

20/80
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

102
الجامعة الوطنية للتكنولوجيا
BIBLIOTHEQUE المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

(En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat)

SUJET

**Etude d'un installation de
production d'acide phosphorique**

Proposé par :

A. BENDJAMA

Etudié par :

M. NEDJHIOUI

Dirigé par :

A. BENDJAMA

PROMOTION : JUIN 1986

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
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

(En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat)

SUJET

**Etude d'un installation de
production d'acide phosphorique**

Proposé par :

A. BENDJAMA

Etudié par :

M. NEDJHIOUI

Dirigé par :

A. BENDJAMA

PROMOTION : JUIN 1986

MEMBRES DE JURY



- Pr é s i d e n t e :

Mme R. DERRICHE

Maitre assistante.

- E x a m i n a t e u r s :

Mr. D. DOUCHANOV

Maitre de conférence

Mme F. YAGCUB

Maitre assistante

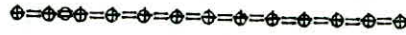
Mme ABBAS TURKI

Maitre assistante

Mr. A. BERDJAMAA

Maitre assistant.

REMERCIEMENTS & DEDICACES



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

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Madame R. DERRICHE pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury ainsi que Monsieur D. DOUCHEANOV & Mesdames F. YAGOUR & ABBAS TURKI d'avoir accepté de juger mon travail.

Enfin, je dédie ce modeste travail :

- * A la mémoire de mon défunt père,
- * A la mémoire de ma défunte mère,
- * A mes frères, sœurs et belles sœurs,
- * A mes neveux et nièces,
- * A tous ce qui me sont chers.

En témoignage de ma profonde gratitude.

T A B L E D E M A T I E R E S

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 المكتبة — BIBLIOTHEQUE
 Ecole Nationale Polytechnique

	Introction		1
I	- Généralités		3
	1.- le complexe ASMIDAL des engrais phosphates de Annaba		3
	2.- réserves et production mondiales		3
II	- Propriétés Physico-chimique de l'acide phosphorique		5
III	- Techniques de production de l'acide phosphorique		8
	1.- fabrication de l'acide par voie sèche		8
	2.- fabrication de l'acide par voie humide		8
	3.- comparaison des deux techniques		8
IV	- Procédés industriels de fabrication et physico-chimie de la pratique de fabrication		10
	1.- procédé à l'anhydrite		10
	2.- procédé à l'hemihydraté dihydrate		10
	3.- procédé au dihydrate		11
	4.- conclusion		12
	5.- physico-chimie de la pratique de fabrication		13
V	- Description d'un schéma de processus technologique de fabrication d'acide phosphorique au dihydrate		15
	1.- matières premières		15
	2.- préparation de la matière première		16
	3.- attaque et cristallisation du dihydrate		16
	4.- description de la section filtration		18
	5.- description de la section épuration		22
VI	- Bilans de matière et de chaleur		25
	1.- bilans de matière et de chaleur		25
	2.- bilan de matière de la section attaque		25
	3.- bilan de matière de la section filtration		38
	4.- bilan de chaleur		44
VII	- Evaluation économiques et considérations générales		53
	1.- économie de production d'acide phosphorique		53
	2.- considérations générales		56
VIII	- Conclusion		58

==oo0 / A B L E DES / A B L E A U X Ooo==

- Tableau 1 : Tableau donnant la viscosité cinématique en fonction de la concentration de l'acide et de la température.
- Tableau 2 : Tableau donnant les quantités de solide constituant la bouillie à filtrer.
- Tableau 3 : Tableau récapitulatif le bilan de matière de la section attaque (pour 100 Kg. de phosphate).
- Tableau 4 : Tableau récapitulatif le bilan de matière de la section attaque (pour une production de 500 t/j).
- Tableau 5 : Tableau récapitulatif le bilan de matière du filtre (pour 100 Kg de phosphate).
- Tableau 6 : Tableau récapitulatif le bilan de matière du filtre (pour 100t/j).
- Tableau 7 : Tableau donnant les quantités de chaleurs apportées par les corps dans la cuve.
- Tableau 8 : Tableau récapitulatif le bilan de chaleur (pour 100Kg de phosphate).
- Tableau 9 : Tableau donnant les quantités de chaleur apportées dans la cuve (pour 500 t/j).
- Tableau 10 : Tableau donnant les quantités de chaleurs dépensées (pour 500t/j).
- Tableau 11 : Tableau récapitulatif le bilan de chaleur global de la section attaque (pour 500 t/j).
- Tableau 12 : Cout de production de l'acide phosphorique pour une installation de capacité de 500 t/j.

—ooO / TABLE DES /-I G U R E S Ooo—

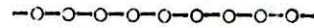


Figure 1 : diagramme d'équilibre des phases du système $H_3 PO_4$ eau.

Figure 2 : courbe d'équilibre donnant les zones de formation du $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ & $CaSO_4$ en fonction de la concentration en $P_2 O_5$ et de la température.

figure 3 : pourcentage de solide dans la bouillie (%S) en fonction de la densité d'acide "d" et la densité de la bouillie " D " .

figure 4 : Cout de l'installation en fonction de la capacité de l'installation.



NOTATIONS PRINCIPALES

- X_i^* : degré de décomposition des différents corps.
- G_i : quantités de matières entrant et sortant de la cuve.
- ϕ_m : flux massique moyen du filtre.
- F_i : filtrats obtenus de différents secteurs du filtre.
- $P_{i\text{vap}}$: pressions partielles des vapeurs.
- Q_i^* : débit des vapeurs d'eau à travers différents secteurs du filtre.
- Q_i : quantité de chaleur apportée par le corps i .
- Q'_i : quantité de chaleur dépensée avec le corps i .
- DH_f : chaleur de formation.
- P_i : pression de vapeur d'eau sur la solution d'acide phosphorique.
- X_i : quantité d'acide sulfurique consommée d'après la réaction (ia)
- Y_i : quantité d'eau consommées ou formées d'après la réaction (ia) .
- Z_i : quantité s'autres corps consommée ou formée d'après la réaction (ia).
- T_i : quantité l'autres corps formés d'après la réaction (ia)

١٠٢٣٤٥٦٧٨٩١٠١١١٢١٣١٤١٥١٦١٧١٨١٩٢٠



Il est bien connu que les besoins mondiaux en produits alimentaires s'accroissent très rapidement en fonction de l'accroissement de la population du globe et en fonction de l'accroissement des exigences individuelles alors que la principale source qui puisse répondre à ces besoins en produits alimentaires est encore aujourd'hui l'agriculture.

Parmi les moyens qui permettent d'accroître la production agricole, l'un des principaux est l'emploi des engrais, il faut donc chaque jour davantage d'engrais, et aussi des engrais plus élaborés, en particulier plus riches en éléments fertilisants.

De cette évolution des besoins en engrais résulte une augmentation très rapide des besoins en phosphore, et par conséquent en phosphates de calcium ; car ces derniers constituent la seule source de phosphore exploitable en grande quantité.

La matière première de ces engrais est l'acide phosphorique, celui-ci est obtenu par oxydation du phosphore et hydratation de l'anhydride phosphorique (voie thermique) et est obtenu par attaque d'un acide (nitrique ou sulfurique en général) des phosphates (voie humide).

L'acide phosphorique est devenu l'intermédiaire obligatoire entre le minerai phosphaté et les grandes productions d'engrais, et un produit de grand commerce international.

Les pays producteurs du phosphate minéral n'acceptent plus de vendre un minerai, mais désirent de plus en plus le transformer en matière valorisable. L'acide phosphorique tend ainsi à devenir l'intermédiaire qui sera livré aux producteurs d'engrais à travers le monde. (3)

L'Algérie qui exportait une bonne partie de ces phosphates dans la période allant de 1970 à 1979, a décidé en 1980 l'arrêt total de ces exportations pour se tourner vers le développement de l'industrie de l'acide phosphorique, il a été prévu d'effectuer les exportations uniquement sous forme d'acide mais les besoins croissant en engrais au niveau national ne l'ont pas permis.

La production de l'acide phosphorique par voie humide est de loin la plus importante, et de ce fait la plus utilisée dans le monde, nous avons étudié dans le cadre du développement de notre travail le procédé Pechiney et Saint Gobain de fabrication de l'acide phosphorique c'est un procédé

au dihydrate, nous avons ensuite effectué des calculs de bilans de matière et de chaleur des principaux équipements de l'installation, enfin nous avons traité des considérations d'ordre économique et d'ordre général.

- I -

G E D R E R A L I T E T

-----ooOoo-----

I.1 / Le complexe ASIDAL d'engrais phosphatés de Annaba

Le complexe ASIDAL est situé au Sud-Est de Annaba à 3 Km de la ville il renferme six unités :

- 1- Unité d'acide sulfurique
- 2- Unité d'acide phosphorique de capacité : 500 t/j
- 3- Unité d'engrais
 - T S P : 0.46. 0 : 880 t/j
 - D A P : 18.46. 0 : 700 t/j
 - H P K : 15.15.15 : 1050 t/j
 - D A P : 20.20. 0 : 700 t/j
- 4- Unité de tripolyphosphaté de sodium T P P : 120 t/j
- 5- Unité d'acide nitrique
- 6- Unité de nitrate d'ammonium.

Notre étude repose sur l'unité de production d'acide phosphorique qui, utilise comme matière première et comme les unités 3 & 4 le phosphate provenant du gisement de djebel Onk et qui se présente à l'état brut.

Le gisement de djebel Onk est situé à 100 Km environ au Sud de Tébessa et à une trentaine de kilomètres de la frontière Tunisienne, il est relié à Annaba par voie ferrée de 340 Km. (18)

Le lieu d'implantation du complexe ASIDAL de Annaba est choisi pour des raisons économiques. En effet tout le soufre utilisé pour la production d'acide sulfurique qui est la matière première de l'acide phosphorique est importé et, est distribué à partir du port de cette ville non loin du complexe de plus ce port est le plus proche du gisement de djebel Onk, et surtout qu'une grande quantité d'eau servant comme utilité au complexe provient de la mer.

I.2 Réserves et productions mondiales :

Les réserves mondiales en phosphates sont estimés à 50 billions de tonnes environ le tiers de ces réserves serait aux U.S.A. ; qui sont les premiers producteurs et consommateurs de phosphate, environ 85 % de la production est assurée par les quatre pays suivants : (17)

U.S.A.

MAROC

U.R.S.S.

TUNISIE

Le reste est assuré par l'Algérie, l'Europe de l'est, l'Amérique latine, l'Europe occidentale, l'Egypte, la Jordanie et autres.

La production mondiale des engrais phosphatés passait de 2 millions de tonnes de $P_2 O_5$ en 1914 à quatre millions de tonnes en 1937, puis après la période de guerre (1948), elle représentait 5 millions de tonnes, 6 700 000 tonnes en 1955 puis 11 millions en 1960, 20 millions en 1970 et 26 millions de tonnes en 1974.

En 1984 la production mondiale dépassait 36 millions de tonnes d'équivalent $P_2 O_5$ dont la répartition est la suivante : (12)

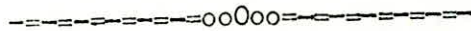
Amérique du nord	13 Mt
Europe de l'est	9,5 "
Europe de l'ouest	4,8 "
Afrique	3,4 "
Asie & Océanie	2,4 "
Moyen Orient	1,3 "
Amériques centrale & Ouest	0,9 "
Japon	0,8 "

Mt : million de tonnes.

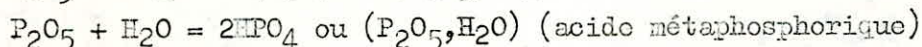
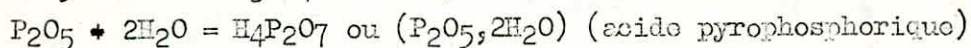
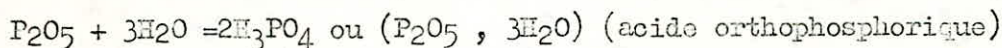
Les projets en cours devraient porter ces produits au delà de 43 million de tonnes d'équivalent $P_2 O_5$ dans les années qui suivent.

- III -

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIM-
IQUES DE L'ACIDE
PHOSPHORIQUE

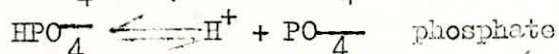
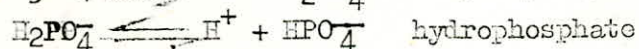
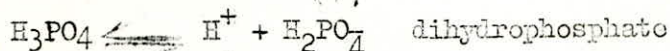


L'acide phosphorique sirupeux correspond exactement à la formule $H_3 PO_4$
 IL CRISTALLISE EN PRISME ORTHORHOMBIQUES SOIT PAR UN ABAISSEMENT ~~NAFAT~~ notable de la
 température, soit au moyen d'un cristal déjà formé, (1) c'est un acide pentava-
 lent c'est l'un des trois hydrates de l'anhydride phosphorique $P_2 O_5$



l'acide phosphorique à l'état pur est un solide incolore à saveur acide l'anhyd-
 ride phosphorique fond à 42,3 °C.

L'ion phosphorique PO_4^{3-} a la forme d'un tétraèdre de centre P, les distances
 entre les ~~noyaux~~ de phosphore et d'oxygène a été déterminée par diffraction
 des rayons X et trouvées égales à 1,55Å. L'acide phosphorique se dissout dans
 l'eau en très grande proportion, c'est un triacide, il se dissocie en fournis-
 sant les trois anions : (4)



les valeurs trouvées des constantes d'équilibres sont les suivantes :

$$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 2,1 \cdot 10^{-7}$$

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-12}$$

Aux trois fonctions acides de l'acide phosphorique correspondent trois serie
 de sels :

MH_2PO_4 : phosphate monometallique

M_2HPO_4 : phosphate dimetallique

$M_3 PO_4$: phosphate trimetallique

La densité de l'acide anhydre fondu est égale à 1,884.

Les données thermodynamiques relatives à l'acide sont assez mal connues.

La chaleur moléculaire de fusion de l'acide anhydre a été déterminée par de
 nombreux chercheurs qui donnent un chiffre voisin de -2520 cal. (1)

La chaleur de formation a été évalué par Thomson et par GIRAN : (5)

	Acide cristallisé	Fondu	Dissou
Thomson	302 600 Cal.	300 080	305 290
Giran	305 840 "	303 330	308 340

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 : (1)

n	D(en calories)	n	D (en calories)
400	2790	-	-
200	2730	20	2320
100	2650	9	1890
50	2550	3	680

La chaleur de dilution D par l'eau, par molécule ajoutée à un grand excès d'acide de concentration $\%$, à 18° est égale à :

$\%$ (H_3PO_4)	D (en cal.)	Cs
32,72	33,5	0,697
28,18	19,9	0,776
21,50	12,3	0,813
15,36	8,2	0,834

la troisième colonne du tableau donne les chaleurs spécifiques de l'acide de départ.

Sous l'action de la chaleur l'acide phosphorique perd de l'eau à partir de 160°C et se transforme en acides pyrophosphorique, polyphosphorique et metaphosphorique, on a montré qu'il s'y produit des équilibres à une température déterminée, les quatre acides peuvent coexister.

Par action du fluor sur l'acide phosphorique à des températures inférieures à 10°C il se forme de l'acide monoperphosphorique (H_3PO_5) et par action de l'acide fluorhydrique (FH_2PO_4) et de l'eau selon la réaction :



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

L'acide phosphorique possède une grande tendance à s'unir aux oxydes des métaux en laissant des composés généralement cristallisés, il attaque les récipients de quartz au delà de 300 °C, ainsi que la porcelaine et le verre.

La concentration de l'acide est exprimée par rapport à l'anhydride phosphorique P_2O_5 ou bien par rapport à H_3PO_4 la correspondance entre les deux expressions est : $\% \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,3 \% \text{P}_2\text{O}_5$.

C'est en fait le rapport des masses moléculaires $\frac{2 \cdot \text{MH}_3\text{PO}_4}{\text{MP}_2\text{O}_5} = \frac{196}{142} = 1,38$

la figure 1 représente le diagramme des phases du système H_3PO_4 - eau.

le tableau 1 donne un ensemble de valeurs de la viscosité cinématique exprimée en centipoises en fonction de la température et de la concentration de l'acide.

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

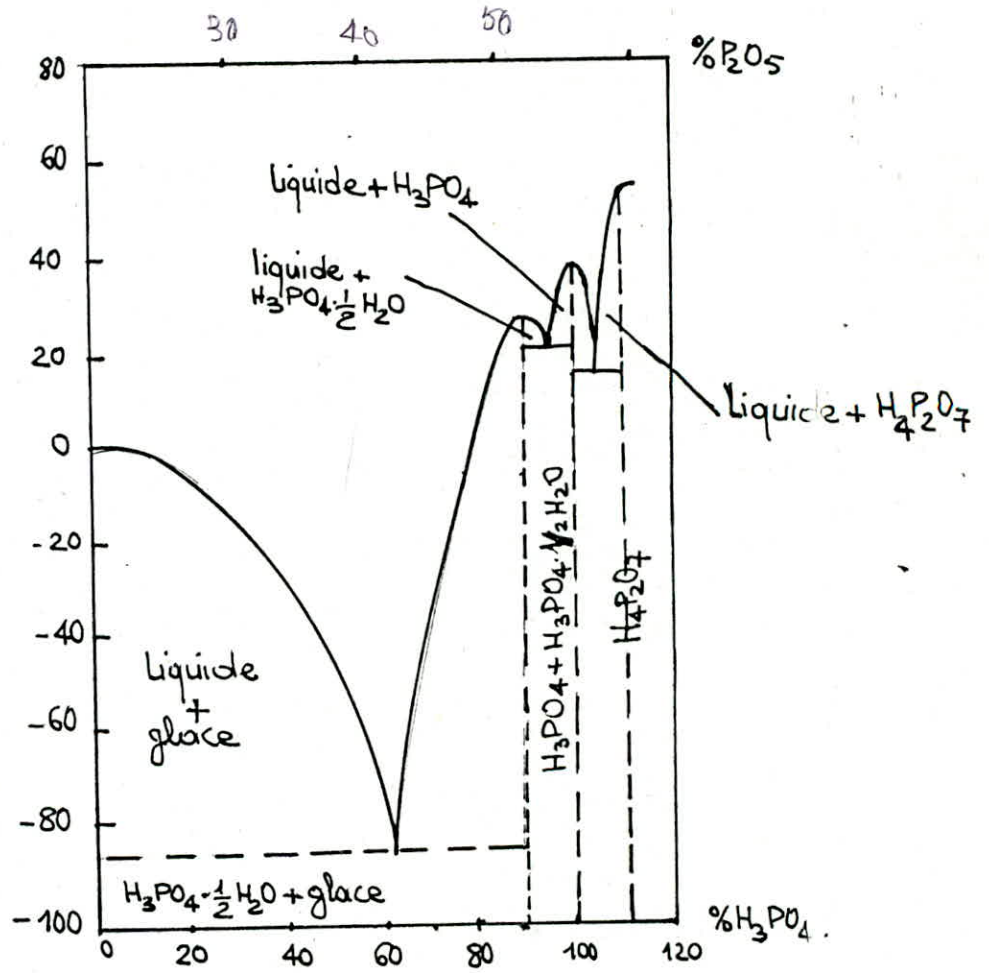


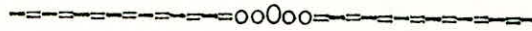
Tableau 1:

Tableau donnant la viscosité cinématique en fonction de la concentration de l'acide et de la température

Concentration		Température (°C)							
P ₂ O ₅	H ₃ PO 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

III

TECHNIQUES DE PRODUCTION
DE
L'ACIDE PHOSPHORIQUE



Il existe deux techniques industrielles de base pour la production de l'acide phosphorique : la voie sèche ou thermique et la voie humide.

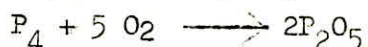
1.- FABRICATION DE L'ACIDE PAR VOIE SECHE

Cette technique comprend trois stades :

a)- Réduction du minéral de phosphate avec du coke et de la silice dans un four électrique qui est chauffé aux environs de 2 000°C et dans lequel s'effectue la réaction suivante : (11)



b)- Transformation du phosphore en anhydride phosphorique : cette opération consiste en l'oxydation du phosphore selon la réaction :



c)- Hydratation de l'anhydride phosphorique : selon la réaction :



Le rendement global de la réaction ne dépasse pas 90 %.

2.- FABRICATION DE L'ACIDE PAR VOIE HUMIDE :

cette technique de fabrication de l'acide consiste en l'attaque du phosphate minéral, par l'un des acides (chlorhydrique, nitrique, sulfurique).

Lors de l'attaque de l'acide chlorhydrique la plupart 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 solvants organiques tels que les alcools aliphatiques, propanols....

Un autre procédé utilise un mélange d'acides ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) mais l'acide nitrique est plus coûteux de plus la séparation de l'acide est plus difficile et se fait en phase liquide aussi.

Le procédé le plus ancien pour la fabrication d'acide phosphorique est la transformation du phosphate de calcium par l'acide sulfurique. On utilisait autrefois comme matière première le phosphate des os, ensuite il fut remplacé par le phosphate minéral.

L'avantage de ce procédé est l'emploi d'un acide à bon marché, cette technique de fabrication d'acide par voie humide est de loin la plus importante et la plus utilisée jusqu'à nos jours.

3.- COMPARAISON DES DEUX TECHNIQUES :

La voie thermique est arrivée depuis environ une trentaine d'années, elle permet de produire un acide extrêmement pur mais qui devient de moins en moins compétitif avec l'acide de voie humide, l'acide de voie thermique n'est produit actuellement qu'en faible quantité, pour que cette voie soit envisageable,

il faut trouver, à la fois , un minéral bon marché et une énergie électrique à très bas prix, la consommation d'énergie électrique par tonne de P_2O_5 produit varie de 6 090 à 7 826 KW h/t.

La voie humide ne donne pas un acide pur (54 % P_2O_5 au maximum), mais le développement des techniques de purification a été tel que l'acide produit par cette voie a pu remplacer l'acide produit par voie thermique dans les domaines où ce dernier détient l'exclusivité . La production de l'acide par voie humide représente la quasi-totalité d'acide produit à travers le monde.

La consommation en énergie électrique ne dépasse pas 150 KW/h par tonne de P_2O_5 produit.

IV

PROCÉDES INDUSTRIELS DE FAB-
RICATION & PHYSICO-CHEMIE DE LA
PRATIQUE DE FABRICATION. —



CARACTERISTIQUES GENERALES

Les principaux types de procédés industriels de fabrication de l'acide phosphorique diffèrent entre eux aussi bien par les paramètres opératoires du processus (température, pression, etc...) que par le mode de cristallisation du gypse formé. Par voie humide on rencontre trois types de procédés :

- 1 - Procédé à l'anhydrite cristallin du gypse
 - 2 - Procédé à l'hémihydrate - dihydrate
 - 3 - Procédé au dihydrate calcium
- Procédé à l'anhydrite : cristallisation sous forme CaSO_4
 - Procédé à l'hémihydrate - dihydrate : cristallisation du gypse sous forme $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ puis $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 - Procédé du dihydrate : cristallisation du gypse sous forme $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.- PROCÉDÉS À L'ANHYDRITE :

Dans ce cas la température dans les réacteurs d'attaque est maintenue entre 135°C et 240°C et le calcium est précipité sous la forme de sulfate anhydre, après quoi ce sulfate de calcium anhydre est séparé par filtration sous vide.

Ces procédés ont été les fruits de recherches entreprises dans le but de palier au fait que l'acide produit par les procédés au dihydrate était faible et nécessitait une concentration ultérieure, ils ne sont employés actuellement que dans trois pays, ceci provient du fait qu'ils travaillent à haute température et que dans ce cas la résistance des matériaux à l'action corrosive est faible, le seul avantage qu'ils présentent est qu'ils donnent un acide concentré de 40 à 50 % P_2O_5 , le rendement global de la réaction ne dépasse pas 96 %.

Les principaux procédés à l'anhydrite sont :

- Procédé NORDEGREEN
- Procédé CLINKER.

2.- PROCÉDÉS À L'HÉMIHYDRATE - DIHYDRATE :

Dans ce cas la température de travail se trouve dans le domaine 90°C à 105°C .

Dans ce type de procédé le calcium se précipite sous forme de sulfate hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$); le bouillie d'hémihydrate est filtrée sur premier filtre, puis recristallisée en dihydrate et est filtré sur un deuxième filtre. Les procédés à l'hémihydrate - dihydrate ont fait leur apparition dès 1954, ils donnent un acide concentré de 40 à 54 % P_2O_5 . Le taux de récupération peut atteindre 98,5 %.

Principaux procédés :

- Procédé Singmaster
- " Fison
- " Nissan

3.- / ROCHELS AU DIHYDRATE :

Dans ces procédés le phosphate est attaqué par un mélange d'acides $H_2SO_4 - H_3PO_4$ recyclé. Une partie de la bouillie est recyclée. La température dans la ou les cuves d'attaque est maintenue au dessous de $80^{\circ}C$ par un refroidissement sous vide ou par soufflage d'air. Le calcium est précipité sous la forme de sulfate dihydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, la bouillie ou pulpe est ensuite filtrée pour séparer l'acide du gypse. L'historique de ce type de procédé s'identifie à celle de l'acide produit par voie humide, ils sont caractérisés par une faible concentration de l'acide produit (26 à 32 % P_2O_5) et recourent à l'évaporation sous vide pour concentrer l'acide produit, le taux de récupération de P_2O_5 est de 94 à 96 %, la résistance des matériaux à la corrosion est satisfaisante.

Les principaux procédés au dihydrate sont :

- Procédé DORR
- Procédé Prayon
- Procédé Rhone Poulenc.
- Procédé D O R R

Ce procédé fait son apparition vers les années trente. Le phosphate est solubilisé puis attaqué dans une série de cuve, pour obtenir une pulpe facilement filtrable une partie des cristaux de gypse formé est réintroduite dans une première cuve d'attaque (les cuves sont en nombre de six) le procédé utilisait au début deux filtres rotatifs placés en série, après ces filtres ont été remplacés par un seul filtre, ce dernier est partagé en plusieurs secteurs ce qui permet de séparer l'acide des filtres de lavage, Le gypse est évacué du filtre plan pendant la rotation à l'aide d'une vis, il sera lavé en dernier lieu à l'eau et rejeté à l'égout. La surface filtrante est ensuite rincée proprement à l'eau. Le l'air froid est soufflé dans les cuves, d'une part pour diminuer la teneur en fluor de l'acide phosphorique par volatilisation sous forme de SiF_4 , d'autre part pour obtenir une réfrigération du mélange réactionnel. (2)

Caractéristiques du procédé :

- l'acide produit à une concentration 30-32 % P_2O_5 (41-44 % H_3PO_4)
- Le taux de récupération de P_2O_5 : 95 %
- Le gypse formé est de bonne qualité

- Procédé Frayon :

Le procédé Frayon ressemble au procédé Dorr, au lieu de l'insufflation d'air froid, le mélange réactionnel est aspiré dans un récipient à vide pour y être regrégué, dégazé et partiellement libéré des combinaisons fluorés, le mélange réactionnel boueux regrégué à environ 60°C.

La réfrigération, la gazeification et l'élimination partielle du SiF_4 facilitent la filtration du gypse sur filtre.

L'installation de filtration Frayon se compose d'un filtre sur la surface duquel des boîtes à fond filtrant tournent de façon continue, (2)

Caractéristique du procédé :

- l'acide produit à une concentration 32 % P_2O_5 (44 % H_3PO_4)
- le taux de récupération de P_2O_5 est : 94 %
- Consommation en énergie électrique : 180 KW/h par tonne de P_2O_5 .

- Procédé Rhone Poulenc :

Ce procédé utilise un réacteur à cuve unique, le phosphate, l'acide sulfurique, et l'acide recyclé sont introduits dans une même cuve, la température dans la cuve est contrôlée par soufflage d'un courant d'air, les gaz résultants de la réaction sont lavés dans une colonne de lavage avant d'être envoyés à l'atmosphère, le gypse est dilué par une partie d'eau utilisée puis évacué à l'égoût. C'est le procédé le plus courant, il comporte une étape ultérieure de concentration par évaporation sous vide.

Caractéristique du procédé :

- l'acide produit à une concentration 26 à 32 % P_2O_5 (36 à 44 % H_3PO_4)
 - le taux de récupération de P_2O_5 est : 96 %
 - après concentration l'acide produit est de 46 à 54% P_2O_5 (63 à 74 % H_3PO_4).
- Parmi d'autres procédés on cite le procédé Pechincy et Saint Gobain utilisés en Algérie et qu'on se propose d'en faire une description plus détaillée.

4.- CONCLUSION

L'acide produit par divers procédés dihydrate a une concentration moyenne et on a recourt en général à une concentration avant d'être utilisé pour des besoins ultérieurs.

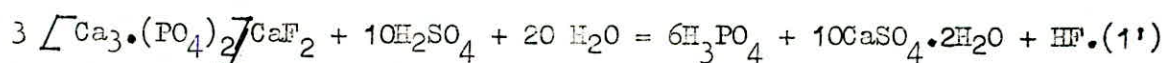
Le rendement global en $\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ Produit}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ DANS LE Minerai}}$ Varie de 94 à 96 % .

La gamme de concentration varie de 26 à 32 % P_2O_5 , on obtient un gypse de bonne qualité qui peut être valorisé dans la fabrication du plâtre et du ciment.

Cependant les procédés à l'hemihydrate-dihydrate risquent de réléguer au second plan les procédés au dihydrate du fait de la haute concentration de l'acide qu'ils produisent (40 à 50 % P_2O_5) et qui peut être utilisé directement pour la fabrication d'engrais complexes, d'autre part la suppression de la section concentration diminue les pertes dues à cette dernière qui ne rentrent pas dans le bilan global de la fabrication.

5.- SYNTHÈSE CHIMIE DE LA PRATIQUE DE FABRICATION :

La fabrication de l'acide phosphorique par voie humide résulte de l'attaque de l'acide sulfurique sur le phosphate de calcium naturel (phosphate tricalcique) suivant la réaction de base suivante :



Dans laquelle l'acide sulfurique a attaqué le phosphate tricalcique et l'a transformé en sulfate de calcium et en acide phosphorique le sulfate de calcium se trouve sous la forme bihydrate.

Le gypse produit est sous forme de cristaux dans la bouillie résultant de l'attaque. Il y a donc deux phases principales dans la fabrication :

- attaque du phosphate par l'acide sulfurique dans le réacteur d'attaque
- élimination du gypse produit en le séparant de l'acide phosphorique par filtration.

La réaction (1') dont la vitesse peut être mesurée par la disparition de H_2SO_4 , est relativement rapide elle est hétérogène, exothermique et irréversible.

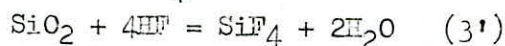
En réalité les réactions chimiques qui interviennent sont plus complexes car les phosphates naturels, contiennent un grand nombre d'impuretés qui jouent un rôle néfaste dans la fabrication, parmi ces impuretés on peut citer :

- a)- les argiles (présence d'oxydes de fer, d'aluminium, de silice combinée etc...) qui influent sur le paramètre de la filtration,
- b)- la calcite ($CaCO_3$) provoque un important dégagement de gaz carbonique CO_2 dans le réacteur et favorise la formation d'une mousse en présence des matières organiques,
- c)- le sable (la silice non combinée) : en présence d'acide fluorhydrique HF FORME l'acide fluosilicique (H_2SiF_6) ces deux acides étant très corrosifs,
- d)- les chlorures (de sodium et de potassium) sources de graves corrosions en formant de l'acide chlorhydrique,
- e)- les sulfates de calcium qui s'ajoutent au gypse de réaction,
- f)- les matières organiques génératrices de troubles dans les réactions chimiques et l'exploitation tant à l'attaque (formation de mousses) qu'à la filtration du fait de la formation des solutions colloïdales, le contrôle des

REACTIONS chimiques s'effectue pratiquement en vérifiant le rendement en F_2O_5 ,
 g)- le fluor est présent dans le phosphate sous la forme d'un fluophosphate calcique (réaction (1')). L'acide fluorhydrique formé (HF) réagit en partie sur la silice pour former l'acide fluosilicique).

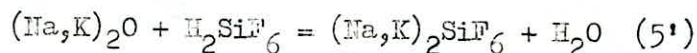
Le comportement du fluor a donné donc lieu à de très nombreuses recherches, il a été reconnu, par la détermination du rapport F/Si dans les gaz de la bouillie d'attaque, que la volatilisation dépend de la nature du phosphate et de la silice ainsi que de la qualité d'acide sulfurique utilisée, on estime cette quantité de 18 à 35 %.

Au contact de la silice, une partie d'acide fluorhydrique libéré donne du fluorure de silicium (SiF_4) selon la réaction suivante :



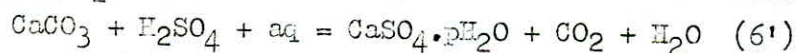
Mais seulement une partie de ce fluorure se dégage avec les gaz, le reste réagit avec une partie de HF pour donner de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6) selon la réaction suivante : $SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$ (4')

L'acide H_2SiF_6 réagit avec les oxydes de sodium et de potassium pour donner les fluosilicates d'après la réaction :



Ces sels peu solubles précipitent et se trouvent finalement avec le résidu.

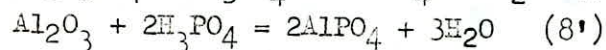
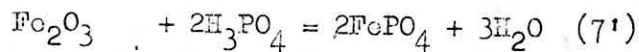
La partie de l'acide H_2SiF_6 non réagit passe en solution d'après (b) la calcité est attaquée par l'acide sulfurique qui la décompose en gypse et en gaz carbonique CO_2 qui se dégage d'après la réaction suivante :



"p" = 0, 1/2, 2 selon le procédé utilisé.

Cette réaction montre que la calcité provoque une perte en acide sulfurique.

Les autres oxydes du phosphates minéraux (Fe_2O_3 et Al_2O_3) réagissent avec l'acide phosphorique pour donner des phosphates de fer et d'aluminium selon les réactions suivantes :



V

DESCRIPTION D'UN SCHEMA DE PROCESSUS
SUR TECHNOLOGIQUE DE FABRICATION
D'ACIDE PHOSPHORIQUE AU DIHYDRATE

-----ooOoo-----

1.- MATIÈRE PREMIÈRES :

Dans la pratique industrielle, les phosphates de calcium servent à la fabrication de l'acide phosphorique destiné dans une grande proportion aux fabrications des engrais.

L'élément minéral qui entre dans la fabrication de l'acide phosphorique est le phosphore, on ne le rencontre dans la nature qu'à l'état de phosphate.

a)- Le phosphate : c'est une matière minérale provenant des gisements naturels répartie dans de nombreux pays se sont en général des dépôts sédimentaires, de fluoroapatite (espèce minérale d'origine volcanique) ayant une structure cristalline hexagonale dont la formule est : $Ca_{10}(PO_4)_6-xF_2(F,CO_3)_x$, c'est la forme qui se présente la plus souvent mais d'autres formes existent telles que :

- la chloroapatite : de formule $3Ca_3(PO_4)_2CaCl_2$

- l'hydroxyapatite : de formule $3Ca_3(PO_4)_2Ca(OH)_2$

La richesse d'un minéral souvent désigné sous le terme de phosphate s'exprime par sa teneur ou équivalent (P_2O_5).

Suivant les gisements et l'enrichissement minéralogique subit, les teneurs en P_2O_5 des phosphates habituellement traités dans des unités de production d'acide phosphorique varient de 28 à 37 % en masse de P_2O_5 .

La qualité d'un phosphate s'apprécie par sa teneur en P_2O_5 , ainsi que par la nature et les teneurs des diverses impuretés dans le tableau 2 on donnera des compositions types de phosphate marchand issus des principaux gisements mondiaux des minerais.

b)- L'acide sulfurique : l'acide sulfurique utilisé dans la production d'acide phosphorique est un acide industriel à des concentrations variables selon les procédés entre 70 & 98 % en masse, il est obtenu dans la majorité des cas de l'unité de fabrication d'acide sulfurique implantée en général au voisinage de l'unité acide phosphorique.

c)- Enrichissement du minéral : Les phosphates naturels se présentent sous formes très variées, sables, nodules, roches, etc... .

Les opérations d'enrichissement varient selon la nature du minéral, le plus souvent l'enrichissement se fait par flottation ; le phosphate bien débourbé et finement broyé est tamisé puis soumis à la flottation en présence d'un savon oléique d'une base organique, une polyalkylénopolymine :

$NEI(C_n H_{2n} NH)_x OE_{2m} NH_2$, avec l'huile de pétrole ou de pin, le milieu doit avoir un PH de 8,5 à 9,2. (13).

2.- Préparation de la matière première :

- un transporteur Redler amène le phosphate de l'un des trois silos de capacité unitaire 1200 tonnes.

Le choix du silo à remplir est dicté par le niveau de production de chacun d'eux. Les fonds des silos sont équipés d'un dispositif de fluidisation qui assure l'extraction du phosphate il se compose essentiellement d'une centrale d'air comprenant deux ventilateurs .

Des soufflettes d'air sont utilisées pour le vidange total des silos du phosphate et elles sont utilisées aussi pour casser les croûtes en cas de stockage prolongé du phosphate.

Les trois dispositifs de fluidisation alimentent les trois extracteurs qui véhiculent le phosphate des silos alimentant lui même le dosomètre par l'intermédiaire d'un élévateur. Le surplus du phosphate qui n'est pas pris par le dosomètre, est ramené dans les silos, par l'intermédiaire d'un transporteur qui le distribue dans l'un des trois silos et de préférence dans un silo en cours de soutirage.

Le phosphate est repris du dosomètre par un autre transporteur pour être envoyé dans la cuve d'attaque.

- L'acide sulfurique arrive dans ce cas de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique situé dans le même complexe à la cuve d'attaque.

3.- Attaque et cristallisation du dihydrate :

Le phosphate est broyé avant d'être introduit dans les silos de stockage, ce broyage vise surtout à rompre la pellicule réfractaire qui recouvre certains grains. Le phosphate de djebel Onk est broyé jusqu'à une finesse d'environ 50% (passage des grains au tamis 74 microns).

On introduit le phosphate et l'acide sulfurique dans le réacteur.

On effectue des prélèvements dans le réacteur pour contrôler notamment la température, la teneur en matière solide en suspension dans la bouillie (inférieur ou égale à 35 %). Les quantités exactes d'eau, d'acide sulfurique, et de phosphate à mettre en oeuvre dépendent de la nature du phosphate, de la concentration de l'acide sulfurique. Le but recherché est d'obtenir une certaine teneur en matière solide lorsque la cuve est remplie et une teneur correcte en ion SO_4^{2-} dans la bouillie préparée.

Si la température de la bouillie dépasse 75°C on peut être amené à mettre en marche des ventilateurs de refroidissement pour activer le refroidissement de la bouillie.

- Au cours de ces opérations, on effectue un certain nombre d'arrêts des alimentations en phosphate et en acide sulfurique pour laisser tomber les mousses, qui se forment en surface, dans le réacteur et pour faire descendre le taux en ion SC_4^{--} .

Si les mousses devaient gêner un circuit d'acide oleique est mis en service.

- Lorsque le niveau normal dans la cuve de réaction est atteint on remplit la cuve de passage par débordement (trop plein).

- L'opération de concentration s'effectue par la mise en marche de la filtration tout en continuant les attaques mais en mettant très peu d'eau sur le filtre et en recyclant l'acide produit en totalité.

Au cours du remplissage de la cuve en bouillie il faut veiller à ce que :

(1) la teneur en SO_4^{--} de la bouillie devra rester constante avec léger excès (20 à 25 g/l).

(2) la température de la bouillie ne devra pas dépasser 80°C

(3) la densité de l'acide de la bouillie et la densité et le taux de solide de la bouillie vont augmenter progressivement ;

- La valeur moyenne sera en principe 25 g/l avec des variations possibles entre 20 & 30 g/l.

* si on dépasse la limite supérieure (30 g/l) on se rapproche de la zone de blocage d'attaque et formation du semi hydrate.

* Si on est inférieur au chiffre minimum l'attaque est moins bonne et le rendement baisse (de plus la bouillie filtre plus mal).

- Une température trop basse diminue le taux d'attaque du phosphate et a tendance à diminuer la vitesse de filtration (viscosité + grandes des filtrats) pour cela, on veille à ce que la température reste dans le domaine (77± 3°C) pour l'acide fabriqué d'une concentration de (28 à 32 % en P_2O_5).

Une température trop élevée favorise la formation du semi-hydrate qui filtre mal et l'attaque peut être bloquée.

De plus les variations trop rapides de température conduisent aux inconvénients cités ci dessus.

- La concentration de l'acide de la bouillie : est prise au densimètre.

- Le taux de solide de la bouillie: en principe ce taux est plus élevé, si le temps de séjour est lent donc l'attaque est meilleur.

En pratique il est établi que la teneur la plus favorable en matière solide dans la bouillie est située entre 30 & 40 % en poids.

Si D = Densité de la bouillie

d = densité de l'acide dans la bouillie

2,35 = densité du gypse dans la bouillie

D , d et 2,35 : valeurs mesurées à la température normale de la bouillie, le taux de solide en poids est donné par :

$$S_p = \frac{2,35 (D-d)}{D(2,35 - d)} \text{ ou en volume le taux de solide est } S_v = 100 \frac{D - d}{2,35 - d}$$

Le taux de liquide en volume étant $100 - S_v = 100 - \frac{2,35 - D}{2,35 - d}$ (voir abaque donnant le taux de solide en poids S_p en fonction de D et d) (figure 3).

En pratique on amaintient constante D à une valeur fonction de la concentration de l'acide à produire. $D - d = 0,2 + 0,25$ conduit à une teneur en matière solide en suspension de l'ordre de 30 à 37 % (figure 3).

La quantité d'acide sulfurique à mettre avec le phosphate est déterminée à partir des composés : CaO , P_2O_5 & SO_3 contenus dans le phosphate.

Expérimentalement il a été démontré que la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour une tonne de P_2O_5 produite peut être calculée par la formule suivante :

$$t(\text{AS}) = \left(\frac{1,732 F(\text{CaO})}{F(\text{P}_2\text{O}_5) - 0,32F(\text{CaO})} - \frac{1,225 F(\text{SO}_3)}{F(\text{P}_2\text{O}_5)} + 0,062 \right) \frac{100}{100 - \% \text{SL}}$$

où :

$t(\text{AS})$ = Consommation en tonne d'acide sulfurique 100 % par tonne de P_2O_5

$f(\text{CaO})$ = Composition en poids de CaO dans le phosphate

$f(\text{P}_2\text{O}_5)$ = composition en poids de P_2O_5 dans le phosphate

$f(\text{SO}_3)$ = composition en poids de SO_3 dans le phosphate

$\% \text{SL}$ = pertes en pourcentage du P_2O_5 soluble lors de la filtration.

En résumé, on peut dire qu'il faut veiller toujours à ce que les paramètres suivants soient contrôlés à tout instant :

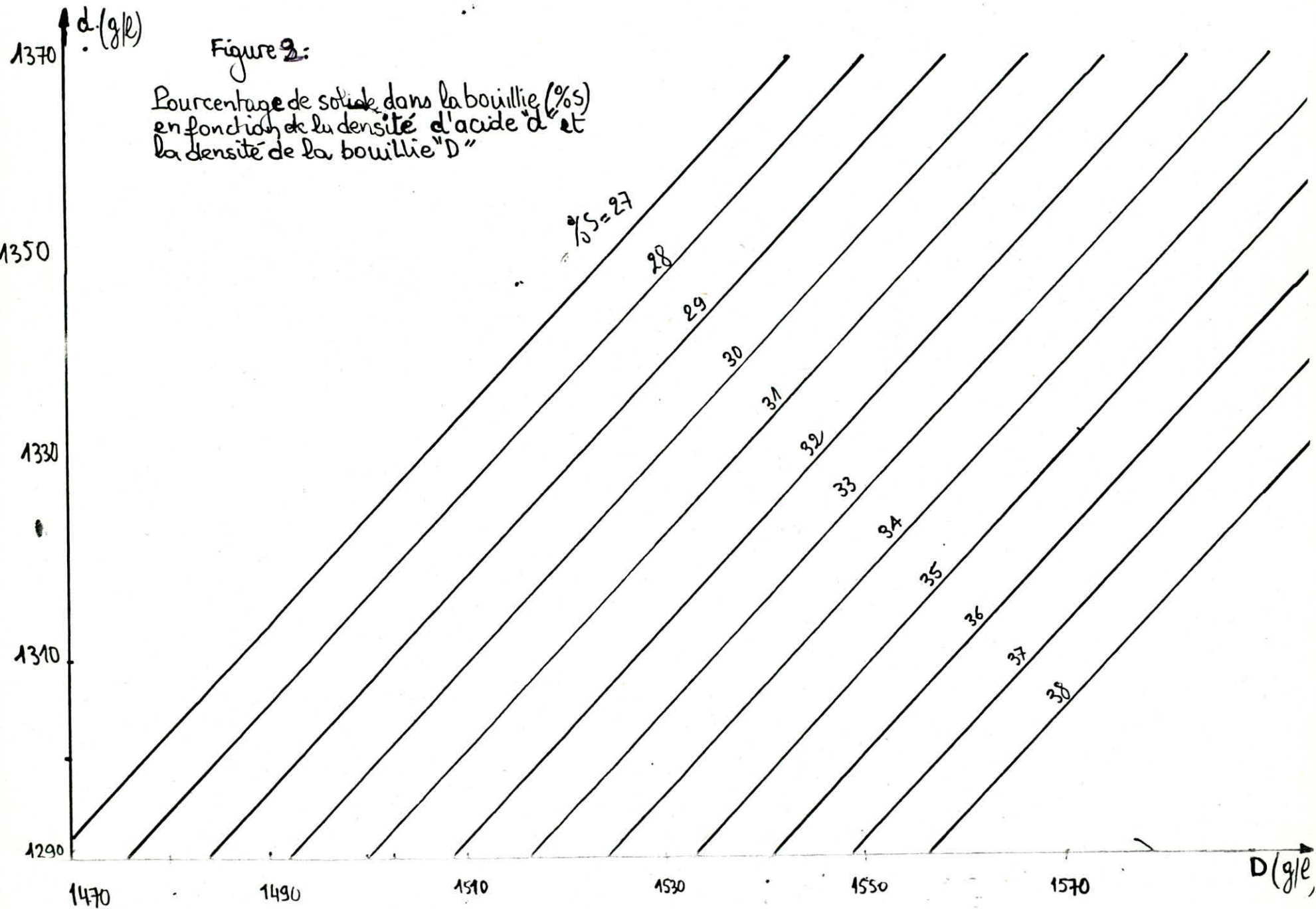
- teneur en H_2SO_4 (g/l) de la bouillie
- température de la bouillie
- densité de l'acide de la bouillie
- densité et taux de solide de la bouillie.

4.- Description de la section filtration :

La filtration a pour but de séparer le gypse de l'acide phosphorique H_3PO_4 dans la bouillie fabriquée à l'attaque, elle se fait sous vide dans un filtre UCEGO en 5 fractions (présecteur, Acide Fort, Acide Moyen, Acide Faible, Acide très Faible) et essorage avec 3 lavages à contre courant : eau chaude, acide très faible, acide faible.

Figure 2:

Pourcentage de solide dans la bouillie (%)
en fonction de la densité d'acide "d" et
la densité de la bouillie "D"



L'acide fort est stocké après avoir été épuré, l'acide moyen avec celui du présecteur est recyclé dans la cuve pour maintenir un taux de solide convenable, dans ce but il est nécessaire de recycler une partie d'acide fort dans la cuve d'attaque, le gypse dilué à l'eau est repris par pompe et est évacué.

§ Eau de lavage ou eau de procédé :

L'eau est introduite dans le circuit de procédé au moment du lavage final du gâteau de gypse sur le filtre le débit d'eau nécessaire à ce lavage est la somme de :

- L'eau d'imprégnation du gypse (variable avec la qualité de l'essorage)
- L'eau évaporée dans la cuve.

On assure un bon lavage du gâteau par deux recyclage des jus faible sur le filtre.

Le taux de solide de la bouillie est maintenue à une valeur convenable par recyclage d'une partie d'acide fort.

- Le rendement c'est un paramètre important permettant de juger la bonne marche de l'unité, c'est le rapport entre le P_2O_5 mis en jeu et le P_2O_5 livré on le mesure chimiquement par les pertes, c'est à dire le P_2O_5 restant dans le gypse qui va à l'égoût.
$$= \frac{P_2O_5 \text{ retrouvé dans l'acide fabriqué}}{P_2O_5 \text{ MIS EN CUVE DANS LE phosphate}}$$

- Le filtre UCEGO (b) de 135 m2 de surface filtrante utilisé est un filtre rotatif horizontal, à table tournante possédant trois lavages à contre courant utilisant le principe de la filtration sous vide sur toiles en polyéthylène pour la séparation du gâteau et du filtrat.

Les toiles filtrantes ont un côté lisse et un côté rugueux.

La bouillie étant admise et réglée par le pot à bouillie () sur le filtre on distingue dans le filtre les secteurs suivants à partir de la zone d'admission de la bouillie sur le filtre en tournant suivant le sens de rotation du filtre :

- Présecteur
- secteur fort (SF)
- secteur moyen
- secteur faible
- secteur très faible
- évacuation gypse
- lavage toiles
- séchage toiles.

L'eau de fabrication préalablement réchauffée dans un réchauffeur (9b) à une température que l'on peut régler entre (55°C & 70°C environ) sert au lavage du gâteau de gypse pour en extraire l'acide phosphorique retenu.

Elle est admise sur le filtre, en tête du secteur très faible.

- après passage sur le filtre, cette eau forme l'acide très faible qui est renvoyé par une pompe pour un deuxième lavage du gâteau en tête du secteur faible.

Après passage sur le filtre, cet acide très faible forme de l'acide faible qui est envoyé par une pompe pour un troisième lavage du gâteau en tête du secteur moyen.

Après passage sur le filtre, cet acide faible a été concentré et forme l'acide moyen qui est envoyé par une pompe dans le compartiment des acides recyclés du pot de la répartition des acides (10b).

La filtration de la bouillie, elle même venant de la cuve, s'effectuera sur le secteur fort, l'acide recueilli est envoyé par une pompe vers le compartiment d'acide fort (11b) du pot de répartition des acides.

Le début de la filtration de la bouillie s'effectue sur le secteur l'acide ainsi recueilli est envoyé avec l'acide moyen, ceci a simplement pour but d'éviter la dilution de l'acide fort par l'eau encore contenue dans les toiles du filtre après leur séchage.

L'évacuation du gypse s'effectue par deux vis raclouses (12b) dans une trompe ; une légère pulvurisation d'eau sur les vis en favorise le décollement du gypse. Les toiles du filtre sont ensuite lavées par une pulvurisation d'eau sous pression ce qui enlève le gypse restant sur les toiles après évacuation par les vis.

Les toiles sont ensuite séchées par un courant d'air aspiré par le ventilateur de séchage.

Un séparateur (13b) placé en amont de ce ventilateur sépare l'eau entraînée de l'air, l'eau est recueillie dans un bac () à niveau constant, cette eau est recyclée par une pompe pour l'arrosage des vis d'extraction et le lavage des toiles.

La répartition des différents fluides sur le filtre :

- Bouillie
- Eau de lavage du gâteau
- Acide très faible
- Acide faible

se fait par des nacelles. Pour les 3 derniers fluides, la position de ces nacelles, sur le filtre est réglable.

Le filtre possède également une nacelle réglable en tête du secteur fort, mais qui n'est utilisée qu'au moment du lavage de l'installation.

Les nacelles sont également réglables dans le sens vertical, ce qui permet de répartir au mieux les liquides de lavage sur le gâteau.

Différents barrages séparent sur le filtre les acides de différentes aualités et évitent leur mélange, la position de ces barrages est réglable.

Le gypse est dilué dans la bémie à gypse avec de l'eau de mer de manière à former une solution pompable (environ 200 g de gypse par litre) cette eau vient des condenseurs de la concentration.

La mise sous vide du filtre est assurée par deux pompes à vides (14b) à anneaux liquides, ces pompes sont reliées entres elles pour ne former qu'un circuit de vide sur les secteurs fort, moyen, faible, très faibles, présecteur, l'eau envoyée dans les anneaux liquides est au préalable adoucie par une solution de giltex injectée. Le dispositif comprend :

- Un bac
- un agitateur
- une pompe doseuse.

Des séparateurs (13b) assurent la séparation des filtrats et de l'air aspiré à travers le gâteau pour chacun des différents secteurs de filtration du filtre le circuit du présecteur étant relié à celui du secteur moyen sur le même séparateur.

Un séparateur de goutte (15b) permet de récupérer l'acide éventuellement entraîné à la sortie des séparateurs. Les pompes à vide sont protégées par un laveur condenseur arrosé à l'eau et un devésiculeur (22b). Le réglage du débit d'eau sur ce condenseur s'effectue grâce à un rotamètre ().

Le pot de répartition des acides comporte deux parties distinctes :

a)- Un compartiment extérieur séparé lui même en 2 sections par une cloison jusqu'à mi-hauteur et recevant l'acide fort venant de pompe. L'acide fort arrive dans la première section de ce compartiment, la cloison à mi-hauteur de séparation des deux secteurs forme un déversoir et crée un niveau constant dans la première section, la deuxième section de ce compartiment est reliée à un bac par trop plein, une pompe envoie l'acide 30 % à l'unité d'épuration.

b)- Un compartiment des acides recyclés recevant l'acide moyen.

L'acide recyclé est repris de ce compartiment par une pompe de recyclage () dont le débit est réglé automatiquement par le débitmètre (). L'acide recyclé est envoyé à la cuve d'attaque par des mélangeurs ().

5.- Description de la Section Epuration :

But de l'épuration : l'acide phosphorique produit est impur on retrouve dans l'acide fort sortant du filtre des impuretés contenues dans le phosphate, le reste des impuretés s'en vont avec les gaz (principalement le CO_2 et le fluor).

Les impuretés principales de l'acide sont :

- Du gypse, soit solide (dont les particules sont inférieures aux mailles des toiles filtrantes) soit dissoutes (fonction de la solubilité du gypse dans l'acide suivant la température).

- Des sulfates d'alumine et de fer.

- Du fluor (sous forme d'acide fluosilicique ou HF).

Dans la recherche des engrais à haut titre fabriqués à partir d'acide phosphorique de voie humide, on sera limité dans la teneur de ces engrais par la production d'impuretés contenues dans l'acide de départ, ces impuretés ayant pour effet de balloster l'engrais et sont rencontrées sous forme de sels dissouts, or la solubilité des sels dans l'acide diminue quand la température de l'acide diminue.

L'acide sortant de la fabrication est chaud (55 à 60°C), les sels dissouts précipitent lors du refroidissement de l'acide au cours du stockage et auront tendance à former une vase dans les bacs de stockage, et des dépôts dans les tuyauteries.

Enfin quand on voudra concentrer l'acide produit à la filtration, on éliminera une partie de l'eau contenue dans cet acide, mais on concentrera en même temps en impuretés, la concentration de celles-ci dépassera rapidement leurs solubilités dans l'acide concentré, ce qui aura pour effet de les faire précipiter au cours de l'opération de concentration et d'encrasser l'appareillage et les circuits de concentration. On voit donc qu'il y a un intérêt certain d'épurer l'acide, c'est à dire sans pouvoir espérer éliminer toutes les impuretés, arriver à réduire leur concentration dans l'acide à 30% afin de :

- pouvoir fabriquer des engrais à plus haut titre,
- diminuer les encrassements de stockage,
- diminuer les encrassements de l'atelier de concentration.

Principe de l'épuration : étant donné que la solubilité des différents sels dans l'acide diminue avec la température, le principe consiste à :

- refroidir l'acide pour provoquer la précipitation maximale des sels de l'acide 30 % sortant de la fabrication
- faire grossir les cristaux des sels ainsi précipités par un temps de rétention dans un bac agité.

- évacuer ensuite l'acide par trop plein,
- un "underflow" principalement constitué par une boue chargée d'impuretés, cette boue contiendra principalement de l'acide phosphorique et du gypse. Cette boue sera recyclée en cuve de passage afin d'éviter les pertes en P_2O_5 .

Description de l'appareillage :

- circuits acides et eau de refroidissement. L'acide 30 % P_2O_5 produit dans l'atelier phosphorique arrive par l'intermédiaire du pot d'aiguillage (16b), dans le bac de refroidissement (17b), l'acide est agité par un agitateur latéral.

- Le bac de refroidissement de 230 m³ est un bac à niveau constant, il assure le temps de rétention et le grossissement des cristaux de gypse. Une pompe de circulation fait tourner l'acide sur le bac de refroidissement à travers un réfrigérant (18b) refroidi à l'eau.

- L'échangeur est construit en carbone, l'acide et l'eau circulant dans deux faisceaux perpendiculaires percés dans les blocs de carbone, l'acide circule à grande vitesse pour éviter les dépôts sur les parois.

- Un filtre sur le circuit acide placé en amont de la pompe de circulation pour éviter que les écailles de dimension supérieures au trous du faisceau acide de l'échangeur ne viennent les obstruer.

L'acide sortant de l'échangeur retourne au bac de refroidissement par l'intermédiaire du pot d'aiguillage.

- L'eau recueillie dans un bac et est expédiée par une pompe () au condenseur de buées à la concentration.

- Le trop plein du bac de refroidissement (19b) va vers le décanteur (A0b) L'acide épuré sortant du décanteur est pompé dans un vase de reprise (21b) par une pompe pour être envoyé vers le stockage.

Dans ce qui a précédé on a vu que pour éviter la formation du semi-hydrate et également pour éviter une diminution du rendement on maintient la température dans un intervalle bien déterminé.

Les courbes d'équilibre (figure 2) donnant les zones de formation du gypse semi-hydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) et anhydre ($CaSO_4$) en fonction de la concentration en P_2O_5 et de la température, on s'aperçoit que l'on ne pourra guère dépasser la concentration de 30 % en P_2O_5 dans l'acide sortant de fabrication.

Pour cela une installation de concentration est construite à proximité de l'unité acide phosphorique, l'acide concentré à 50 % est utilisé soit à cette concentration soit mélangé avec l'acide 30 % pour la fabrication des différents types d'engrais.

Lavage des gaz : les gaz sortant de la cuve sont lavés dans 2 tours TCA (turbilant contact absorber) (22b) dont l'objet est d'éliminer le maximum possible de F avant de rejeter les gaz à l'atmosphère. ces tours sont arrosées en eau de mer .

L'acide formé par l'absorption du F est envoyé à l'égout en continu par trop plein .

VI

BILAN DE MATIÈRE
ET DE
CHALEUR

-----ooOo-----

1.- BILAN DE MATIERE ET DE CHALEUR

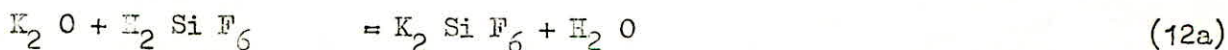
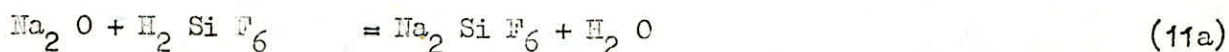
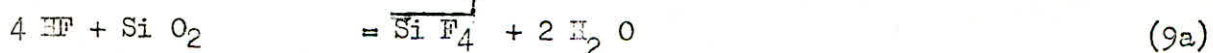
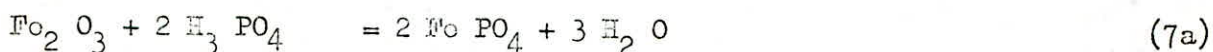
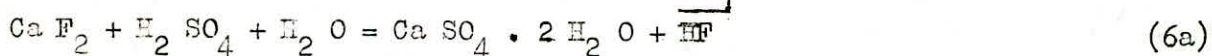
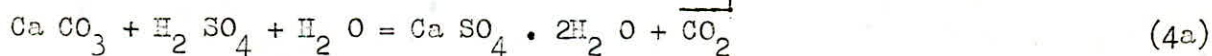
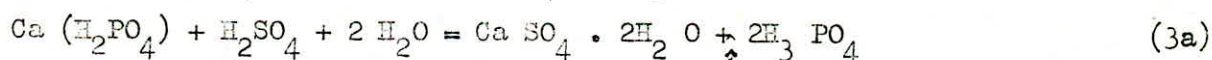
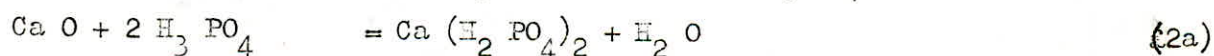
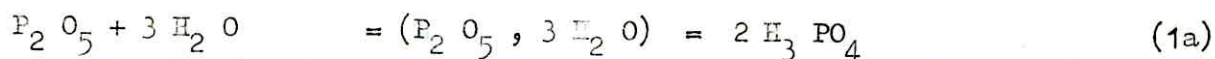
Le calcul du bilan de matière et de chaleur se fait à base de la réaction globale et les réactions secondaires suivant le principe de la conservation de la matière et de l'énergie.

Les réactions secondaires se forment aux dépens des impuretés contenues dans les matières premières et, on ne peut pas connaître rigoureusement toutes les réactions qui se produisent au cours des processus - industriels.

2.- BILAN DE MATIERE DE LA SECTION ATTAQUE

Nous effectuons un bilan de matière pour 100 Kg de phosphate puis un bilan pour une installation d'une capacité de 500 tonnes par jour d'acide phosphorique comptés en P₂ O₅ (capacité de l'unité de production d'acide phosphorique de Annaba).

Le bilan de matière est effectué à la base des réactions chimiques suivantes et qui ont lieu dans le réacteur d'attaque :



L'analyse du phosphate de Djebel Onk a donné la composition suivante pour les différents corps existants dans le phosphate : (composition massique)

C O R P S	COMPOSITION MASSIQUE (%)
H ₂ O	0,75
P ₂ O ₅	29,20
F	3,75
SO ₃	2,41
Si O ₂	0,66
Ca O	49,15
Al ₂ O ₃	0,39
Fe ₂ O ₃	0,46
CO ₂	8,70
Mg O	1,34
Na ₂ O)	0,89
K ₂ O }	

Ce qui correspond à :

- Ca₃ (PO₄)₂ : 63,75 % d'après (1')
- Ca CO₃ : 19,77 % d'après (4a)
- Ca F₂ : 7,70 % d'après la réaction : $Ca + F_2 \rightleftharpoons Ca F_2$

.../...

Les degrés de décomposition des différents corps sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 X_{P_2O_5}^* &= 94 \% , X_{CO_2}^* = 98 \% , X_{CaO}^* = 66 \% , \\
 X_{Fe_2O_3}^* &= X_{Al_2O_3}^* = 82 \% , X_{Na_2O}^* = X_{K_2O}^* = 50 \% , X_{H_2O}^* = 98 \% .
 \end{aligned}$$

D'après l'équation (1a) et à partir du phosphate on a :

$$\begin{array}{rcl}
 P_2 O_5 + 3 H_2 O & = & 2 H_3 PO_4 \\
 142 \quad 3.18 & = & 2.98 \\
 (29,2 \times 94\%) X_1 & & Y_1
 \end{array}$$

On a formation de $Y_1 = \frac{(29,2 \times 94\%) \times 2 \times 98}{142} = 37,886 \text{ Kg d'H}_3\text{PO}_4 \text{ à } 100\%$

Consommation de $X_1 = \frac{(29,2 \times 94\%) \times 3 \times 18}{142} = 10,438 \text{ Kg d'eau.}$

quantité de P_2O_5 qui reste est 6 % : du P_2O_5 total donc

$$r_2 = 6 \% \times 29,2 = 1,752 \text{ Kg } P_2O_5$$

37,886 Kg H_3PO_4 à 100 % correspond à 27,448 Kg P_2O_5 à 100 %

$$\frac{27,448 \times 100}{30} = 91,497 \text{ Kg d'H}_3\text{PO}_4 \text{ à } 30 \% \text{ de } P_2O_5$$

- d'après la réaction (2a) :

$$\begin{array}{rcccc}
 CaO + 2H_3PO_4 & = & Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O \\
 56 \quad 196 & & 234 \quad 18 \\
 (49,15 \times 66\%) z_2 & & t_2 \quad y_2
 \end{array}$$

.../...

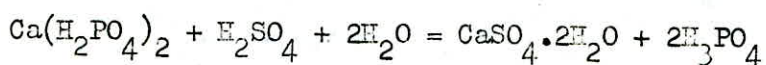
formation de : $y_2 = 10,424 \text{ Kg d'eau}$

$$t_2 = 135,549 \text{ Kg de } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

Consommation de $z_2 = 113,536 \text{ Kg de } \text{H}_3\text{PO}_4$

reste de $\text{CaO} = 34 \%$; $r_2 = 49,15 \times 0,34 = 16,711 \text{ Kg de CaO}$

- Réaction (3a) :



$$\begin{array}{cccccc} 234 & 98 & 2 \times 18 & 178 & & 196 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} 135,549 & x_3 & y_3 & t_3 & & z_3 \end{array}$$

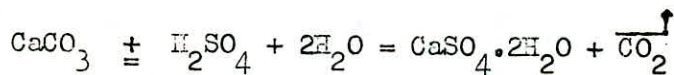
formation de : $z_2 = 113,536 \text{ Kg de } \text{H}_3\text{PO}_4$

$$t_3 = 99,591 \text{ Kg } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Consommation de : $x_3 = 56,768 \text{ Kg } \text{H}_2\text{SO}_4$

$$y_3 = 20,845 \text{ Kg d'eau.}$$

- Réaction (4a) :



$$\begin{array}{cccccc} 100 & 98 & 2 \cdot 18 & 172 & & 44 \end{array}$$

$$(19,773 \times 98\%) \quad x_4 \quad y_4 \quad z_4 \quad t_4$$

formation de $z_4 = 33,329 \text{ Kg } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

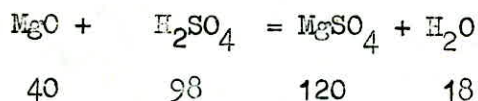
$$t_4 = 8,526 \text{ Kg } \text{CO}_2$$

consommation de $x_4 = 18,997 \text{ Kg } \text{H}_2\text{SO}_4$

$$y_4 = 3,488 \text{ Kg d'eau}$$

reste de CaCO_3 : $r_4 = 19,773 \times 2 \%$ = $0,395 \text{ Kg } \text{CaCO}_3$

- Réaction (5a)



$$(1,35 \times 0,98) \quad x_5 \quad z_5 \quad y_5$$

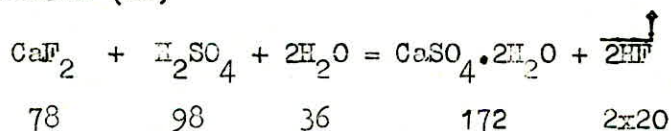
formation de $y_5 = 0,595$ Kg d'eau

$$z_5 = 3,969 \text{ Kg MgSO}_4$$

Consommation de $x_5 = 3,255$ Kg H_2SO_4

reste MgO : $r_5 = 1,35 \times 2 \% = 0,027$ Kg MgO

- Réaction (6a)



$$(7,7 \times 96\%) \quad x_6 \quad y_6 \quad z_6 \quad t_6$$

formation de $z_6 = 16,3$ Kg de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

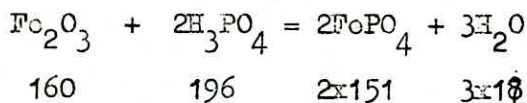
$$t_6 = 3,791 \text{ Kg HF}$$

consommation de $x_6 = 9,296$ Kg H_2SO_4

$$y_6 = 3,412 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

reste de CaF_2 $r_6 = 7,70 \times 4 \% = 0,308$

- Réaction (7a)



$$(0,46 \times 82\%) \quad z_7 \quad t_7 \quad y_7$$

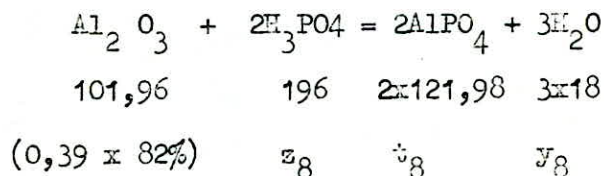
formation de $y_7 = 0,127$ Kg d'eau

$$t_7 = 0,712 \text{ Kg FePO}_4$$

consommation de $z_7 = 0,462 \text{ Kg H}_3\text{PO}_4$

reste $r_7 = 0,40 \times 18 \% = 0,083 \text{ Kg Fe}_2\text{O}_3$

- Réaction (8a)



formation de $y_8 = 0,169 \text{ Kg d'eau}$

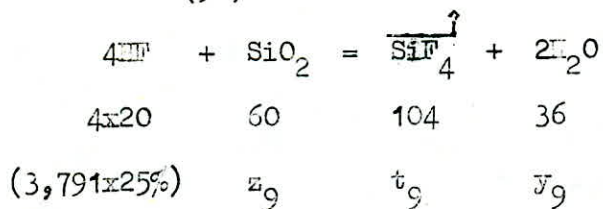
$t_8 = 0,765 \text{ Kg AlPO}_4$

Consommation de $z_8 = 1,615 \text{ Kg H}_3\text{PO}_4$

reste de $r_8 = 0,39 \times 18 \% = 0,070 \text{ Kg Al}_2\text{O}_3$

On admet qu'à l'état gazeux pendant la décomposition il se dégage 35 % de HF formé d'après (6a), de ces 35 % on a 10 % qui se dégage sous forme de HF et 25 % Réagissent d'après (9a) pour former SiF_4 qui se dégage aussi on a donc :

- Réaction (9a)



Formation de $y_9 = 0,426 \text{ Kg d'eau}$

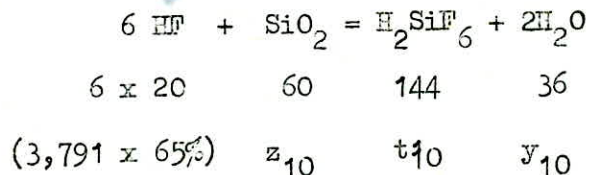
$t_9 = 1,232 \text{ Kg SiF}_4$

consommation de $z_9 = 0,711 \text{ SiO}_2$

.../...

- Réaction (10a)

65 % de la quantité de HF formée reste dans le milieu réactionnel en phase liquide et réagissent d'après la réaction (10a) pour passer en solution sous forme de H_2SiF_6 d'où l'on a :

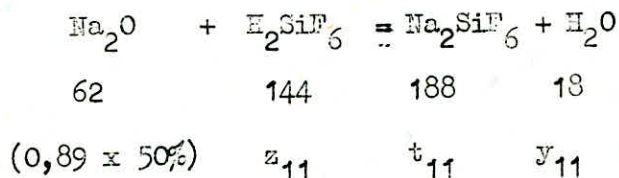


formation de $y_{10} = 0,739$ Kg d'eau

$t_{10} = 2,957$ Kg H_2SiF_6

consommation de $z_{10} = 1,232$ Kg SiO_2

- Réaction (11a)

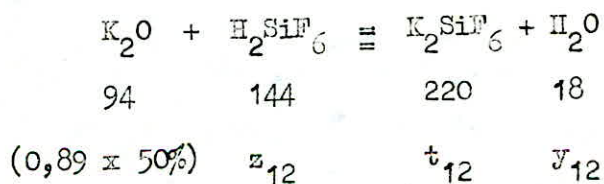


formation de $y_{11} = 0,129$ Kg d'eau

$t_{11} = 1,349$ Kg Na_2SiF_6

consommation de $z_{11} = 1,034$ Kg H_2SiF_6

- Réaction (12a)



formation de $y_{12} = 0,085$ Kg d'eau

$t_{12} = 1,041$ Kg K_2SiF_6

consommation de $z_{12} = 0,682$ Kg H_2SiF_6

d'après la réaction (1a) la quantité de P_2O_5 formé est :

$$\frac{(29,2 \times 0,94) \times 100}{30} = 91,493 \text{ Kg d'acide phosphorique à } 30 \% P_2O_5$$

- la quantité de P_2O_5 formé dans la cuve d'attaque est :

$$37,448 \text{ Kg d'acide phosphorique à } 100 \% = 27,448 \text{ Kg de } P_2O_5 \text{ à } 100 \%$$

* la quantité totale d'acide sulfurique consommée est

$$x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 56,768 + 18,997 + 3,225 + 9,296$$

$$G_1 = 88,316 \text{ Kg d}'H_2SO_4$$

- calcul de la quantité de pulpe à filtrer :

a) la phase solide de la pulpe est obtenu en additionnant les quantités de solides (déjà calculées d'après les équations (1a à 12a) qui composent cette pulpe et dont on résume. (voir tableaux 2)

b) phase liquide : afin d'avoir une pulpe dihydrate la mieux adaptée à la filtration et au lavage le taux de solide dans la bouillie doit être égale à 35 % de la bouillie donc :

178,812 Kg = 35 % bouillie \Rightarrow bouillie = 510,892 Kg et la phase liquide égale à 65 % bouillie \dagger

$$\text{phase liquide} = 65 \% \text{ Bouillie} = 332,079 \text{ Kg}$$

la bouillie à filtrer est donc : 510,892 Kg

- Bilan de l'acide phosphorique :

(La quantité d'acide phosphorique récupérée) = (quantité produite + quantité produite à partir de 3a) - (pertes avec $AlPO_4$ + pertes avec $FePO_4$ + quantité consommée à partir de 2a). On a alors :

$$\text{quantité d'acide récupérée} = 91,497 + 113,536 - (0,765 + 0,712 + 113,536) = 90,416 \text{ Kg } H_3PO_4 \text{ à } 30 \% P_2O_5.$$

.../...

Tableau 2:

Tableau donnant les quantités de solide constituant la bouillie à filtrer

Constituant	masse (kg)
P_2O_5	1,752
Fe_2O_3	0,083
$FePO_4$	0,712
Al_2O_3	0,070
$AlPO_4$	0,765
MgO	0,027
SO_3	2,410
Na_2SiF_6	1,349
K_2SiF_6	1,041
CaO	16,711
CaF_2	0,308
$CaCO_3$	0,395
$MgSO_4$	3,969
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	149,220
TOTAL	178,812

- Quantité d'air fournie à la cuve :

la température moyenne de la bouillie dans la cuve d'attaque est estimée à 78°C, à cette température la tension de vapeur sur la phase à 30 % en P_2O_5 est : $0,333 \cdot 10^5$ N/m².

La pression dans la cuve est : $0,991 \cdot 10^5$ N/m².

90 % des vapeurs sont supposées absorbées par l'air qui pénètre dans la cuve, d'où la pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air est : $0,335 \cdot 10^5 \times 0,9 = 0,298 \cdot 10^5$ N/m².

Le pourcentage des vapeurs d'eau dans l'air est alors :

$$\frac{0,298 \cdot 10^5}{0,99 \cdot 10^5} = 30 \% .$$

Dans la cuve la quantité d'eau évaporée est estimée à 20,15 Kg/h

$$20,15 \text{ Kg/h} = 25,075 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$25,075 = \frac{30}{100} (F + 25,075) \implies F = 25,075 \times \frac{70}{30} = 58,51 \text{ m}^3/\text{h}$$

d'où la quantité d'air fournie à la cuve est :

$$58,51 \times \frac{29}{22,4} = 75,75 \text{ Kg/h}$$

- La quantité d'acide recyclée :

Cette quantité est la somme de l'acide provenant du secteur moyen et d'une quantité d'acide fort.

L'acide recyclée a une concentration de 20 % P_2O_5 , la quantité d'acide nécessaire pour la concentration de 13 % à 20 % est :

$$28,786 \text{ Kg/h}$$

la quantité d'acide moyen est : 237,128 Kg (voir section filtration) donc

la quantité d'acide recyclée est : 265,914 Kg.

La quantité de bouillie recyclée est : 544,12 Kg.

- Quantité de liquide recyclée dans la cuve : (solutions de lavages)

cette quantité est obtenue en faisant un bilan de matière de la cuve d'attaque pour cela on a :

- Quantités de matière entrant dans la cuve G_1 :

$$G_1 = \text{phosphate} + \text{acide sulfurique} + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ recyclé} + \text{bouillie recyclée} + \\ \text{boues recyclées} + \text{splutions de lavage} = 100 + 88,316 + 265,914 + \\ 544,12 + 12,53 + 75,75 \text{ tSL}$$

$$G_1 = 1\,086,63 + \text{SL.}$$

- quantités de matière sortant de la cuve G_2 :

$$G_2 = \text{HF} + \text{SiF}_4 + \text{CO}_2 + \text{bouillie totale à filtrer} + \text{eau évaporée} + \text{air.}$$

$$G_2 = 0,739 + 1,232 + 8,526 + 510,892 + 544,12 + 20,15 + 75,75 = 1\,161,409$$

$$\text{SL} = G_2 - G_1 = 1\,161,409 - 1\,086,530 = 74,779 \text{ Kg.}$$

3) Bilan de matière pour une production de 500 t/j. (165 000 t/an)

Le nombre de jour de travail par an est 330.

Le nombre d'heures de travail par jour est 22

La quantité d'acide phosphorique à 30 % P_2O_5 produite à partir de 100 Kg est de 90,416 Kg d'acide phosphorique à 30 % P_2O_5 .

Pour 100 Kg de phosphate on a produit 27,124, alors dans ces conditions pour produire 165 000 t/an d'acide phosphorique compté en P_2O_5 on a besoin de :

$$* x = \frac{100 \times 165\,000}{27,124 \times 330 \times 22} = 83,79 \text{ tonnes de phosphate/heure.}$$

- La quantité CO_2 dégagée par heure est :

$$* y = \frac{8,526 \times 165\,000}{27,124 \times 330 \times 22} = 7,14 \text{ tonnes de CO}_2/\text{heure.}$$

Le calcul des autres quantités de corps se fait de manière analogue.

Les tableaux (3) & (4) résument respectivement les bilans de matière de la section attaque pour 100 Kg/h et pour 165 000 t/an de phosphate.

27,124 c'est la quantité de P_2O_5 à 100 % récupérée dans la cuve.

Tableau 3:

Tableau récapitulatif le bilan de matière de la section attaque (pour 100 kg de phosphate)

ENTREE		SORTIE	
Constituant	kg/h	Constituant	kg/h
Phosphate	100	HF	0,739
H ₂ SO ₄	88,316	SiF ₄	1,232
H ₃ PO ₄ recyclé	265,914	CO ₂	8,526
Bouillie recyclée	544,120	Bouillie à filtrer	519,892
Boues recyclées	12,53	Bouillie recyclée	544,120
Solutions lavages	74,779	Eau évaporée	20,15
Air	75,75	Air	75,75
Total	1161,409	Total	1161,409

Tableau 4:

Tableau récapitulatif le bilan de matière de la section attaque pour une production de 500 tonnes par jour

ENTREE		SORTIE	
Constituant	(t/h)	Constituant	(t/h)
Phosphate	83,79	HF	0,62
H ₂ SO ₄	74	SiF ₄	1,03
H ₃ PO ₄ recyclé	222,9	CO ₂	7,14
Bouillie recyclée	460	Bouillie à filtrer	428,08
Boues recyclées	10,5	Bouillie recyclée	460,00
Solutions de lavage	62,68	Eau évaporée	17
Air	63,50	Air	63,5
Total	977,37	Total	977,37

4.- Bilan de matière de la section filtration :

- La quantité de liquide pouvant être obtenue à partir de 100 Kg de phosphate a été trouvée égale à 332,072 (c'est la phase liquide de la bouillie) (~~correspondant à 99,624 Kg P₂O₅ à 30 %~~) .

- La quantité d'air aspirée par le filtre est estimée à 77,22 Kg/h pour 135 m² de surface filtrante (surface du filtre) on aura donc par mètre carré de surface filtrante :

$$\frac{77,22}{135} = 0,572 \text{ Kg/m}^2 \text{ m}^2 = 0,479 \text{ m}^3/\text{m}^2$$

- Le flux massique moyen du filtrat est :

$$\phi_m = 2866,826 \text{ Kg/hm}^2$$

donc pour filtrer ~~332,072~~ Kg P₂O₅ il nous faut :

$$2866,826 \text{ Kg/h m}^2 = 332,072 \text{ Kg/h.A}$$

où A est la surface nécessaire pour filtrer ~~332,072~~ Kg de P₂O₅ à ~~30 %~~ .

$$\text{on a alors : } A = \frac{332,072}{2866,826} = 0,115 \text{ m}^2.$$

Le débit d'air à travers le filtre sera :

$$Q_{\text{air}} = 0,479 \times 60 \times 0,115 = 3,307 \text{ m}^3/\text{h}.$$

- Le débit d'air à travers de filtre est réparti comme suit :

Présecteur	: 10 %
Secteur fort SF	: 19 %
Secteur moyen SM	: 38 %
Secteur faible	: 15 %
Secteur très faible	: 18 %

.../...

D'après cette répartition on a les quantités d'air suivantes pour chaque secteur :

Présecteur	: 3,307 x 10 % = 0,3307 m ³ /h.
Secteur fort	: 0,628 m ³ /h
Secteur moyen	: 1,257 m ³ /h
Secteur faible	: 0,496 m ³ /h
Secteur très faible	: 0,595 m ³ /h.

- Calcul de la quantité de filtrat obtenu du présecteur :

le bilan de matière de cette zone est le suivant :
(quantité de bouillie arrivant sur le présecteur) = (quantité filtrée) + (gâteau retenu).

On admet qu'après filtration sur le présecteur que le taux de liquide et de solide composant le gâteau retenu sont respectivement 58 & 42 % donc :

$$\left. \begin{array}{l} L = \text{quantité de liquide} = 58 \% \text{ gâteau} \\ S = \text{quantité de solide} = 42 \% \text{ gâteau} \end{array} \right\} \text{=====}$$

$$\text{liquide} = \frac{58}{42} \times 178,812 = 246,930 \text{ Kg.}$$

Le bilan de matière sur chaque secteur est obtenu en ajoutant la quantité de solide de part et d'autre dans les bilans de matière des liquides, la quantité de filtrat du présecteur est obtenue en faisant un bilan de matière du liquide dans cette zone du filtre, on a :

$$\begin{aligned} \text{liquide arrivant sur présecteur} &= (\text{filtrat}) + (\text{liquide retenu}) \\ 332,079 &= F_{PS} + 246,930 \end{aligned}$$

d'où $F_{PS} = 332,079 - 246,930 = 86,15 \text{ Kg}$ et le bilan de matière de cette zone est : $(510,892) = (86,15 + 425,742) \text{ Kg/h}$

- Calcul de la quantité de filtrat obtenu du secteur fort : cette quantité est obtenue en faisant un bilan de matière du liquide dans ce secteur on a :
(liquide arrivant sur secteur fort) = liquide retenu dans le (gâteau) = (filtrat du secteur fort) + (liquide retenu dans le gâteau) + (eau évaporée)

Après filtration sur ce secteur le taux de liquide et de solide composant le gâteau sont estimés respectivement à

$$\left. \begin{array}{l} \text{liquide} = 39 \% \text{ gâteau} \\ \text{solide} = 61 \% \text{ gâteau} \end{array} \right\} \text{d'où : } \text{liquide} = \frac{39}{61} \text{ solide}$$
$$L = \frac{39}{61} \times 178,812 = 114,322 \text{ Kg.}$$
$$\text{liquide} + \text{solide} = 114,322 + 178,812 = 293,134 \text{ Kg.}$$

- Calcul de la quantité d'eau évaporée :

on admet que la bouillie se refroidit et arrive au secteur fort à une température de 70 °C. A cette température la tension de vapeur d'eau sur la solution d'acide phosphorique à 30 % P₂O₅ est de 201,59 mm de mercure (Hg).

$$P_1 = 201,59 \text{ mmHg} = 0,265 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2.$$

On suppose que les vapeurs sont à 73 % absorbées par l'air d'où la pression partielle de ces vapeurs dans l'air est : P_{vap} telle que :

$$P_{1vap} = 0,265 \cdot 10^5 \cdot 0,73 = 0,193 \text{ N/m}^2$$

Le pourcentage de ces vapeurs dans l'air est alors : (f_{vap})₁ =

$$(f_{vap})_1 = \frac{0,193}{0,447} \times 100 = 43 \% .$$

- le débit des vapeurs d'eau à travers le secteur fort sera donc :

$$Q_1^* = \frac{(3,307 \times 19 \%) \times 43}{(100-43)} = 0,474 \text{ m}^3/\text{h} . \rho = 0,286 \text{ Kg/m}^3 \text{ donc}$$

$Q_{SF}^* = 0,474 \times 0,286 = 0,135 \text{ Kg/h}.$ et l'on détermine la quantité de filtrat obtenu du secteur fort on a :

$$(\text{filtrat du secteur fort}) = F_{sf} = 246,93 - 114,322 = 132,473 \text{ Kg}$$

$$F_{sf} = 132,473 \text{ Kg}.$$

- Calcul de la quantité de filtrat obtenu du secteur moyen : le bilan de matière du liquide de ce secteur est :

$$(\text{liquide arrivant sur secteur moyen}) = (\text{liquide retenu dans le gâteau du secteur fort}) = (\text{filtrat du secteur fort}) + (\text{liquide retenu dans le gâteau du secteur moyen}) + (\text{eau évaporée}) - (\text{solution de lavage}).$$

On admet qu'après filtration et lavage sur le secteur moyen le taux de solide et de liquide du gâteau retenu sont respectivement :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Solide} = 70 \% \text{ gâteau} \\ \text{Liquide} = 30 \% \text{ gâteau} \end{array} \right\} \text{ d'où : } \text{gâteau} = \frac{\text{Solide}}{70 \%}$$

$$\text{liquide} = \frac{30}{70} \cdot 178,812 = 77,052 \text{ Kg}.$$

- Calcul de la quantité d'eau évaporée :

* On admet que le gâteau arrive sur secteur moyen à 68°C.

* La tension de vapeur d'acide phosphorique à 13 % P₂O₅ est :

$$P_2 = 219,686 \text{ mmHg} = 0,286 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2.$$

.../...

* Les vapeurs sont à 90 % absorbées par l'air.

* La pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air est :

$$P_{2vap} = 0,286 \cdot 10^5 \cdot 0,9 = 0,257 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

* Le pourcentage de ces vapeurs d'eau dans l'air est :

$$(\% \text{ vap. } 2) = \frac{0,257 \cdot 10^5}{0,474 \cdot 10^5} \times 100 = 57 \%$$

- le débit des vapeurs d'eau à travers le secteur moyen sera :

$$Q_2^* = \frac{1,257 \times 57}{100 - 57} = 1,666 \text{ m}^3/\text{h.} \quad \rho_2 = 0,288 \text{ Kg/m}^3 \text{ donc :}$$

$$Q_{sm}^* = 1,666 \times 0,288 = 0,480 \text{ Kg/h.}$$

la quantité de filtrat obtenu de ce secteur est alors :

$$114,322 + 200,501 = F_{sm} + 77,052 + 0,480$$

$$F_{sm} = 237,291 \text{ Kg.}$$

- Calcul de la quantité de filtrat obtenu du secteur faible : on obtient cette quantité en effectuant un bilan de liquide de ce secteur du filtre il s'établit comme suit : (liquide sortant du secteur moyen) + (solutions de lavage du secteur moyen) = (filtrat obtenu du secteur faible) = (filtrat du secteur faible) + (liquide retenu) + (eau évaporée).

On admet qu'après filtration et lavage sur cette zone le taux de liquide et de solide composant le gâteau sont :

$$S = \text{quantité de solide} = 72 \% \text{ gâteau}$$

$$L = \text{quantité de liquide} = 28 \% \text{ gâteau.}$$

$$\text{d'où : } \text{gâteau} = \frac{S}{72 \%} \text{ et } L = \frac{28}{72} \cdot S = 70,275 \text{ Kg.} \quad S = 178,812 \text{ Kg.}$$

Les solutions de lavage du secteur faible = quantité du filtrat du secteur très faible) 193,918 Kg.

- Calcul de la quantité d'eau évaporée :

* Le gâteau se refroidit jusqu'à 60°C.

* La tension de vapeur d'eau sur la solution acide phosphorique à 6% P_2O_5 est : $P_3 = 146,15 \text{ mmHg} = 0,192 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

* La pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air est :

$$P_{3vap} = 0,1923 \times 0,9 = 0,173 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ et ce en supposant que}$$

90 % des vapeurs sont absorbées par l'air.

* Le pourcentage des vapeurs d'eau à travers le secteur très faible sera

$$\text{donc : } (\% \text{ vap. } 3) = \frac{0,173 \cdot 10^5}{0,447 \cdot 10^5} \times 100 = 39 \%$$

* Le débit des vapeurs d'eau à travers ce secteur sera :

$$Q_3^* = \frac{0,496 \times 39}{100 - 39} = 0,317 \text{ m}^3/\text{h} \text{ \& } \rho = 0,297 \text{ Kg/m}^3 \text{ donc :}$$

$$Q_{sf}^* = 0,317 \times 0,297 \text{ Kg/h} = 0,094 \text{ Kg/h}$$

d'où la quantité de filtrat obtenu sous le secteur faible est :

$$77,052 + 193,818 = F_{sf} + 70,275 + 0,094 \implies F_{sf} = 200,501 \text{ Kg}$$

- quantité de filtrat obtenu du secteur très faible :

* la quantité de lavage nécessaire au lavage de ce secteur est :

149,182 Kg d'eau chaude à 55°C,

* la quantité de filtrat obtenu est déduite comme précédemment d'un bilan de matière du liquide de ce secteur on a :

(liquide arrivant sur secteur très faible) = (liquide retenu dans le gâteau venant du secteur faible) + (quantité d'eau nécessaire au lavage) = (filtrat du secteur très faible) + (liquide retenu dans ce secteur) + (quantité d'eau évaporée).

- Calcul de la quantité d'eau évaporée :

* On admet que la température du gâteau diminue jusqu'à 55°C à l'arrivée à ce secteur :

* la tension des vapeurs d'eau sur la solution d'acide phosphorique à 2% P_2O_5 est : $P_4 = 124,95 \text{ mmHg} = 0,164 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$,

* la pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air est :

$P_{3vap} = 0,164 \cdot 10^5 \cdot 0,9 = 0,147 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ dans laquelle les 90 % est le taux de vapeur absorbés par l'air.

Le pourcentage des vapeurs est : $(\%_{vap4}) = \frac{0,147 \cdot 10^5}{0,447 \cdot 10^5} \times 100 = 33 \%$

et le débit des vapeurs d'eau à travers ce secteur sera :

$$Q_4^* = \frac{(3,307 \times 18 \%) \times 33}{100 - 33} = 0,293 \text{ m}^3/\text{h} \text{ avec } \rho = 0,299 \text{ Kg/m}^3 \text{ on aura :}$$
$$Q_{stf}^* = 0,088 \text{ Kg/h.}$$

d'où la quantité de filtrat obtenu sur le secteur très faible est :

$$70,275 + 149,182 = F_{stf} + 25,551 + 0,088 \text{ d'où } F_{stf} = 193,818.$$

où 25,51 Kg de la quantité de liquide retenu on admettant qu'après lavage et filtration sur le secteur très faible le taux de liquide et de solide composant le gâteau sont respectivement : $\%L = 12,5 \%$

$$\%S = 87,5 \%$$

Les solutions nécessaires aux lavages des toiles et à l'évacuation du gypse des vis est : 286,430 kg d'eau.

Le calcul de la quantité d'eau qui reste dans le filtre est déterminée en faisant un bilan de matière du filtre c'est la différence entre les quantités qui entrent et les quantités qui sortent, on a :

la quantité de matière entrant dans le filtre est : 2 641,87 Kg,

la quantité de matière sortant du filtre est : 2 606,066 Kg,

d'où la quantité d'eau qui reste est : $2\,641,87 - 2\,606,066 = 35,804$ Kg

Les tableaux (5) & (6) résument respectivement les bilans de matière du filtre pour 100 Kg de phosphate et pour une production de 500 t/j.

5.- Bilans de chaleur :

Calcul du bilan de chaleur de la cuve d'attaque :

A)- on commence par calculer les quantités de chaleur reçues, c'est à dire les quantités de chaleur apportées par les corps arrivant dans la cuve et également la chaleur de réaction de décomposition du phosphate par de l'acide sulfurique.

a)- la quantité de chaleur apportée par 100 Kg de phosphate est :

$$Q_{ph} = 100 \cdot 1,045 \cdot 20 = 2\,090 \text{ Kj}$$

avec : 1,045 : chaleur spécifique du phosphate en Kj/Kg.

20°C : température du phosphate arrivant dans la cuve d'attaque.

100 Kg : quantité de phosphate.

Remarques : Les quantités de matières se trouvent sur les tableaux (2)&(3).

b)- la quantité de chaleur apportée par l'acide sulfurique à 93 % est :

$$Q_{as} = 88,316 \cdot 1,457 \cdot 40 = 5\,145,997 \text{ Kj}$$

avec : 1,457 : chaleur spécifique d'acide sulfurique en Kj/Kg

40°C : température à l'arrivée.

c)- la quantité de chaleur apportée par l'eau de lavage est :

$$Q_{se} : 74,779 \cdot 2,944 \cdot 50 = 11\,007,469 \text{ Kj}$$

avec : 2,944 : chaleur spécifique en Kj/Kg

50°C : température de l'eau de lavage

d)- la quantité de chaleur apportée par la bouillie recyclée est :

$$Q_{br} = 544,120 \cdot 2,481 \cdot 80 = 107\,996,938 \text{ Kj}$$

avec : 2,481 : chaleur spécifique en Kj/Kg

80°C : température de la bouillie recyclée.

Tableau 5:

Tableau récapitulatif le bilan de matière du filtre (pour 100 kg de phosphate)

ENTREE		SORTIE	
Constituant	(kg/h)	Constituant	(kg/h)
<u>PRESECTEUR:</u> Bouillie	510,892	filtrat Gâteau	85,15 425,742
TOTAL.	510,892	TOTAL.	510,892
<u>SECTEUR FORT</u> Gâteau	425,742	filtrat Gâteau eau évaporée	132,473 293,134 0,135
TOTAL	425,742.	TOTAL	425,742
<u>SECTEUR MOYEN</u> Gâteau Solutions de lavage.	293,134 200,501	filtrat Gâteau eau évaporée.	237,291 255,864 0,480
TOTAL.	493,635	TOTAL.	493,635
<u>SECTEUR FAIBLE</u> Gâteau Solutions de lavage	255,864 193,818	filtrat Gâteau eau évaporée	200,501 249,087 0,094
TOTAL.	449,682	TOTAL.	449,682
<u>SECTEUR TRES FAIBLE</u> Gâteau Solutions de lavage	249,087 149,182	filtrat gâteau eau évaporée	193,818 204,363 0,088
TOTAL.	398,269.	TOTAL	398,269
lavage toiles et évacuation du gypse Air	286,430 77,22	lavage toiles et vis eau restant Air	250,626 35,804 77,22.
TOTAL GENERAL	2641,87	TOTAL GENERAL	2641,87

Tableau 6:

Tableau récapitulatif le bilan de matière du filtre (pour 500 t/j)

ENTREE		SORTIE	
Constituant	(t/h)	Constituant	(t/h)
<u>PRESECTEUR.</u>		filtrat	71,347
Bouillie	428,076	Gâteau	356,729
TOTAL	428,076		356,729
<u>SECTEUR FORT</u>		filtrat	110,999
Gâteau	356,729	Gâteau	245,617
		eau évaporée	0,113
TOTAL	356,729		356,729
<u>SECTEUR MOYEN</u>		filtrat	198,826
Gâteau	245,617	Gâteau	214,388
Solutions de lavage	167,996	eau évaporée	0,399
TOTAL.	413,613	TOTAL.	413,613
<u>SECTEUR FAIBLE</u>		filtrat	167,996
Gâteau	214,388	Gâteau	208,710
Solutions de lavage	162,400	eau évaporée	0,082
TOTAL.	376,788	TOTAL.	376,788
<u>SECTEUR TRES FAIBLE</u>		filtrat	162,40
Gâteau	208,710	Gâteau	171,236
Solutions de lavage	125,00	eau évaporée	0,074
TOTAL.	333,710	TOTAL	333,710
lavage toiles et évacuation gypse...	240,0	lavage toiles et vis	210
Air	64,703	eau restant	30
		Air	64,703
TOTAL GENERAL	2213,622	TOTAL GENERAL	2213,622

Tableau 7 :

Tableau donnant les quantités de chaleurs apportées par les Corps dans la Cuve.

Constituant i	$T_i (^{\circ}C)$	$G_i (kg)$	$C_{p_i} (Kj/kg)$	$Q_i = G_i C_{p_i} T_i (Kj)$
Q_{ph}	20	100	1,045	2090
Q_{as}	40	88,316	1,457	5145,997
Q_{se}	50	74,779	2,941	36753,303
Q_{br}	80	544,120	2,481	107997,930
Q_{br1}	40	12,53	2,184	1094,621
Q_{ar}	55	285,914	2,513	11007,469
Q_{air}	20	75,75	4,0056	178879,760
Q_{pas}	—	—	—	1523,484
Q_{die}	—	—	—	6154,96
TOTAL.				350646,532

e)- la quantité de chaleur apportée pour les boues recyclées :

$$Q_{br1} = 12,53.2,784.40 = 1\ 094,621\ \text{Kj}$$

avec : 2,184 : chaleur spécifique en Kj/Kg

40°C : température des boues recyclées,

f)- la quantité de chaleur apportée par l'acide phosphorique recyclé est :

$$Q_{ar} = 265,914.2,513.55 = 36\ 753,303\ \text{Kj}$$

avec : 2,513 : chaleur spécifique de l'acide phosphorique

55°C : température de l'acide phosphorique.,

g) la quantité de chaleur apportée par l'air est :

$$Q_{air} = 75,75.1,0056.20 = 1\ 523,484\ \text{Kj}$$

avec : 1,0056 : chaleur spécifique de l'air

20 °C : température d'entrée d'air,

h)- chaleur de réaction phosphate acide sulfurique : :

cette chaleur est donnée par la réaction suivante :

$$DH = (\sum DH) \text{ produits} - (\sum DH) \text{ réactifs}$$

où DH est la chaleur de formation en Kj/mole.

La réaction de décomposition du phosphate par l'acide phosphorique est :



d'où DH = (6.1267,4 + 273,3 + 10.2023,4) - (3.4111,5 + 10.814,3 + 20.285,8)

$$DH = 28111,7 - 26193,5 = 1918,2\ \text{Kj/mole}$$

mais dans la cuve 94 % seulement du phosphate se décomposait d'où l'on a :

$$Q_{pas} \leftarrow \frac{DH \times 100 \times 10^3 \times 0,94}{1008}$$

$$Q_{pas} = \frac{1918,2 \times 10^5 \times 0,94}{1008} = 178\ 879,76\ \text{Kj}$$

avec : 1008 : masse molaire de $3(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)\text{CaF}_2$

i)- la quantité de chaleur reçue par dilution de l'acide phosphorique de 100 à 30 % est : $Q_{dil} = G\ DHd$.

$$Q_{dil} = 37,886 \times 162,46 = 6\ 154,96\ \text{Kj}$$

avec G = quantité d'acide phosphorique formée dans la cuve.

DHd = chaleur de dilution de l'acide de 100 % à 30 % P_2O_5 .

La quantité totale de chaleur reçue est donc la somme de :

$$Q_r = Q_{ph} + Q_{as} + Q_{sl} + Q_{br} + Q_{br1} + Q_{ar} + Q_{air} + Q_{pas} + Q_{dil}$$

$$Q_r = \sum Q_i = 2090 + 5145,997 + 11007,469 + 107996,938 + 1094,621 + 36753,303 + 1523,484 + 178879,76 + 6154,96 = 350646,532\ \text{Kj}.$$

Le tableau (7) résume les quantités de chaleur reçues.

.../...

Tableau 8 :

Tableau récapitulatif le bilan de chaleur pour 100 kg de phosphate :

ENTRÉE		SORTIE	
Quantité de chaleur	Kj/h	quantité de chaleur	Kj/h.
Q_{ph}	2090	Q'_{HF}	45,384
Q_{as}	5145,997	Q'_{SiF_4}	105,656
Q_{se}	36753,303	Q'_{CO_2}	626,830
Q_{br}	107796,938	Q'_{p}	17224,579
Q_{br1}	1094,621	Q'_{H_2O}	53357,2
Q_{ar}	11007,469	$Q'_{b.}$	277455,651
Q_{air}	1523,484	Q_{air}	1523,484
Q_{pas}	178879,760		
Q_{dil}	6154,96		
TOTAL	350646,532	TOTAL	350646,532

B)- Calculo des quantités de chaleur déponsées :

a)- la quantité de chaleur déponsée avec le gaz HF est :

$$Q'_{HF} = m_{HF} C_{p1} t$$

$$Q'_{HF} = 0,62 \times 0,915 \times 80 = 45,384 \text{ Kj}$$

avec : 0,62 : quantité de HF dégagé (voir tableau 2)

C_{p1} : chaleur spécifique de HF à $t = 80^{\circ}\text{C}$ en (Kj/Kg $^{\circ}\text{C}$)

80°C : température de HF

b)- la quantité de chaleur déponsée par le gaz SiF_4 :

$$Q'_{\text{SiF}_4} = 1,232 \times 1,072 \times 80 = 105,656 \text{ Kj}$$

avec 1,232 : quantité de SiF_4 dégagé

1,072 : chaleur spécifique de SiF_4 à 80°C en (Kj/Kg $^{\circ}\text{C}$)

80°C : température de SiF_4 dans la cuve,

c)- la quantité de chaleur déponsée avec CO_2 est :

$$Q'_{\text{CO}_2} = 8,526 \times 0,919 \times 80 = 626,83 \text{ Kj}$$

avec 8,526 Kg : quantité de CO_2 dégagé

0,919 Kg : chaleur spécifique de CO_2 à 80°C

80°C . température de CO_2 dans la cuve,

d)- la quantité de chaleur déponsée avec l'eau évaporée est :

$$Q'_{\text{H}_2\text{O}} = 20,15 \times 2648 = 53357,2 \text{ Kj}$$

avec 2648 en thalpie des vapeurs d'eau à 80°C .

e)- les pertes de chaleur sont estimées à 5 % de la quantité de chaleur totale reçue : $Q'_{p} = 5\% Q_r = 350646,532 \times 5\% = 17532,326 \text{ Kj}$

La quantité totale de chaleur déponsée est :

$$Q_d = Q_i = Q'_{HF} + Q'_{\text{SiF}_4} + Q'_{\text{CO}_2} + Q'_{\text{H}_2\text{O}} + Q'_{p} + Q_{\text{air}}$$

$$Q_d = 45,384 + 105,656 + 626,830 + 53357,2 + 17532,327 + 1523,484 = 73190,881 \text{ Kj}$$

f)- les pertes de chaleur avec la quantité de bouillie à filtrer seront donc : $Q'b = 350646,532 - 73190,881 = 277455,651 \text{ Kj}$.

Le bilan de chaleur pour une production de 500 tonnes de P_2O_5 par jour est établi de la même manière, il est résumé dans le tableau (9) (10)

Le bableau(8) récapitule le bilan de chaleur (pour 100 Kg de phosphate). Les tableaux (9) & (10) récapitulent les bilans des chaleurs apportées et déponsées pour (500 t/j).

Tableau 9:

Tableau récapitulatif des quantités de chaleurs apportées dans la cuve (pour 500t/j).

Corps i	$T_i (^{\circ}C)$	G_i (tonne)	C_{pi} (Kj / kg)	$Q_i = G_i C_{pi} T_i$ (Kj)
Phosphate	20	83,79	1,0045	1.75 211
acide sulfurique	45	74	1,457	4.55 400
H ₃ PO ₄ recyclé	55	222,9	2,513	30.808 123,5
Bouillie recyclée	80	460	2,481	91.300 200
Boues recyclées	40	10,5	2,184	917 280
Solutions de lavage	50	62,68	2,944	9.226 496
Réaction (phosphate H ₂ SO ₄)...				149.883 325,5
Air	20	63,5	1,0056	1.277 112
dilution H ₃ PO ₄				6.463 19,06
TOTAL.				296.185 927,1

Tableau 10:

Tableau donnant les quantités de chaleur dépensées (pour 500 t/j)

Corps i	$T_i(°C)$	G_i (tonne)	C_{pi} (Kj/kg°C)	$Q_i = G_i C_{pi} T_i$ (Kj)
HF	80	0,62	0,915	4545384.
SiF ₄	80	1,03	1,072	88.339,80
CO ₂ .	80	7,14	0,919	524932,8
eau évaporée	—	—	—	45.016.000
Pertes	—	—	—	14.486.138,75
Pulpe totale à filtrer	—	—	—	234748026,7
Air	—	—	—	1.97712,05
TOTAL.				296.185.927,1.

Tableau 11.

Tableau recapitulant le bilan de chaleur globale de la section attaque (pour 500 t/j).

ENTREE		SORTIE	
Quantité de chaleur	Kj/h	quantité de chaleur	Kj/h
Q_{ph}	1751.211	Q'_{HF}	45384
Q_{as}	45584.400	Q'_{SiF_4}	88.332,8
Q_{sl}	30.808.123,5	Q'_{CO_2}	524.932,8
Q_{br}	91.300.800	Q'_{H_2O}	45.01.6000
Q_{br1}	917.280	Q'_p	144816.138,75
Q_{ar}	9.226.496	Q'_b	23474802,7
Q_{pas}	149.883.352,5	Q'_{air}	1.277.112
Q_{air}	1.277.112		
Q_{dil}			
TOTAL	296.185.927,7	TOTAL	296.185.927,7

VII

EVALUATIONS ECONOMIQUES & CON-
SIDERATIONS GENIE RALES



1.- Economie de production de l'acide phosphorique :

Le coût de production de l'acide phosphorique est beaucoup affecté par le coût de la matière première (le phosphate et l'acide sulfurique).

Les quantités de matières premières par tonne de P_2O_5 récupérée sont affectées par la qualité de la roche et son rapport $CaO : P_2O_5$, le coût augmentera dans le cas où ce rapport est important.

Le coût de production dépend également du prix de transport de la matière première, il augmentera dans le cas où l'unité de production est loin du gisement de phosphate ou de l'unité d'acide sulfurique.

Le coût de production est considéré dans le cas où un produit n'est pas destiné à la vente, dans le cas où celui-ci est vendu on parlera de prix de revient de ce produit ().

Le prix de revient par tonne de P_2O_5 produite variait entre 28 & 40 \$ (1977). Le prix de revient de l'acide sulfurique a fluctué entre 50 & 70 \$ par tonne et celui de la roche de phosphate entre 50 & 60 \$ la tonne.

La quantité d'une tonne de P_2O_5 nécessite en moyenne 3,22 tonnes de phosphate 2,78 tonnes de l'acide sulfurique. A partir de ces données et en supposant le prix par tonne de phosphate à 50 \$ et de l'acide sulfurique à 30 \$ la tonne, la somme des coûts des deux matières premières est de 244 \$ par tonne de P_2O_5 produite c'est à dire :

Phosphate	:	3,22 x 50 = 161 \$
Acide sulfurique	:	2,78 x 30 = 83 \$
Total	:	244 \$

Le prix actuel de l'acide phosphorique sur le marché mondial est d'environ 200\$ par tonne de P_2O_5 produite.(10)

Il paraît évident que la production de l'acide phosphorique à partir de la matière première importée n'est pas économique.

La plupart des nouvelles installations d'acide phosphorique seront localisées près des gisements de la roche du phosphate ou de l'acide sulfurique ou près des deux. Les coûts limites approximatifs résultants d'une installation d'une capacité de production de 600 tonnes par jour est tabulé ci-dessous :

.../...

	Coût en million de dollars	‰ du total
Stockage du phosphate	0,74	4,4
Broyage du phosphate	2,96	17,6
Réaction et filtration	7,59	44,9
Concentration d'acide	2,49	14,7
Evacuation du gypse	2,59	15,3
Stockage d'acide	0,52	3,01
	16,89	100

Le coût de l'installation va varier aussi avec la capacité de production, et le coût global de production dépendra de l'infrastructure et de l'éloignement de la région. La figure 4 montre à titre d'exemple les estimation des prix. En fin dans le tableau (12) on donne le coût de production par tonne de P_2O_5 produit pour une installation de production de 500 tonne par jour (capacité de production de l'unité acide phosphorique du complexe ASMIDAL de Annaba).

Les valeurs sont données en dinar algérien (DA).

Pour calculer un coût de production en général il faut répartir :

- les charges administratives sur les différents centres de l'unité
- les charges de la maintenance
- les utilités
- la manutention et le transport spécifique pour les matières premières de l'unité

Dans notre exemple il faut commencer par :

- 1 - le coût de production de l'acide sulfurique
- 2 - la part des charges administratives entrent dans le coût de l'acide phosphorique
- 3 - la part des utilités
- 4 - la manutention et le transport de la matière première (phosphate)
- 5 - les charges de l'unité
- 6 - matière première (brayage du phosphate).

Les points 1 à 6 représentent le total des charges de l'unité

Le total des charges de l'unité et le coût de production par tonne P_2O_5 produite est le rapport :

$$\text{le coût de production} = \frac{\text{Total des charges}}{\text{Production en tonnes de } P_2O_5}$$

Figure 4: Coût de l'installation de production d'acide phosphorique en fonction de la capacité de l'installation.

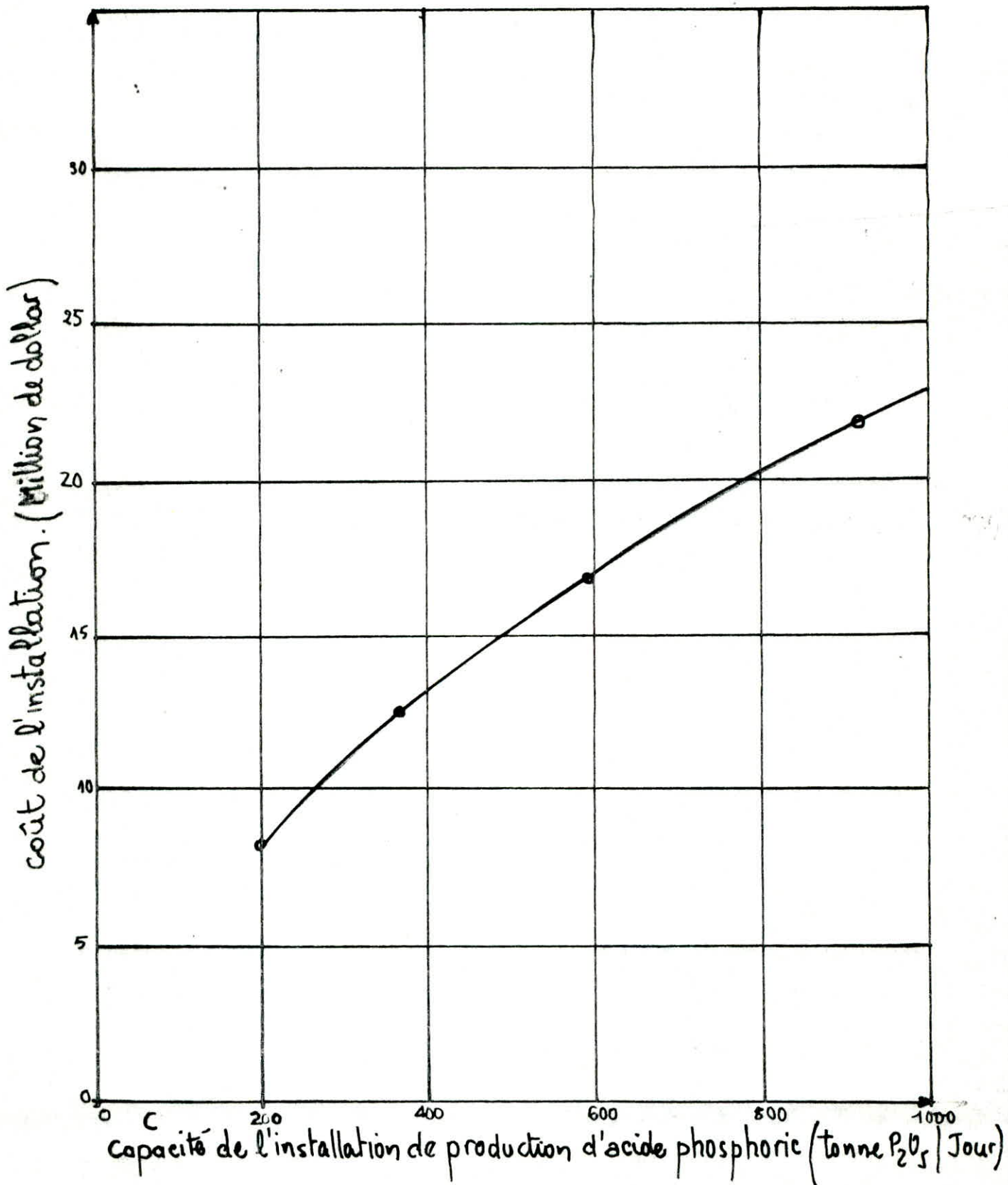


Tableau 12:

Tableau donnant le coût de production de l'acide phosphorique pour une installation de capacité 500t/j (165.000 t/an).

	UNITE	coût unitaire (DA)	quantité annuelle	coût annuel DA
<u>CHARGES VARIABLES</u>				
• Matière première:				
Phosphate:	tonne	140	608315,4	85164156
Acide sulfurique	tonne	650	537240	349206000
• UTILITES :				
Eau de procédé	m ³	: 0,60	4550568	273034,08
Electricité	10 ⁶ W	200	9170	1834000
Vapeur et additifs				1399582,23
• Main d'œuvre :				7907419,82
<u>CHARGES FIXES.</u>				
• Manutention et transport				268561,64
Maintenance				2346202,65
Amortissement et frais généraux.....				7587329.
TOTAL DES CHARGES				455986285,4

Le coût de production par tonne de P₂O₅ produite est :

$$\text{Coût de production} = \frac{\text{Total des charges}}{\text{Production annuelle}} = \frac{455986285,4}{165000}$$

Coût de production est 2764 DA/tonne.
"Données de 1985."

2.- Considérations générales :

a) formation du semi hydrate : le procédé décrit doit éliminer le sulfate de calcium sous forme de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les deux molécules d'eau liées à une molécule de CaSO_4 NE peuvent être séparées que par des moyens énergiques ou dans des conditions particulières d'attaque. Si ces conditions sont réalisées on peut obtenir du sulfate de calcium semi hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ou même de l'anhydrite CaSO_4 on fait les conditions de formations de l'anhydrite sont telles qu'on ne les rencontre pratiquement jamais.

Il peut arriver qu'une partie de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise sous forme de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. La marche devient alors instable et la filtration mauvaise, le gypse fait prise comme du plâtre dans la cuve et sur le filtre,

- condition de formation : d'après les courbes delimitant les zones de cristallisation du gypse montre que du semi-hydrate est susceptible de se former quand : (figure 2)

- la température de la bouillie augmente,

- la concentration de l'acide fort augmente de plus un début de blockage d'attaque lié un excès d'acide sulfurique tend à une cristallisation du gypse sous forme semi hydrate.

Pratiquement le passage en semi hydrate ne s'effectue pas brutalement on peut donc toujours s'apercevoir à temps et réagir en conséquence le phénomène de formation du semi hydrate peut être détecté par :

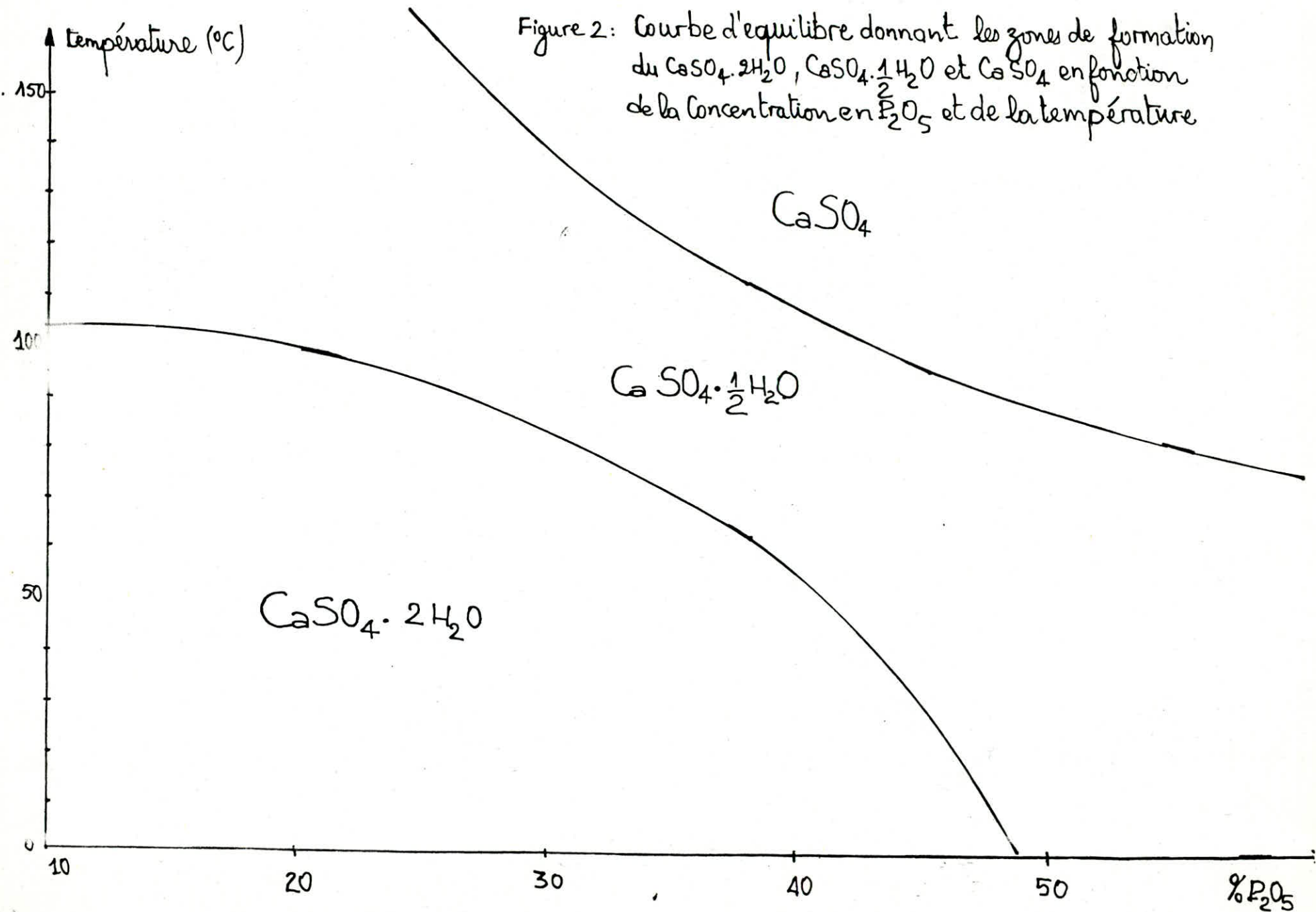
mauvaise filtration comme une partie de l'eau de cristallisation du gypse se transforme en eau libre, le gâteau du filtre est mal lavé.

b) Problème de boues : la boue s'accumule toujours au fond des bacs de stockage (où de transport). On lave les wagons, les remorques des camions avec de l'eau et élimine les produits qui peuvent stagner, mais il ya des solides qui sont pris en masse après un temps de stockage prolongé, on utilise de l'eau chaude sous pression. Il y a des boues qui ne contiennent pas de P_2O_5 ou peut de P_2O_5 , et en général il faut les précipiter.

Il y a surtout des boues qui contiennent du P_2O_5 , elles peuvent atteindre 2 à 6% de la quantité d'acide stocké.

L'avantage du procédé décrit précédemment est qu'il présente une section de décontation que beaucoup d'autres procédés n'en possèdent pas, cette section vise surtout à l'épuration de l'acide en enlevant une quantité importante de boues (contenant du P_2O_5) qui sera recyclée dans le but de récupérer du P_2O_5 contenu dans ces impuretés.

Figure 2: Courbe d'équilibre donnant les zones de formation du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ et CaSO_4 en fonction de la concentration en P_2O_5 et de la température

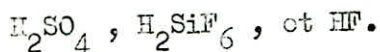


c) Transport : l'acide phosphorique est transporté depuis longtemps dans des wagons caoutchoutés ou dans des wagons en inox qui sont plus chers mais demandent moins d'entretien, les camions ont été également utilisés. Depuis 1970, il existe des ventes et un commerce international d'acide phosphorique. Des bateaux transporteurs d'acide ont vu le jour en transportant des quantités toujours croissantes. En 1974, plus de 500 000 tonnes de P_2O_5 ont été transportés par bateau à travers le monde et la croissance de son commerce est croissante. En 1976, on a commencé à favoriser la production d'acide près des minerais puis leur richesse a diminué.

d) Corrosion : les solutions d'acide phosphorique ont une action corrosive sur la plupart des matériaux courants :

- l'aluminium, le Nickel, l'étain et le zinc sont fortement attaqués par l'acide de voie humide,
- le chrome offre cependant une résistance à l'acide mais supporte moins bien l'acide de voie humide,
- le fer et l'alliages fer-carbone se dissolvent rapidement dans l'acide concentré,
- très peu d'alliage non ferreux résistent à l'acide pur, tels les laitons, le bronze.

Globalement les solutions d'acide phosphorique ont une action corrosive sur la plupart des matériaux courants et il n'existe pas encore de matériaux métallique technique qui résiste à l'acide phosphorique à toutes les températures et toutes les concentrations, la vitesse de corrosion augmente avec la concentration, la température et la qualité des impuretés telles que :



c'est l'acier chrome-nickel à teneur de molybdène qui est relativement stable mais aux températures dépassant $100^\circ C$, l'acide à 30 % P_2O_5 produit déjà une certaine attaque. Les pierres réfractaires sont également utilisées pour l'acide phosphorique de voie humide.

Au températures aux dessous de $50^\circ C$ le chlorure de polyvinyle et les matières plastiques sont stable vis à vis de toutes les concentrations, on utilise pour la filtration des toiles en polychlorure de vinyle ou de polyphosphylène.

IIII

II □ NF C L U J i □ NF

-----ooOoo-----

En conclusion on peut dire que l'acide phosphorique présente une grande importance pour son rôle qu'il joue dans la vie.

Dans cette étude nous avons donné les principes de techniques utilisées pour la préparation de l'acide, et avons procédé par la suite à des comparaisons pour montrer l'importance de l'acide de voie humide qu'on s'est proposé d'étudier en détail.

Nous avons fait une étude sur les phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu lors de la fabrication de l'acide, nous avons cités ensuite les principaux types de procédés utilisés avec les caractéristiques principales qu'ils présentent. Nous avons décrit en détail un procédé de fabrication d'acide phosphorique au dihydrate en donnant son schéma.

Nous avons procédé aux calculs des bilans de matière et de chaleur des principales sections de l'installation, utilisant le procédé choisi, nous avons effectué les bilans pour 100 Kg de phosphate puis les résultats ont été généralisés pour la capacité de l'installation étudiée qui est 500 tonnes de P_2O_5 par jour, c'est la capacité de l'installation de production d'acide phosphorique de Amacha.

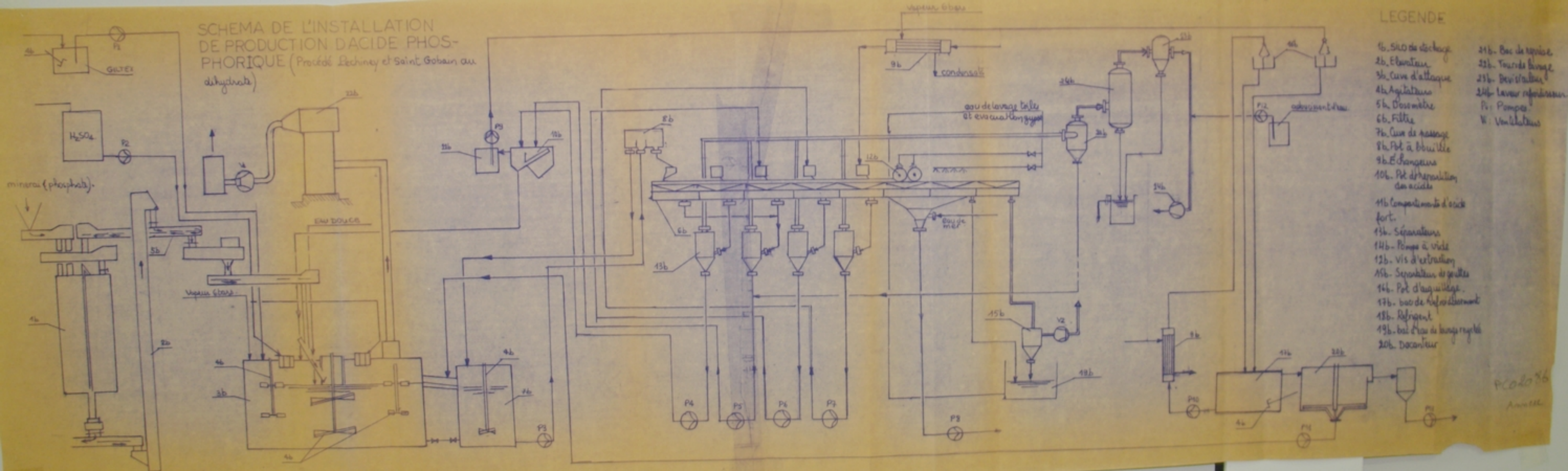
Ces calculs des bilans de matière et chaleur peuvent être utilisés pour n'importe quel autre procédé, mais en tenant compte des conditions opératoires. Nous avons à partir des données fournies procédé à un calcul du coût de production par tonne de P_2O_5 de l'installation étudiée et avons enfin donné des considérations générales.

Le choix du site le plus favorable et la capacité optimale de production de l'acide phosphorique est un acte de première importance, en raison du faible pourcentage en P_2O_5 présent dans la roche du phosphate. (la roche du phosphate) L'acide phosphorique produit par l'installation citée est destiné à la production des engrais qui utilisent un acide de plus de 40 % P_2O_5 et que la tendance est à la production d'engrais de plus en plus concentrés, dans ce cas la recherche et le choix d'un procédé donnant un acide de plus de 40 % et qui présente au maximum d'avantage trouvent leurs intérêt.

Les nouveaux procédés à l'hémihydrate dihydrate donnent un acide directement concentré sans avoir recourt à la concentration de plus ils sont économiques (une consommation en énergie électrique inférieur à 80 KW/h/tonne de P_2O_5) en plus un taux de récupération qui peut atteindre 98,5 %. Le choix du procédé à l'hémihydrate dihydrate sera bénéficiaire pour ce qu'il présente comme avantages, et surtout que la demande du marché en matière d'engrais ne cesse de croître.

- 16 - C. DJELMAL - ETUDE SUR LA DISPERSION DES POLLUANTS FLUORES
EMIS PAR LE COMPLEXE ASMIDAL DE ANNABA -
Projet de fin d'études - E.N.P. JUIN 1985.
- 17 - M. KHADRA - ETUDE DE DEUX PROBLEMES DE CALCINATION DU PHOSPHATE DE
DJEBEL ONK - Projet de fin d'études - E.N.P. JUIN 1970.
- 18 - M.S. CHERIFI et M. OUARINI - ETUDE DE LA SOLUBILITE DU PHOSPHATE
CALCINE DE DJEBEL ONK -
Projet de fin d'études - E.N.P. 1971.

SCHEMA DE L'INSTALLATION
DE PRODUCTION D'ACIDE PHOS-
PHORIQUE (Procédé Lechney et Saint Gobain au
dihydrate)



LEGENDE

- 1b. Silo de stockage
- 2b. Elevateur
- 3b. Cuve d'attaque
- 4b. Agitateurs
- 5b. Dosemètre
- 6b. Filtré
- 7b. Cuve de passage
- 8b. Pot à bouillie
- 9b. Echangeurs
- 10b. Pot de separation
des acides
- 11b. Compartiments d'acide
fort.
- 13b. Séparateurs
- 14b. Pompe à vide
- 12b. Vis d'extraction
- 15b. Séparateur de gouttes
- 16b. Pot d'aiguillage
- 17b. bac de refroidissement
- 18b. Réfrigent
- 19b. bac d'eau de lavage réfrigé
- 20b. Decanteur
- 21b. Bac de reprise
- 22b. Tour de lavage
- 23b. Dev. d'air
- 24b. Laveur refroidisseur
- P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7. Pompes
- V1, V2. Ventilateurs

PC 20 86
Année

