilowatts par contre dans les fours de capacité 25 à 50 mille kilowatts , la consommation de l'énergie baisse jusqu'à 13 à 15 mille kilowatts par heure . Les fours à capacité moyenne sont alimentés par un courant électrique alternatif dont la différence de potentiel est de 170 à 260 Volts , l'élévation de la différence de potentiel permet d'augmenter la capacité du four et d'augmenter leur productivité . Les fours de capacité 35 à 50 mille kilowatts fonctionnent sous une différence de potentiel de 300 à 500 Volts .

Dans notre cas le four a une capacité de 7500KW et d'une différence de potentiel de 325Volts ; la température dans la zone réactionnelle atteint 1600°C , ceci donne la possibilité de baisser la viscosité du laitier et par la suite de l'évacuer . (13)

ELECTRODES UTILISEES :

Les électrodes sont nécessaire pour amener l'énergie électrique à l'endroit du four où l'on veut avoir le dégagement de chaleur. Les matériaux qui constituent les électrodes , devraient avoir les propriétés suivantes :

Conductibilité électrique élevée, qualité réfractaire et résistance à l'atmosphère qui regne dans le four, il faut que les électrodes conservent ces propriétés pendant un temps raisonnable.

Types d'électrodes:

Deux types d'électrodes sont utilisées pour ce procédé.

1-Electrode de carbone: sont faite d'un mélange d'anhracite et de coke lie par des brai (residu de la distillation du pétrole) par suite des températures élevées aux quelles elles sont soumises, les électrodes de carbone brûlent rapidement.

2-Electrodes de graphite: Elle sont construites de façon identique mais plus soigneusement que les électrodes de carbone, après cuisson et refroidissement, les électrodes carbone, qui doivent être graphitées sont soumises à un traitement supplémentaire qui consiste à chauffer aux environs de 2200°C dans un four électrique, cette graphitation dure de 7 à 10 jours. Les électrodes de graphite brûlent beaucoup moins vite que les électrodes de carbone. (14)

Dans les fours électrique à creuset tournant, les électrodes ne sont pas reliées directement au réseau, mais par l'intermédiaire d'un transformateur, en partie parce que la tension du four est une tension peu courante par un réseau et en partie parce qu'elle doit être modifier pendant l'opération; de plus la présence d'un transformateur tend à stabiliser l'arc.

La position des électrodes détermine la longueur de l'arc qui, a son tour influe sur l'intensité et la puissance.

La position des électrodes est controlée par des régulateurs automatiques fonctionnent, entre autre à intensité ou à puissance constante.

Le but de la régulation est double: c'est d'abord obtenir une température constante du produit chauffé, quelle que soit la production; c'est aussi par contre-coup d'ajuster le debit calorifique à cette production, donc de limiter la consommation des calories à son strict nécessaire. (8)

Avantages et inconvénients d'un four électrique à creuset tournant:

1-Avantages:

- Le rendement du four électrique relativement élevé qu'un autre four
- quand on désire arrêter le four ou chauffer de production, le creuset se vide totalement après un tour complet, et il devient inutile de faire un nettoyage du four froid.

Inconvénients:

Les fours électrique à creuset tournant, nécessitent habituellement un garnissage réfractaire de meilleure qualité, donc de prix élevé que les autre fours.

nécessite des électriciens en plus du personnel utilisé dans les opérations métallurgiques proprement dites.

Les fours électriques à creuset tournant coûtent plus chers mais le rendement de la production est élevé

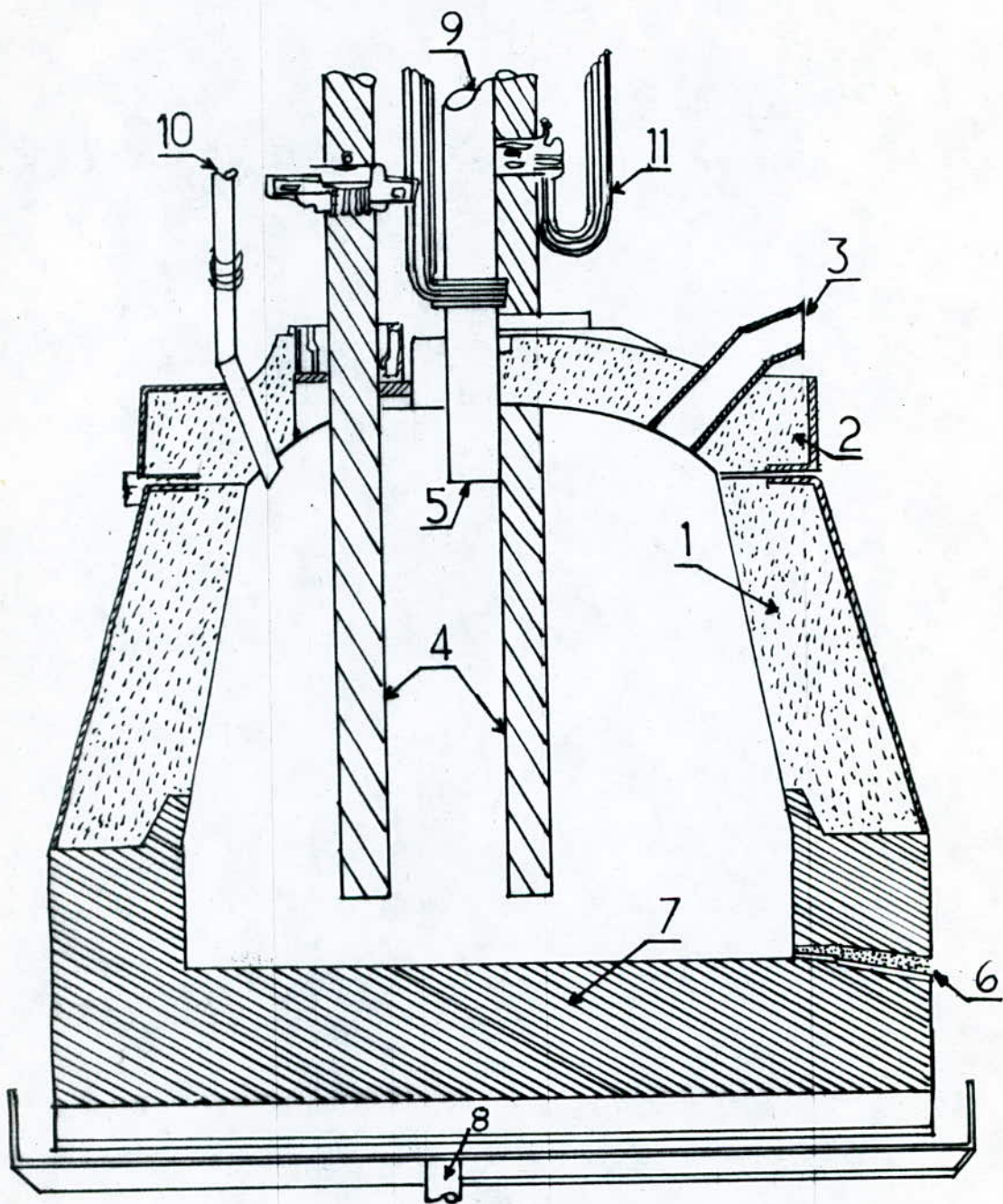
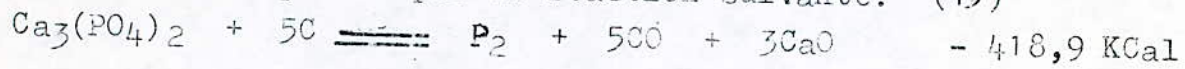


FIG. 3 FOUR ÉLECTRIQUE A PHOSPHORE

- 1: Creuset tournant . 2: Couvercle stable. 3: Sortie des gaz
 4 : Electrode en graphite. 5 : Tuyau central d'alimentation.
 6 : Trou de coulée. 7: Pierres en carbone. 8: L'axe du creuset.
 9 : Alimentation. 10: Alimentation du côté. 11: Cable dure.

C. THEORIE DE BASE DE LA SUBLIMATION DE PHOSPHORE A PARTIR DU PHOSPHATE TRICALCIQUE :

La réaction globale de la réduction du phosphate tricalcique par le charbon est exprimée par la réaction suivante: (13)



Cette réaction se fait à une température de 1100 à 1400 °C. Avec l'augmentation de la quantité de carbone, le degré de réduction du phosphate tricalcique augmente aussi.

A une température élevée 1500 - 1550°C, l'influence de l'excès de carbone n'est pas importante.

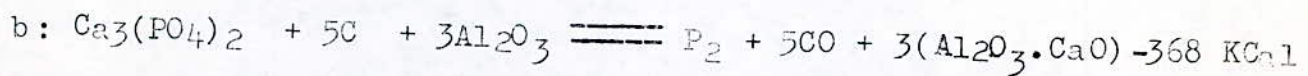
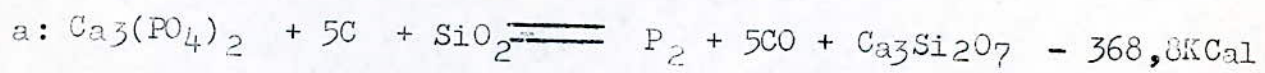
L'influence la plus significative est due surtout à la nature du charbon utilisé, il est plus chimiquement activé que les grains de charbon sont plus petits. La capacité de la réduction des différents types de charbon est classé dans l'ordre suivant :

Le coke, le graphite, l'anhracite, le coke métallurgique et le charbon de bois.

La pratique de la sublimation du phosphore se réalise en ajoutant au minerai l'oxyde de silice (SiO₂) en quantité de fondant.

On utilise aussi un mélange de silice avec de l'alumine de silicate, ce mélange déplace l'équilibre dans le sens de la formation du phosphore.

Le processus de la réduction dans ce cas, peut être donné par les réactions suivantes:



En présence de silice la réaction se réalise à une température moins élevée 1000 à 1300°C.

L'addition de la silice dans le minerai, dans des proportions supérieures à la quantité nécessaire pour la formation du dicilicate tricalcique (Ca₃Si₂O₇), qui ne réagit pas, cette quantité est sublimée

avec le phosphore qui présente une impureté pour ce dernier .

Le degré de réduction du phosphate tricalcique augmente avec l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ dans le minerai. (13)

L'influence de SiO_2 reste insignifiante surtout à une température supérieure à 1300°C .

La composition du laitier est contrôlée par l'indice d'acidité et le rapport massique de la teneur de $\text{SiO}_2:\text{CaO}$.

Exemple: Pour le métasilicate de calcium SiO_2CaO qui fond à 1540°C , la composition est de 51,7% de SiO_2 et 48,3% CaO , l'indice d'acidité est égale à 1,7.

Le laitier avec un indice d'acidité bas contient plus de CaO que SiO_2 , l'état est plus basique , par contre si le laitier avec un indice d'acidité élevé, l'état est plus acide .

L'argile et l'alumine de silicate sont aussi positivement influants sur la réduction du phosphate tricalcique , mais a un degré inférieur que la silice.

Pour la réduction du phosphate, la nature du fondant agit positivement sur la réaction. Les sels alcalins augmentent aussi le degré de réduction du phosphate par le carbone, surtout à une température basse.

Les réactions (a et b), de la réduction du phosphate tricalcique par le carbone , ne donnent pas une aperçu sur le mécanisme des processus d'obtention de phosphore.

Il est déterminé que l'obtention de phosphore par le procédé thermique à partir du minerai d'apatite et le charbon, en présence de la silice ne peut pas donner l'anhydride phosphorique, même à une température de 1400°C . Pour une température supérieure à 1000°C , l'apatite entre en réaction avec la silice pour donner CaSiO_3 .

La ^{réduction} des phosphates par l'oxygène, le gaz naturel, se déroule relativement plus ~~lentement~~ lentement qu'avec le charbon dur. (13)

Il est trouvé qu'en présence du gaz naturel à la température 1250°C la réduction se réalise facilement par le charbon. (13)

Pour les processus industriels qui se déroulent à la température 1400-1450°C, la ventilation du méthane sur le minerai n'est ^{pas} rationnelle parce que la réduction est basée sur l'effet d'oxygène. Cette réaction ne se réalise lentement que par le coke métallurgique, dans ce même temps pendant la pyrolyse du méthane, le charbon possède une capacité réductrice plus grande que le coke.

La réduction de l'apatite avec les gaz réducteurs est plus rapide en présence d'une couche de sodium et de magnésium qui baisse la température de fusion du minerai.

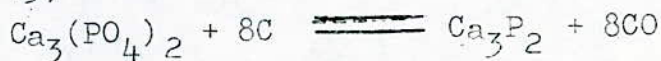
Parmi les sels alcalins l'addition du sulfate de sodium donne une activité plus significative, l'influence maximale du fondant se constate à la température de fusion du minerai de 1300°C. La réduction du phosphate par les gaz est liée avec la nécessité d'utilisation en excès des gaz réducteurs de l'ordre de 20 à 30 fois en masse, et des appareils modernes.

La vitesse de diffusion des réactifs limite la vitesse de la réduction du phosphate tricalcique. (13)

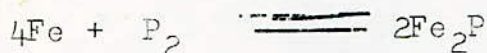
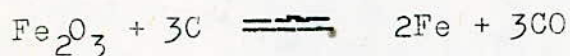
Le degré de réduction du minerai augmente avec la diminution des particules de ce dernier. L'addition des fondants dans le minerai forme des solutions polyeutectique qui augmentent la vitesse.

La température de transformation de la silice donne une forme moins dense correspond à la température de début de réduction du minerai, en présence de la silice " 900-1000°C " l'accélération de la diffusion est peut être expliquée par la transformation de la structure cristalline interne.

Dans le processus de la sublimation il y a d'autres réactions secondaires qui se déroulent, à la température 1600°C et en présence d'un excès de carbone il y a formation des phosphites et de carbure de calcium: (13)



L'oxyde de fer se trouve dans le minerai de phosphate, réagit avec une partie de phosphore pour donner du phosphide de fer:



Les phosphides de fer sortent du four sous une forme liquide et après refroidissement, sont mélangés avec le ferrophosphore. La sublimation des alcalins et l'élimination des différents composés de fluor ont une importance.



Le tétrafluore de silicium pendant la condensation du phosphore, est absorbé par l'eau pour donner l'acide silicique, qui salit le produit. L'humidité existe dans le minerai réagit avec le phosphore pour donner l'oxyde phosphoreux et l'acide phosphoreux, qui influent sur le rendement de la production de phosphore. Pour diminuer la perte du phosphore, la matière première est passée par des traitements thermiques.

La sublimation du phosphore dans les fours "type haut fourneau" n'a pas une grande importance industrielle malgré les recherches qui ont été faites, ceci s'explique par la complexité des processus, le grand investissement pour l'installation et le rendement du phosphore.

Actuellement on utilise pour la sublimation du phosphore, des fours électrique menés par des électrodes en graphite ou en carbone, qui sont plongées dans le minerai, l'échauffement résulte de la flamme de l'arc électrique qui se crée entre les électrodes dû à la résistance du minerai.

Les fours actuels d'une capacité élevée, fonctionnent à base du minerai dont le rapport de $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ égale à 0,8 - 1 et plus. Avec ce rapport il se produit une sublimation maximale.

Les phosphates contiennent en excès l'oxyde de silice SiO_2 ^{qui} est habituellement non utilisable, parceque ce minerai est pauvre en phosphore, la correction de ce minerai nécessite une addition de la chaux.

D: Schémas technologiques et méthodes de production:

Les fours électrique développés pour l'extraction du phosphore fonctionnent sur la base de minerai du rapport $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 0,8-1,0$. Dans ces conditions, la sublimation du SiO_2 diminue et l'on obtient un phosphore plus pur. Si la concentration de SiO_2 est faible dans les phosphates naturels, on doit ajouter de la silice dans le minerai sous forme de quartz ou bien le sable clair.

Dans le calcul de la composition du minerai on prend en considération la teneur de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), et l'oxyde de magnésium (MnO). Dans les matières premières, le charbon est ajouté dans le minerai sous forme de morceaux de coke ou bien d'antracite, l'oxyde de silice est ajouté dans le mélange de l'ordre 10 - 50 mm et le coke de l'ordre 5 - 25 mm.

Le minerai en poudre est transformé en morceaux à l'aide des procédés de la granulation par le filtrage, chauffage 1250-1400°C dans les fours tournants.

La réduction du phosphate et la fusion du minerai se réalisant dans les fours électriques dont la température variant entre 1300 - 1500 °C, le courant électrique alternatif alimente le four à une différence de potentiel de l'ordre 170 - 260 jusqu'à 300 - 500 Volts, la température du gaz à la sortie du four varie entre 300 - 550 °C, la puissance du four atteint 100000 kW. (15)

1-Technique de production du phosphore:

Un transporteur amène le mélange des matières premières (phosphate, coke et silice) à l'un des trois silos d'alimentation. La distribution du mélange à partir de ces silos doit assurer la condition suivante: marche à canalisation pleine, d'où l'on obtient ainsi un débit plus régulier. Le fond du silo est équipé d'un dispositif de fluidisation^{"2"} qui assure l'extraction du mélange des matières premières. A l'aide d'un pont roulant^{"3"}, le mélange est transporté dans le silo^{"4"} qui assure l'alimentation normale du four^{"5"} où se réalise la réaction d'obtention du phosphore vapeur à une température de l'ordre de 1400 - 2000 °C. (15)

Le laitier coulé à la partie inférieure du four, et émagasiné dans le récipient^{"6"}, est récupéré une fois toutes les 24 h.

Les gaz à la sortie du four se dirigent vers l'électrofiltre^{"7"}

où il se purifient, la température est conservée à l'ordre de 250 à 300 °C, pour que le phosphore ne se condense pas.

Le phosphore est libéré à l'état gazeux à la partie supérieure de l'électrofiltre, on le condense, à la sortie de ce dernier pour le séparer de l'oxyde de carbone et l'acide silicique. Le phosphore est stocké dans le décanteur^{"8"}, après cela le phosphore est transporté dans le bac^{"9"} chauffé par la vapeur d'eau pour qu'il reste à l'état liquide. Le gaz qui sort de l'électrofiltre contient une quantité importante de monoxyde de carbone et quelques autres gaz tels que PH_3 et H_2S . (15) Ce gaz doit être purifié et

utilisé dans la synthèse organique, ou dans le chauffage; le gaz qui sort en bas de l'électrofiltre est brûlé dans le brûleur"11" et dirigé vers le ventilateur"12" ensuite passe à travers l'électrofiltre pour le chauffage.

- 1: silo d'alimentation. 2: dispositif de fluidisation ; 3 pont roulant
 4: silo 5: four 6: recipient
 7: Electrofiltre 8: Decanteur 9: Bac à phosphore
 10: chauffage d'eau 11: brûleur 12: ventilateur
 13: sortie de gaz 14: condenseur 15: Soufflante

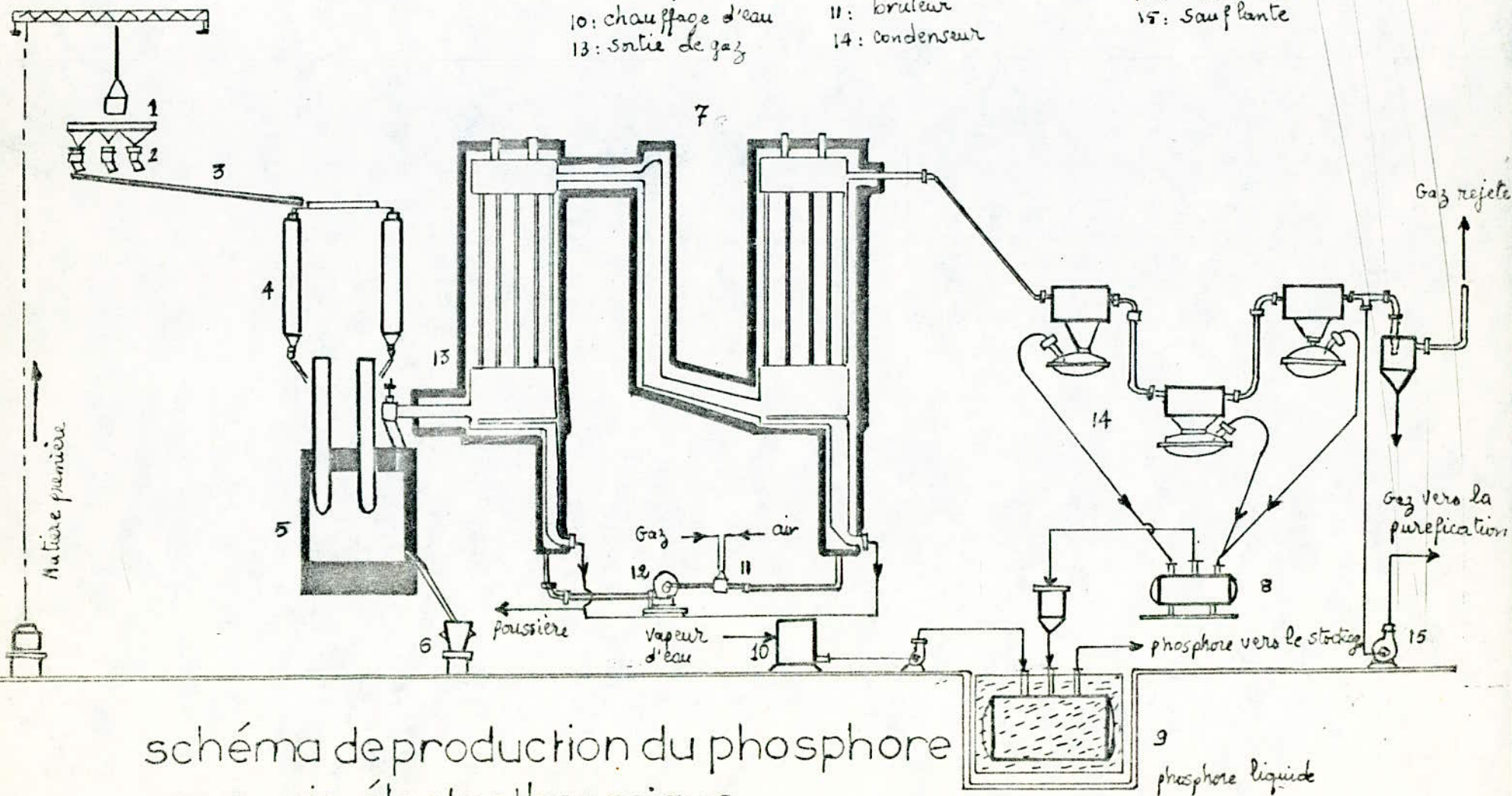


schéma de production du phosphore
 par voie électrothermique

FIG: 1

2- Technique de production de l'acide phosphorique par voie thermique:

L'installation de la production de l'acide phosphorique au départ de phosphore se compose d'une tour de combustion suivie d'une épuration de gaz électrique "électrofiltre" et d'un système de réfrigération pour l'acide obtenu.

Pour la production de douze tonnes par jour de phosphore, la tour a une hauteur de dix mètres et un diamètre de 2,75 m; Elle comporte une chemise en fer revêtue de caoutchouc et d'un garnissage résistant aux acides. La tour est munie par des brûleurs à phosphore suspendus au toit de la tour qui brûlent le phosphore. Ces brûleurs sont alimentés par le phosphore et l'air comprimé, ils séparent le phosphore en gouttelettes extrêmement fines. On utilise un excès d'air considérable pour maintenir la température de combustion moins élevée.

Le phosphore réagit avec l'oxygène de l'air pour former l'anhydride phosphorique avec libération d'une grande quantité de chaleur. La plus grande partie de cette chaleur est absorbée par l'évaporation de l'eau.

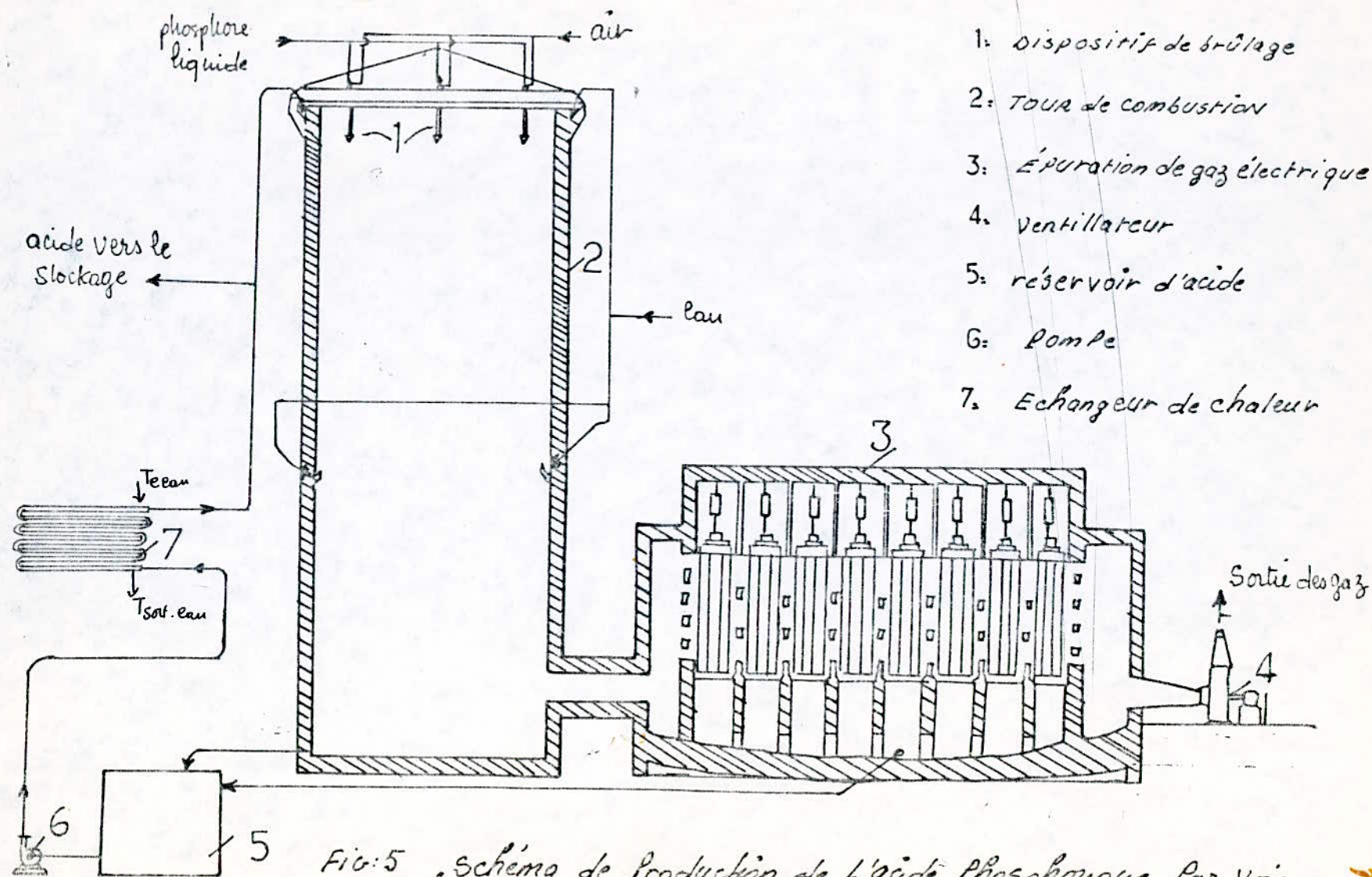
Les parois de la tour sont arrosées par l'acide délué qui déborde d'une gouttière circulaire, cet acide protège les parois de l'effet de la température de combustion et absorbe une quantité d'anhydride phosphorique formé.

L'acide à 42°C s'écoule du bas de la tour à 80 - 90 °C.

La quantité restante de l'anhydride phosphorique entre en réaction avec l'eau additionnée dans la tour. La quantité d'acide formée dans la tour est envoyée dans un réservoir.

La quantité d'acide phosphorique restante dans la tour sous forme de brouillard est dirigée vers l'épuration électrique: qui se compose d'une chambre d'environ 11,5 m de longueur, 3m de largeur et de 5,7 m de hauteur. Cette chambre est construite par un garnissage anti-acide, dans laquelle les anodes sont constituées par des fils suspendus d'acier. Le brouillard d'acide est précipité et envoyé dans le réservoir.

A l'aide d'une pompe, on transporte l'acide du réservoir vers le bac de stockage. La température à la sortie de la tour est ramenée de 90 à 42 °C par un échangeur de chaleur.



1. dispositif de brûlage
2. TOUR de combustion
3. Épuration de gaz électrique
4. ventilateur
5. réservoir d'acide
6. Pompe
7. Echangeur de chaleur

Fig:5 . Schéma de Production de L'acide Phosphorique Par Voie électrothermique :

Bilan de matière

Le calcul du bilan de matière se fait à la base des réactions globales principales et les réactions secondaires suivant le principe de la conservation de la matière. Les réactions secondaires se forment aux dépens des impurités contenues dans les matières premières et, on ne peut connaître rigoureusement toutes les réactions qui se produisent au cours des processus industriels et les produits secondaires formés, on ne tient compte généralement que des réactions essentielles et des produits qui ont une certaine valeur pour l'industrie.

Bilan de chaleur:

Le bilan de chaleur est calculé à la base de la loi de la conservation de l'énergie, il est calculé selon les valeurs du bilan de matière.

BILANS DE MATIERE ET DE CHALEUR DE L'INSTALLATION:

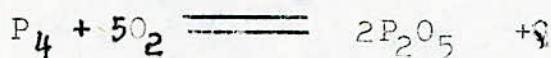
Données de base:

- Production de l'installation du phosphore en Kg/h	1000
- Taux de conversion du phosphore en %	99,7
- Teneur de l'acide dans les gaz sortant de la tour en Kg/m ³	0,03
- Excès d'air	2,5
- Température de l'air à l'entrée de la tour en °C	20
- Température des gaz sortant de la tour en °C	140
- Température de l'acide à la sortie de la tour en °C	90
- Température de l'acide d'arrosage en °C	42
- Concentration d'acide d'arrosage en (%)	70

- Humidité relative de l'air en % 70
 -Récupération de l'acide dans l'électrofiltre en % 98

Le processus d'obtention de l'acide phosphorique par voie électrothermique est composé par deux stades.

a-Oxydation du phosphore par l'oxygène de l'air, le phosphore brûle et donne l'anhydride phosphorique (P_2O_5):



b-Hydratation de l'anhydride phosphorique:



CALCULS:

1. Bilan de matière:

La quantité de phosphore qui réagit :

$$\frac{1000 \cdot 99,7}{100} = 997 \text{ Kg/h}$$

Pertes en phosphore

$$1000 - 997 = 3 \text{ Kg/h}$$

La quantité d'anhydride phosphorique formée:

$$\frac{997 \cdot 2 \cdot 142}{31 \cdot 4} = 2283,45 \text{ Kg/n.}$$

Avec 142 et 31 sont respectivement les masses molaires de l'anhydride phosphorique et le phosphore, en gramme/mole.

La quantité d'oxygène consommée:

$$\frac{997 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 16}{4 \cdot 31} = 1286,45 \text{ Kg/h}$$

Avec 16 est la masse molaire de l'oxygène.

La quantité qui alimente la tour avec un excès de 2,5:

$$1286,45 \cdot 2,5 = 3216,13 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'azote qui alimente la tour :

$$3216,13 \cdot \frac{76,80}{23,20} = 10646,50 \text{ Kg/h .}$$

Avec: 76,8 , 23,2 sont respectivement le pourcentage massique d'azote et d'oxygène .

La quantité d'air sec qui alimente la tour :

$$3216,13 + 10646,50 = 13862,63 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'humidité dans l'air :

$$13862,63 \cdot 1042 \cdot 10^{-5} = 144,45 \text{ Kg/h .}$$

Avec:

$$1042 \cdot 10^{-5} \text{ la teneur d'humidité dans l'air à 70\% et } 20^{\circ}\text{C} . (15)$$

La quantité d'oxygène qui sort de la tour :

$$3216,13 - 1286,45 = 1929,68 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'eau réagit avec l'anhydride phosphorique:

$$\frac{6 \cdot 18 \cdot 2283,45}{2 \cdot 142} = 868,35 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'acide phosphorique produite:(réaction b)

$$\frac{2283,45 \cdot 4 \cdot 98}{2 \cdot 142} = 3151,80 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'air, ^{qui} sort de la tour :

$$1929,68 + 10646,50 = 12576,18 \text{ Kg/h .}$$

-à 70% d'humidité et une température de 90°C , l'acide phosphorique à une pression de $223 \text{ mmHg} = 0,297 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Et 140°C , La pression de vapeur d'eau est 99325 N/m^2 .

L'humidité relative n'est autre que le rapport de la pression partielle de la vapeur à la pression de saturation à la température de l'air humide.

L'humidité relative devient à la sortie :

$$\frac{29700}{99325} \cdot 100 = 30\%$$

à 140°C et 30% d'humidité relative, on tire la teneur d'humidité égale à $269,7 \cdot 10^{-3}$ Kg/kg d'air, pour cela on tire la quantité d'humidité à la sortie de la tour : (15)

$$12576,18 \cdot 0,270 = 3395,56 \text{ Kg/h} .$$

Volume de l'air à 140°C :

$$12576,18 \cdot 1,71 = 21505,27 \text{ m}^3$$

Selon les conditions que 1m^3 de gaz contient 0,03 Kg d'acide, donc la quantité d'acide phosphorique échappée avec les gaz sortant de la tour est :

$$21505,27 \cdot 0,03 = 645,16 \text{ Kg/h} .$$

La quantité d'acide phosphorique récupérée à la sortie de la tour:

$$3151,80 - 645,16 = 2506,64 \text{ Kg/h} .$$

B: Bilan de matière de l'électrofiltre:

Dans l'électrofiltre se réalise l'épuration des gaz produits par oxydation du phosphore et l'hydratation de l'anhydride phosphorique,

Dans l'électrofiltre arrivant les quantités suivantes :

-quantité d'oxygène : 1929,68 Kg/h .

-quantité d'azote : 10646,50 Kg/h .

-quantité d'acide : 645,16 Kg/h .

-quantité d'humidité: 3395,56 Kg/h .

La quantité d'acide récupérée dans l'électrofiltre :

$$\frac{645,16 \cdot 98}{100} = 632,26 \text{ Kg/h.}$$

Pertes d'acide phosphorique :

$$645,16 - 632,26 = 12,9 \text{ Kg/h.}$$

La quantité d'eau et de l'acide obtenu dans l'électrofiltre à 100%

$$\frac{632,26 \cdot 100}{70} = 903,23 \text{ Kg/h.}$$

La quantité d'eau dans l'acide:

$$903,23 - 632,26 = 270,97 \text{ Kg/h.}$$

La quantité d'humidité qui reste avec le gaz à la sortie de l'électrofiltre:

$$3395,56 - 270,97 = 3124,59 \text{ Kg/h.}$$

C - Bilan de chaleur:

La formule de base utilisée dans le calcul du bilan de chaleur est:

$$Q_i = m_i \cdot C_{pi} \cdot t_i$$

Avec:

Q_i : la quantité de chaleur du constituant i en KJ/h.

C_{pi} : chaleur spécifique du constituant i en KJ/Kg°C.

m_i : la masse du constituant i en Kg/h.

t_i : la température qu'à subit le constituant i en °C.

On commence par le calcul des quantités de chaleur apportées par les corps arrivant dans la tour, et la chaleur des réactions de formation et de décomposition de l'anhydride phosphorique:

C -a: à l'entrée:

a) La quantité de chaleur apportée par le phosphore:

$$Q_1 = 1000 \cdot 0,856 \cdot 70 = 59920 \text{ kJ/h.}$$

Avec:

1000 : quantité de phosphore en Kg/h.

0,856: chaleur spécifique du phosphore en kJ/Kg°C.

70 : Température du phosphore à l'entrée de la tour.

b) La quantité de chaleur apportée par l'acide d'arrosage:

$$Q_2 = m_{ac} \cdot 2,56 \cdot 42 = 107,52m_{ac}$$

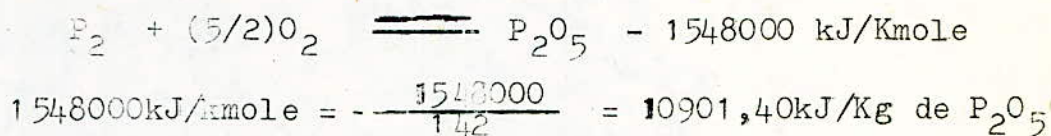
Avec:

m_{ac} : la quantité d'acide utilisée pour l'arrosage.

2,56 : Chaleur spécifique de l'acide en kJ/Kg°C.

42°C : Température de l'acide d'arrosage.

c) La quantité de chaleur apportée par la réaction (phosphore-oxygène)



$$Q_3 = 2283,45 \cdot 10901,40 = 24892801,83 \text{ KJ/h .}$$

Avec:

10901,40 : La chaleur de formation d'un Kg de P_2O_5 .

2283,45 : La quantité d'anhydride en Kg/h.

d) La quantité de chaleur apportée pour la formation de l'acide :



Cette chaleur est donnée par la réaction suivante:

$$Q_4 = \Delta H_f = ((\Delta H_f)_{\text{produits}} - (\Delta H_f)_{\text{réactifs}}) .$$

Avec: ΔH_f : La chaleur de formation en kJ/mole.

$$\begin{aligned} \Delta H_f &= 2 \cdot 1271940 - (1548000 + 3 \cdot 285840) \\ &= 2543880 - 2405520 = 138360 \text{ kJ/Kmole} \\ &= \frac{138360}{2 \cdot 98} = 706 \text{ kJ/Kgd'acide} \end{aligned}$$

Donc la quantité de chaleur de cette réaction est:

$$Q_4 = 3151,80 \cdot 706 = 2225170,80 \text{ kJ/h.}$$

Avec:

1548000: chaleur de formation de l'anhydride phosphorique en KJ/Kmole.

285840: chaleur de formation d'eau en kJ/Kmole .

1271940: chaleur de formation de l'acide en kJ/Kmole.

3151,80 : la quantité d'acide phosphorique en Kg/h . (15)

e) La quantité de chaleur apportée par l'air :

$$Q_5 = 13862,63 \cdot 46,47 = 644196,42 \text{ kJ/h.}$$

Avec:

46,47 : L'enthalpie de l'air à 20°C en kJ/Kg.

13862,63 : La quantité d'air qui alimente la tour.

La quantité totale de chaleur reçue est la somme:

$$Q_t = \sum_{i=1}^5 Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$= 59920 + 107,52m_{ac} + 24892801,83 + 2225170,80 + 644196,42$$

$$Q_t = 27822089,05 + 107,52m_{ac}$$

c.-b: à la sortie :

Calculs des quantités de chaleur dépensées:

a) La quantité de chaleur dépensée avec l'humidité:

$$Q_1 = 12576,18 \cdot 886,8 = 11152556,42 \text{ kJ/h.}$$

Avec:

12576,18 : La quantité de l'air humide .

886,8: L'enthalpie de l'air humide en kJ/Kg.

b) La quantité de chaleur dépensée avec le brouillard d'acide :

$$Q_2 = 645,16 \cdot 2,56 \cdot 140 = 231225,34 \text{ kJ/h.}$$

Avec:

645,16: La quantité d'acide sortant de la tour.

2,56 : Chaleur spécifique de l'acide à 140°C .

c) La quantité de chaleur dépensée avec l'acide :

$$Q_3 = (m_{ac} - 3395 + 2506,64 + 144,45 - 868,35) 2,56 \cdot 90$$

$$= (m_{ac} - 1612,82) \cdot 230,4 = 230,4m_{ac} - 371593,73$$

Donc $Q'_3 = 230,4m_{ac} - 371593,73$

Avec :

3395,56 : la quantité de vapeur sortante de la tour .

2506,64 : La quantité d'acide formée dans la tour .

144,45 : L'humidité dans l'air arrivant dans la tour en Kg/h.

868,35 : La quantité d'eau qui réagit avec l'anhydride phosphorique.

d) La perte de chaleur autour de la zone réactionnelle est donnée approximativement égale à $Q'_4 = 500\ 000$ kJ/h.

La quantité de chaleur totale dépensée est :

$$\begin{aligned} Q'_1 &= Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4 \\ &= 11152556,42 + 231225,34 + 230,4m_{ac} + 500000 - 371593,73 \\ &= 11512188,03 + 230,4m_{ac} \end{aligned}$$

On se basant sur la loi de la conservation de chaleur. La quantité de chaleur reçue égale à la quantité de chaleur dépensée :

$$27822089,05 + 107,52m_{ac} = 11512188,03 + 230,4m_{ac}$$

$$m_{ac} = \frac{16309901,02}{122,88} = 132730,31 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'acide pur :

$$\frac{132730,31 \cdot 70}{100} = 92911,23 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'eau dans cet acide :

$$\frac{132730,31 \cdot 30}{100} = 39819,08 \text{ Kg/h .}$$

La quantité totale récupérée dans la tour :

$$92911,23 + 2506,64 = 95417,87 \text{ Kg/h .}$$

La quantité d'eau:

$$39819,08 - 3395,56 - 868,35 + 144,45 = 35699,62 \text{ Kg/h.}$$

La quantité totale acide + eau:

$$95417,87 + 35699,62 = 131117,49 \text{ kg/h.}$$

La concentration de l'acide :

$$\frac{95417,87}{131117,49} \cdot 100 = 72,77 \%$$

Tableau: 2
 Tableau récapitulatif du bilan de matière de la tour
 de combustion :

ENTRÉE		SORTIE	
Constituant	Kg/h	Constituant	Kg/h
Phosphore.....	997	Gaz dans l'électrofiltre:	
Perte.....	3	- oxygène.....	1929,68
		- Azote.....	10646,50
		- vapeur d'eau.....	3395,56
		- vapeur d'acide.....	645,16
Total.....	1000		
L'air:			
Oxygène.....	3216,13	Total des gaz...	16616,90
Azote.....	10646,50	Acide délué:	
Humidité.....	144,45	- Acide.....	95417,87
		- Eau.....	35699,62
L'air humide...	14007,08		
Acide.....	92911,23	Total.....	131117,49
Eau.....	39819,08	Perte.....	3
Acide délué...	132730,31	Total.....	147737,39
Total.....	147737,39		

Tableau: 3
 Tableau récapitulatif du bilan de matière de
 l'électrofiltre:

ENTRÉE		SORTIE	
Constituant	Kg/h	Constituant	Kg/h
Phase gazeuse :		Phase gazeuse :	
- oxygène	1929,68	- oxygène	1929,68
- Azote	10646,50	- Azote	10646,50
- Brouillard d'a-		- Brouillard d'a-	
cide	645,16	cide	12,9
- Humidité ...	3395,56	- Humidité	3124,59
Total	16616,85	Total	15713,62
		Acide délué:	
		- Acide	632,26
		- Eau	270,97
		Acide délué ...	903,23
		Total	16616,85

Tableau récapitulatif du bilan de chaleur :

Tableau: 4

ENTRÉE		SORTIE	
Constituant	kJ/h	Constituant	kJ/h
Phosphore.....	59920	Gaz humide....	11152556,42
Acide	14271162,63	Brouillard d'acide	231225,34
Chaleur apportée par la réaction I	24892801,83	Perte "zone réac- tionnelle	500000
Chaleur apportée par la réaction II.....	2225170,80	Acide	30209469,89
Air	644196,42		
TOTAL	42093251,68	TOTAL	42093251,65

Les matières premières nécessaires pour la production d'une tonne de phosphore sont: (16)

- Phosphate naturel 7 à 10 tonnes à 35% P_2O_5 .
- Coke 1,4 à 1,6 tonnes.
- silice 2,5 à 3 tonnes.
- Masse d'électrodes 0,015 à 0,04 tonnes.
- Gaz inerte 200 à 500 m^3 .
- Eau 500 m^3 .

On obtient:

- 1 tonne de phosphore.
- 4000 m^3 de monoxyde de carbone.
- Ferrophosphore 0,1 à 0,5 tonne avec 20 - 25 % P .
- Déchet 7,5 à 11 tonnes.
- Energie électrique (14 - 18) . 10^3 kWh .
- Le rendement du phosphore atteint 92 %.

3: CALCUL THERMIQUE D'UN ECHANGEUR:

Définition: Un échangeur de chaleur a pour fonction de permettre un transfert d'énergie thermique d'un fluide à un autre sans que ces deux fluides se mélangent.

Pour le refroidissement de l'acide qui sort de la tour de combustion on utilise un échangeur de chaleur à tubes coaxiaux "FIG6" .

Cet échangeur est construit par un acier inoxydable.

Données de base:

t_{ae} : température de l'acide à l'entrée de l'échangeur en °C	90
t_{as} : " " " " la sortie " " " "	42
t_{ee} : " " l'eau à l'entrée " " " "	20
t_{es} : " " " " la sortie " " " "	80
D : diamètre intérieur du tube extérieur en mm	48
d_2/d_1 : diamètre du tube intérieur en mm	35/32
λ_p : conductibilité thermique du tube en W/(m.°C)	45

CALCULS/:

- La quantité de chaleur cédée par l'acide :

$$Q_a = G_a \cdot C_{pa} \cdot (t_{ae} - t_{as}) = 131117,49 \cdot 2,56(90 - 42)/3600$$

$$Q_a = 4475,48 \text{ kW.}$$

- La quantité de chaleur absorbée par l'eau:

$$Q_e = G_e \cdot C_{pe} \cdot (t_{es} - t_{ee}) = G_e \cdot 4,19 \cdot (80 - 20)$$

La quantité d'eau nécessaire pour refroidir l'acide est calculée

d'après l'équation représentative de l'équilibre thermique qui

s'y réalise : $Q_a = Q_e$

$$G_e = \frac{4475,48 \cdot 3600}{4,19 \cdot (80-20)} = 64087,98 \text{ Kg/h.}$$

Cherchons la moyenne arithmétique des températures d'eau et de

l'acide:
-pour l'eau $t_{em} = \frac{t_{ee} + t_{es}}{2} = \frac{80 + 20}{2} = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Les propriétés physiques de l'eau à cette température : (17)

$$\rho_e = 988,1 \text{ Kg/m}^3 \quad \lambda_e = 0,648 \text{ W/m}^\circ\text{C} \quad \mu_e = 549,4 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\nu_e = 0,556 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

- Pour l'acide phosphorique:

$$t_{am} = \frac{t_{as} + t_{ae}}{2} = \frac{90 + 42}{2} = 66 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Les propriétés physique de l'acide à cette température: (18)

$$\rho_a = 1520 \text{ Kg/h} \quad \mu_a = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s} \quad \nu_a = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\lambda = 3,56 \cdot 10^{-8} \cdot C_p \cdot \rho_a \cdot \sqrt{\frac{\rho_a}{M}} \quad [\text{W/m}^\circ\text{C}]$$

Avec: ρ_a la masse volumique de l'acide en Kg/m^3

M : La masse molaire de l'acide en g/mole.

C_p : Chaleur spécifique de l'acide en $\text{J/Kg}^\circ\text{C}$.

$$\text{Donc } \lambda_a = 3,56 \cdot 10^{-8} \cdot 2,56 \cdot 10^3 \cdot 1520 \cdot \sqrt{\frac{1520}{98}} = 0,55 \text{ Watt/m}^\circ\text{C}$$

La vitesse de déplacement de l'eau :

$$w_e = \frac{4 G_e}{\rho_e \cdot \pi \cdot d_{eq}^2 \cdot 3600} = \frac{4 \cdot 64087,98}{988,1 \cdot 3,14(48^2 - 35^2) 10^{-6} \cdot 3600}$$

$$w_e = 21,27 \text{ m/s}$$

Le nombre de Reynolds pour le courant d'eau :

$$Re_e = \frac{w_e \cdot d_{eq}}{\nu_e} = \frac{21,27 \cdot (48 - 35) 10^{-3}}{0,556 \cdot 10^{-6}} = 4,97 \cdot 10^5$$

L'écoulement de l'eau est turbulent: le calcul du nombre de Nusselt

et du coefficient de transmission de chaleur se fait comme suit:

$$Nu = 0,017 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_s}\right)^{0,25} \cdot \left(\frac{D}{d_2}\right)^{0,18} \quad (17)$$

$$\text{Avec: } Pr_e = \frac{\mu_e \cdot C_{pe}}{\lambda_e} = \frac{549,4 \cdot 10^{-6} \cdot 4,19 \cdot 10^3}{0,648} = 3,55$$

La température de la paroi étant inconnue, donnons-nous en première approximation la valeur

$$t_{pe} = \frac{t_{ma} + t_{me}}{2} = \frac{66 + 50}{2} = 58 \text{ } ^\circ\text{C}$$

à cette température $Pr_{pe} = 2,98$.

$$Nu_u = 0,017(4,97 \cdot 10^5)^{0,8} \cdot (3,55)^{0,4} \cdot \left(\frac{3,55}{2,98}\right)^{0,25} \cdot \left(\frac{48}{5}\right)^{0,18}$$

$$Nu_u = 1125,44$$

Le coefficient de transmission de chaleur de la paroi du tube à

l'eau: $\alpha_e = Nu_e \cdot \frac{\lambda_e}{d_{eq}} = 1125,44 \cdot \frac{0,648}{13 \cdot 10^{-3}} = 5,61 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$

La vitesse de déplacement de l'acide:

$$w_a = \frac{4G_e}{\rho_a \cdot \pi \cdot d_i^2 \cdot 3600} = \frac{4 \cdot 131117,49}{1520 \cdot 3,14(32)^2 \cdot 10^{-6} \cdot 3600}$$

$$w_a = 29,80 \text{ m/s}$$

Le nombre de Reynolds pour le courant d'acide:

$$Re_a = \frac{w_a \cdot d_i}{\nu_a} = \frac{29,80 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{4,8 \cdot 10^{-6}} = 1,99 \cdot 10^5$$

L'acide circule en régime turbulent et le Nusselt, ainsi que le coefficient de transmission de chaleur, se calculent comme suit:

$$Nu_a = 0,021 \cdot (Re)^{0,8} \cdot (Pr_a)^{0,43} \cdot (Pr_a / Pr_{pa})^{0,25} \quad (17)$$

Avec Pr_a : est le coefficient de PRANDTL prise à la température moyenne de l'acide:

$$Pr_a = \frac{\mu_a \cdot C_{pa}}{\lambda_a} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2,56 \cdot 10^3}{0,55} = 26,06$$

En adoptant en première approximation $t_{pe} = t_{pa}$ donc $Pr_{pe} = Pr_{pa}$

Avec: Pr_{pe} est le nombre de Prandtl calculé à la température du paroi côté eau.

Pr_{pa} est le nombre de Prandtl prise à la température du paroi côté acide.

$$Nu_a = 0,021(1,99 \cdot 10^5)^{0,8} \cdot (26,06)^{0,43} \cdot \left(\frac{26,06}{2,98}\right)^{0,25}$$

$$Nu_a = 2544,55$$

Le coefficient de transmission de chaleur de l'acide à la paroi du tube:

$$\alpha_a = Nu_a \frac{\lambda_a}{d_1} = 2544,55 \frac{0,55}{32 \cdot 10^{-3}} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Le coefficient d'échange de chaleur est ^{donné} par la formule suivante

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_e} + \frac{\delta_p}{\lambda_p} + \frac{1}{\alpha_a}} = \frac{1}{\frac{1}{5,6 \cdot 10^4} + \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{45} + \frac{1}{4,4 \cdot 10^4}} \quad (17)$$

$$K = 13,53 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \delta_p = \text{épaisseur du tube intérieur}$$

La densité du flux thermique: (17)

$$q = k \cdot \Delta t \quad \text{Avec } \Delta t = t_{ma} - t_{me} = 66 - 50 = 16 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$q = 13,53 \cdot 10^3 \cdot 16 = 216,48 \text{ kW/m}^2$$

La surface de chauffe :

$$F = \frac{Q}{q} = \frac{4475,48}{216,48} = 20,67 \text{ m}^2$$

Le nombre de sections "n" : Avec $L = 5 \text{ m}$

$$n = \frac{F}{\pi \cdot l \cdot d_1} = \frac{20,67}{3,14 \cdot 5 \cdot 32 \cdot 10^{-3}} = 41,14$$

$$n = 42$$

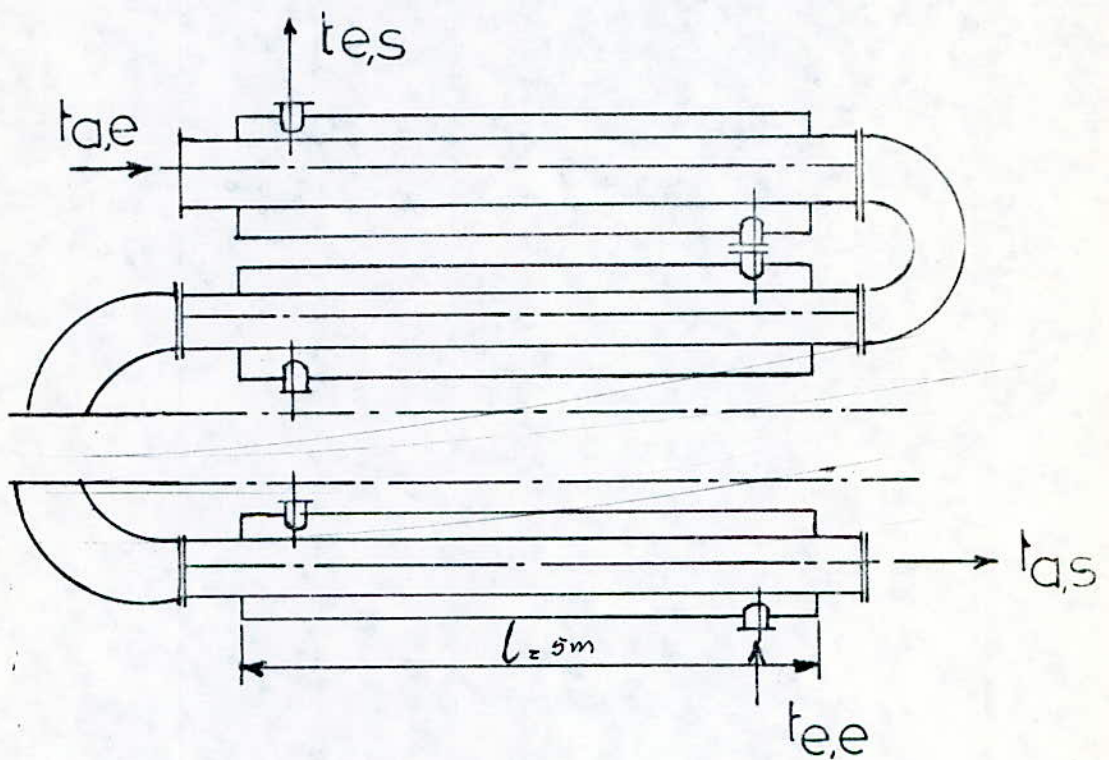


FIG.6

ÉCHANGEUR DE CHALEUR
À TUBES COAXIAUX

VI:

CONSIDERATIONS D'ORDRE GENERAL

-Déchets et leur emplois :

Le plus important déchet dans la production du phosphore et l'acide phosphorique par voie électrothermique est le monoxyde de carbone qui a une capacité calorifique très importante, dont la concentration est de l'ordre 80 - 85 %, le monoxyde de carbone est utilisé particulièrement comme combustible direct dans les processus technologiques, il est utilisé aussi comme gaz de synthèse. Autre déchet important résidu de la sublimation du phosphore est le ferrophosphore PFe_3 , dans la quantité dépend de la teneur en oxyde de fer dans la matière première "l'apatite".

Le ferrophosphore est utilisé dans l'industrie, dans la sidérurgie et peut aussi être transformé par voie chimique en phosphate trisodique par l'attaque à la soude caustique ou par grillage avec le carbonate de soude. (6)

Le laitier est essentiellement composé de 39,4 - 43,7 % de silice 45,7 - 46 % CaO , la formation de ce laitier est un inconvénient de ce procédé (6), On n'a pas encore trouvé d'utilisation convenable pour ce procédé, si bien qu'il serait nécessaire de procéder à de nouvelles études.

L'utilisation actuelle de ce laitier est la fabrication du ciment. (13)

Stockage:

a) Généralités- L'acide phosphorique est depuis longtemps vendu sous sa forme la plus pure et la plus noble d'acide de voie thermique avec des concentrations de 75, 80 et 85 % H_3PO_4 qui correspond à 54,58 et 61,5 % P_2O_5 . (3)

L'acide à 85% a une température de cristallisation trop élevée pour être transporté à longue distance ou dans les pays froids. Mais les impuretés de l'acide font baisser la température de cristallisation en augmentant la viscosité du liquide.

Les impuretés favorisent les sous-refroidissements, empêchent très nettement la cristallisation. Néanmoins, dans les pays froids on limite la concentration à 52% P_2O_5 .

Les difficultés de transport sont liées aux viscosités élevées des acides à plus de 54% P_2O_5 qui ne peuvent plus être pompés qu'après avoir été réchauffés. Il y a aussi des problèmes de corrosion, mais, aux températures courantes, l'acide phosphorique est moins corrosif que les acides chlorhydrique ou nitrique. On pourrait utiliser l'inox (317), qui est le meilleur, mais coûteux.

b) Problème des boues - La boue s'accumule toujours au fond des bacs, des réservoirs de stockage ou de transport. On lave les wagons avec de l'eau chaude sous pression ou de l'acide dilué. L'acide sulfurique est efficace mais trop dangereux.

Il y a des boues qui contiennent du P_2O_5 (phosphate de fer, d'aluminium et de potassium). Elle peuvent atteindre 2 à 6% de la quantité d'acide stocké. C'est cette forme qui se trouve dans

les précipités à longue distance ou après un temps prolongé de stockage .Il est difficile de les éviter .Pour cela on utilise des inhibiteurs qui sont essentiellement des polyphosphates .On peut utiliser un phosphate monoammonique qui a une valeur fertilisante et qui inhibe correctement des précipités .Mais on élève alors la température de cristallisation ce qui est souhaitable-

L'addition de 1 à 2 % d'acide sulfurique après un certain temps de repos semble efficace pour stabiliser l'acide phosphorique concentré .Des acides aminopolycarboxyliques sont utilisés parfois pour solubiliser les impuretés mais c'est une solution coûteuse . 2% d'argile spéciale comme l'attapulgite est également prônée mais elle augmente la viscosité de l'acide .

Transports:

L'acide phosphorique est transporté depuis longtemps dans des bateaux spéciaux . Les pays producteurs d'Afrique du Nord ont été les premiers à vendre ce produit .(3) En 1974, c'est plus de 500 000 tonnes de P_2O_5 qui ont été transportées par bateau à travers le monde et la croissance de ce commerce est rapide . Ces bateaux sont de taille variable, souvent mixtes pour transporter des produits chimiques en même temps que l'acide phosphorique . Certains bateaux transportent 10 000 à 20 000 m^3 d'acide sont équipés de cuves en acier caoutchouté ou revêtues d'acier inoxydable .

A courte distance, l'acide phosphorique est transporté dans des wagons caoutchoutés ou dans des wagons en inox "acier inox 316" qui sont plus chers mais demandent moins d'entretien .

Les camions ont été également largement utilisés.

Securité de travail:

Les installations de production du phosphore sont exposées aux risques graves, vu que le phosphore est l'un des poisons les plus violents que l'on connaisse, c'est pour cela qu'avant la mise en marche du four on doit vérifier avec précaution toute l'installation, afin d'éviter les fuites de phosphore, de plus chaque ouvrier doit être équipé d'un masque spécial, des gants, des bottes et des tabliers en caoutchouc.

L'acide phosphorique de voie thermique n'est pas dangereux, mais les dangers proviennent spécialement des gaz formés lors de la production, il faut cependant prévoir des systèmes de ventilation.

La production du phosphore et l'acide phosphorique est importante dans un pays, vu son impact sur le développement de nombreuses industries. Comme l'industrie alimentaire, l'agriculture, l'industrie pharmaceutique et autres .

Dans notre étude nous avons examiné la préparation du phosphore et l'acide phosphorique par voie électrothermique, le premier est basé sur la réduction du phosphate par le carbone en présence de la silice, le deuxième par oxydation et hydratation du phosphore.

A cet effet nous avons donné les caractéristiques générales des phénomènes physiques et chimiques de chacun d'eux. Nous avons cité les principaux types de procédés utilisés dans le monde en donnant le principe de leur mode d'opération ainsi que les caractéristiques principales qu'ils présentent. Nous avons ensuite donné l'importance du phosphore et l'acide phosphorique sur la vie de l'homme. Après un bref exposé sur les matières premières et le four utilisé pour la production du phosphore. Nous avons décrit les procédés de production par voie thermique "qui donne un acide pur et concentré" et un taux de récupération élevé.

Nous avons procédé aux calculs des bilans de matière et de chaleur de l'installation d'acide, en se basant sur les principes de la conservation de la matière et de chaleur. Nous avons donné un calcul thermique d'un échangeur de chaleur, utilisé pour le refroidissement de l'acide. Enfin nous avons cité quelques considérations d'ordre général . Il serait très utile de soutenir les calculs des bilans de matière et de chaleur par un calcul économique, et ce pour pouvoir comparer entre les différents procédés de fabrication du

phosphore et de l'acide phosphorique, afin d'en tirer les meilleurs. Mais, vu que notre pays ne possède pas d'unités de production par voie thermique, et les données économiques ne sont pas disponibles dans la littérature, alors nous n'avons pas abordé l'aspect économique du problème.

- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

- (1)-LOUIS HACKSPILL- PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE T-1- 1958
- (2)-P. PASCAL- NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE
tome X Azote et Phosphore - Ed Masson - 1956
- (3)-R. DUMON- LE PHOSPHORE ET LES COMPOSES PHOSPHORES- Ed Masson 1980
- (4)-M. NEDJHIOUI- Etude d'une installation de production d'acide
phosphorique- projet de fin d'étude E.N.P. 1986
- (5)- MAHAN - CHIMIE - Inter Editions Paris 1977
- (6)-K. WINNACKER et L. KUCHLER - TRAITE DE CHIMIE APPLIQUEE -
Technologie mineral T-3- 2^{ème} Partie Ed Eyrolles 1964 .
- (7)- M. HAZZIT- Etude théorique d'une installation d'acide phosphorique
Projet de fin d'étude E.N.P JUIN 1982 .
- (8)-M. POSTEL et F. DURIEX - TECHNIQUE DE L'INGENIEUR. J-6 GENIE CHIMIQUE
- (9)-M^{elle} TAIBI LALDJA -CHIMIE MINERALE. D.E.A Année 1974-1975 .
- (10)-PIERE. CARRE- PRECIS DE TECHNOLOGIE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLE
T-2- 1939.
- (11)- COLLOQUE SUR LES PHOSPHATES - INSTITUT MONDIAL DE PHOSPHATE 1967.
- (12)- DUMOULIN - CHIMIE MINERALE INDUSTRIELLE TOME II. ALGER 1978.
- (13)- M. E. PAULIEN- TECHNOLOGIE DES SELS MINERAUX TOME. II.
Ed. CHIMIE 1970
- (14)- V. PASCHKIS - LES COURS ELECTRIQUES INDUSTRIELS TOME. I.
Ed. DUNOD 1952 .
- (15)- P. V. DIBINA - CALCULS TECHNOLOGIQUES DES MATIERES NON ORGANIQUES
Ed. ECOLE SUPERIEURE DE MOSCOU. 1967 (en russe).
- (16)- A. A. SOCOLOWESKI - TECHNOLOGIE DES ENGRAIS ET ACIDES .
Ed. CHIMIE MOSCOU 1971 (en russe) .
- (17)- A. SOUKOMEL - PROBLEMES DE TRANSFERT DE CHALEUR
Ed. MIR 1980 .
- (18)- E. B. MILNIKOV - AIDE MEMOIRE DE L'INGENIEUR DANS LA TECHNOLOGIE
DES PRODUITS NON ORGANIQUES Ed. CHIMIE 1968 (en russe) .

