

Année Universitaire : 2017-2018

**Master Sciences et Techniques GMP  
Génie des Matériaux et des Procédés**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**L'étude d'un système industriel de production d'acide  
phosphorique et la proposition et le dimensionnement  
d'un banc d'essai pour l'étude thermodynamique**

**Présenté par:**

**Kamara Ibrahim Sorie**

**Encadré par:**

- **Mr. Laurent DESHAYES UM6P**
- **Mr. Ahmed BICHRI OCP**
- **Pr. Mohamed EL ASRI FST Fès**

**Soutenu Le 11 Juin 2016 devant le jury composé de:**

- **Pr. Mohamed EL ASRI**
- **Pr. Ahmed BOULAHNA**
- **Pr. Abdallah OULMEKKI**
- **Mr. Laurent DESHAYES**

**Stage effectué à : Université Mohamed VI Polytechnique**



## Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

**Nom et prénom: Kamara Ibrahim Sorie**

**Titre: L'étude d'un système industriel de production d'acide phosphorique et la proposition et le dimensionnement d'un banc d'essai pour l'étude thermodynamique**

### **Résumé**

La production industrielle d'acide phosphorique (OCP) se fait par voie humide, qui consiste en plusieurs étapes: attaque de la pulpe (roche humide) avec de l'acide sulfurique et phosphorique, séparation de l'acide phosphorique du gypse, enrichissement et purification de l'acide phosphorique. Ce projet concerne le développement et l'identification des principaux paramètres de contrôle des unités d'acide phosphorique.

Le premier objectif est la compréhension des phénomènes qui influencent le rendement global durant les deux premières étapes: nous prévoyons de mieux optimiser le rendement et la concentration de l'acide phosphorique produit par OCP en réalisant des simulations de processus basées sur des modèles fiables décrivant en détail les propriétés chimiques et thermodynamiques des mélanges impliqués dans le processus. Le développement de ces modèles nécessitera des études expérimentales approfondies telles que la solubilité des solides dans différentes conditions (température, concentration en acide, présence d'impuretés). Trois modèles principaux ont été développés. Le modèle à noyau rétractable (Shrinking Core Model) pour l'étude de la dissolution des phosphates. Les modèles « Mixed Solvent-Electrolyte » (MSE) et Bilan de la Population (PBM) lesquels nous permet d'étudier la non-idéalité de la solution et de modéliser la nucléation et la croissance des cristaux du gypse respectivement. La distribution des tailles des cristaux de gypse est critique à l'efficacité de la filtration.

Pour la validation du modèle thermodynamique développé une proposition et dimensionnement d'un banc d'essai a été fait. Ce banc d'essai sera utilisé à l'avenir pour l'étude systématique de influences de la température, l'agitation, la concentration de l'acide, des impuretés et des additives sur la solubilité des cristaux, cinétique de cristallisation, et la distribution de la taille et de la forme des cristaux.

**Mots clés:** acide phosphorique, dissolution, cristallisation, gypse, banc d'essai, modélisation, bilan de population, méthode de Lattice Boltzmann



# Introduction Générale

La non-compréhension des phénomènes intervenant dans le processus de production d'acide phosphorique (réacteur, filtration) entraîne une perte de matière (acide phosphorique) ce qui entraîne une perte financière. Ainsi, il est important d'étudier ces phénomènes à la fois au niveau expérimental qu'au niveau de la modélisation, afin de comprendre les effets des paramètres du processus sur le rendement du procédé.

Nous envisageons de proposer un nouveau procédé de production d'acide phosphorique, en procédant à une étude rigoureuse des propriétés thermodynamiques des mélanges et de la cristallisation du gypse en réalisant des études expérimentales sur une usine pilote (banc d'essai).

Ce mémoire comporte de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une présentation de la société d'accueil, son histoire, ses divers produits chimiques et ses filiales (dans l'une desquelles j'ai effectué ce stage).

Le chapitre deux est consacré à toutes les étapes de la production d'acide phosphorique qui comprennent l'attaque des roches de phosphates, la filtration du gypse et la concentration de l'acide produit.

Le bilan de matière et d'énergie pour le procédé sont présentés dans le chapitre trois.

Les modèles cinétiques et thermodynamiques utilisés pour l'étude de la dissolution des roches de phosphates et la cristallisation de gypse sont bien décrits dans le chapitre quatre.

Et finalement, un banc d'essai que nous envisageons d'utiliser pour les études expérimentales des modèles donnés au chapitre quatre est proposé et dimensionné dans le dernier chapitre.

# Remerciement

Ce projet de recherche a été réalisé à l'**Université Mohamed VI Polytechnique /OCP**, qui l'a également appuyé.

Je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé avec ce mémoire.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à **Professeur Mohamed El Asri**, de la Faculté des Sciences et Techniques de Fez, qui m'a encadré tout au long cette période de stage. Je suis entièrement reconnaissante des compétences et des encouragements que vous m'avez transmis pendant mon travail. Plus particulièrement, je vous remercie pour votre aide durant cette année, votre gentillesse, et votre écoute permanente. Je vous encore remercie pour avez accepté de présider la soutenance de ce mémoire de thèse.

Je présente mes sincères remerciements à **Mr. Laurent Deshayes** et **Mr. Ahmed Bichri** pour m'accorder ce sujet. J'aimerais vous remercier encore pour vos supervisions et pour tout le soutien et les conseils constructifs que vous avez fournis pour mon travail.

**Mr. Ahmed Bichri** m'a amicalement aidé et soutenu tout au long de ce travail; par ses conseils, il a largement contribué à des idées ici exposées.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de lire ce mémoire et me font l'honneur de le juger :

- **Pr. Ahmed Boulahna**
- **Pr. Abdallah Oulmekki**

Un grand merci à mes amis : **Alpha, Wankumbu, Malak, Mouloud, Hamza, Abd, Rania, Ghita et les autres**. Grace à vous tous, ces années ont été très enrichissantes. Tous les souvenirs que nous avons créés ensemble resteront avec moi pour les années à venir. J'ai été ravi de partager ces moments importants avec vous.

Plus proche de mon cœur, je remercie spécialement les membres de ma famille, **ma mère, ma sœur et mon frère** d'être toujours là pour moi.

## Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Généralités de l'UM6P</i>	9
<i>Tableau 2 : Paramètres opératoire d'unité d'épaississement</i>	13
<i>Tableau 3 : Paramètres opératoire d'attaque</i>	17
<i>Tableau 4 : Paramètres opératoire de filtration</i>	20
<i>Tableau 5 : Composition du minerai de phosphate Gantour</i>	27
<i>Tableau 6 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité épauissement</i>	28
<i>Tableau 7 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité d'attaque</i>	28
<i>Tableau 8 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité de filtration</i>	29
<i>Tableau 9 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité d'assainissement</i>	30
<i>Tableau 10 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité de stockage 28%</i>	30
<i>Tableau 11 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité de concentration</i>	31
<i>Tableau 12 : L'enthalpie standard de formation et la capacité calorifique des différents constituants des réactions</i>	32
<i>Tableau 13 : L'enthalpie des réactions (de 1 à 12)</i>	33
<i>Tableau 14: Types des fluides dans l'enveloppe /le réacteur et les matériaux du mur et leurs coefficients globaux de transfert de chaleur</i>	54
<i>Tableau 15 : Propriétés de la partie cylindrique du réacteur</i>	56
<i>Tableau 16 : Propriétés de la tête torisphérique</i>	57
<i>Tableau 17 : Propriétés de l'agitateur</i>	58

## Liste des figures

Figure 1 : Organigramme du groupe OCP.....	7
Figure 2 : Production chimique du groupe OCP.....	8
Figure 3 : Filiales et participation d'OCP.....	8
Figure 4 : Schéma conceptuel simplifié de la voie thermique pour la production d'acide phosphorique.....	10
Figure 5 : Schéma simplifié de la production en ligne E (Jorf Lasfar).....	11
Figure 6 : Schéma de l'unité d'épaississement .....	12
Figure 7 : Flowsheet de l'unité d'épaississement (dessiné avec Edraw).....	13
Figure 8 : Schéma de l'unité d'attaque.....	14
Figure 9 : Cuve d'attaque et cuve de maturation.....	15
Figure 10 : Principaux composants du réacteur.....	15
Figure 11 : Flowsheet de l'unité d'attaque (Edraw).....	16
Figure 12 : Diagramme de Nordengren (Lieto [1998]).....	16
Figure 13 : Schéma de l'unité de filtration.....	17
Figure 14 : Les principales opérations de filtre.....	19
Figure 15 : Flowsheet de l'unité de filtration (Edraw).....	19
Figure 16 : Schéma de l'unité d'assainissement.....	20
Figure 17 : Flowsheet de l'unité de lavage de gaz (Edraw).....	21
Figure 18 : Flowsheet de l'unité de stockage de l'acide dilué (28%).....	22
Figure 19 : L'unité de concentration.....	23
Figure 20 : L'unité de stockage de l'acide concentré (54%).....	23
Figure 21 : Schéma simplifié des unités de l'attaque et de la filtration.....	27
Figure 22 : Comparaison entre la cristallisation de transfert et de conservation de masse et la cristallisation de transfert de masse.....	39
Figure 23 : Simulation de la cristallisation unidimensionnelle (CSD en fonction de la taille des cristaux) avec les paramètres cinétiques donnés à l'annexe.....	45
Figure 24 : CSD en fonction des tailles (le long $x, y$ ) à $t_0$ pour une cristallisation 2D.....	46
Figure 25 : CSD en fonction des tailles (le long $x, y$ ) à $t_f$ pour une cristallisation 2D.....	46
Figure 26 : CSD en fonction des tailles (le long $x, y$ ) à $t_0$ pour une cristallisation 3D.....	47
Figure 27 : CSD en fonction des tailles (le long $x, y$ ) à $t_f$ pour une cristallisation 3D.....	48
Figure 28 : CSD en fonction des tailles (le long $x, z$ ) à $t_f$ pour une cristallisation 3D.....	48
Figure 29 : CSD en fonction des tailles (le long $y, z$ ) à $t_f$ pour une cristallisation 3D.....	49
Figure 30 : Banc d'essai proposé.....	50
Figure 31 : Réacteur agité à double enveloppe.....	51
Figure 32 : Schéma d'une coquille de cylindre.....	55
Figure 33 : Schéma d'une tête torisphérique .....	56
Figure 34 : Agitateur à 6 pales.....	57

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Remerciement.....	2
Liste des tableaux.....	3
Liste des figures.....	4
<b>CHAPITRE I : Présentation générale de l'organisme d'accueil.....</b>	<b>7</b>
I. Présentation de Groupe Office Chérifien des Phosphates.....	7
I.1. Historique du phosphate au Maroc.....	7
I.2. Organigramme.....	7
I.3. Production chimique du groupe OCP.....	8
I.4. Filiales et participation d'OCP.....	8
II. Présentation de l'UM6P.....	9
II.1. Présentation de FABLAB.....	9
<b>CHAPITRE II : Production d'acide phosphorique.....</b>	<b>10</b>
I. Production Industrielle.....	10
I.1. Voie thermique.....	10
I.2. Voie humide.....	10
II. Procédé Jacobs (Jorf Lasfar).....	11
II.1. Matières premières.....	12
II.2. Unité d'épaississement.....	12
II.3. Unité d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique concentré.....	13
II.4. Unité de filtration.....	17
II.5. Unité d'assainissement.....	20
II.6. Stockage de l'acide dilué (28 %).....	21
II.7. Concentration.....	22
II.8. Stockage de l'acide concentré (54 %).....	23
II.9. Décoloration et purification..... ;	24
III. Paramètres de marche de la réaction (Attaque-Filtration).....	24
III.1. Température de réaction (78-80 °C).....	24
III.2. Densité de la bouillie (1,525-1,560).....	24
III.3. Densité du filtrat bouillie (1,300-1,310).....	24
III.4. Teneur des sulfates libres (25-27 g/l du filtrat).....	24
III.5. Taux de solide (33-35 %).....	25
IV. Rendement global.....	25
<b>CHAPITRE III : Bilan de matière et d'énergie .....</b>	<b>27</b>
I. Flowsheet du processus.....	27
II. Components.....	27
III. Bilan de matière.....	28
IV. Bilan énergétique.....	31
<b>CHAPITRE IV : Modèles de dissolution et de cristallisation.....</b>	<b>34</b>
I. Modèle cinétique de processus de dissolution.....	34
I.1. Modèle à noyau rétractable « Shrinking Core Model (SCM)».....	34
II. Cristallisation batch.....	36
II.1. Nucléation.....	36
II.2. Croissance.....	37
II.3. Rupture.....	37
II.4. Agglomération.....	37
III. Modèle de cristallisation.....	39
IV. Modèle thermodynamique « Mixed Solvent Electrolyte (MSE) ».....	39

IV.1. Solubilité.....	39
IV.2. Sursaturation.....	41
IV.3. Cinétique de nucléation et de croissance des cristaux.....	41
V. Modèle de bilan de la population « Population Balance Model (PBM) ».....	42
VI. Solution numérique : Méthode de Lattice Boltzmann (LBM).....	43
VI.1. Cristallisation batch unidimensionnelle.....	43
VI.2. Cristallisation batch bidimensionnelle.....	45
VI.3. Cristallisation batch tridimensionnelle.....	47
<b>CHAPITRE V : Préposition et dimensionnement d'un banc d'essai.....</b>	<b>50</b>
I. Introduction.....	50
II. Préposition d'un banc d'essai.....	50
III. Considération de modélisation d'un réacteur.....	51
IV. Modélisation mathématique d'un réacteur à cuve agitée et à double enveloppe.....	51
IV.1. Développement du modèle dynamique.....	52
V. Modélisation mécanique .....	54
V.1. Matériaux de construction .....	54
V.2. Design de la partie cylindrique du réacteur .....	55
V.3. Design de la tête de la cuve.....	56
V.4. Design d'agitateur.....	57
Conclusion et perspectives .....	59
Références Bibliographiques.....	60
Annexe.....	63
Résumé.....	78



## Chapitre I : Présentation générale de l'organisme d'accueil

### I. Présentation de Groupe Office Chérifien des Phosphates

#### I.1. Historique du phosphate au Maroc

Les phosphates marocains sont exploités dans le cadre d'une exclusivité confiée à un établissement public créé en août 1920, l'Office Chérifien des Phosphates, devenu Groupe OCP en 1975. Mais c'est le 1er mars 1921 que l'activité d'extraction et de traitement démarre à Boujniba, dans la région de Khouribga.

En 1965, avec la mise en service de Maroc Chimie à Safi, le Groupe devient également exportateur de produits dérivés.

En 1998, il franchit une nouvelle étape en lançant la fabrication et l'exportation d'acide phosphorique purifié.

Parallèlement, de nombreux partenariats ont été développés avec des opérateurs industriels du secteur, au Maroc et à l'étranger. <sup>[1][2]</sup>

#### I.2. Organigramme du groupe OCP

L'organigramme fonctionnel, au 30 septembre 2016, d'OCP SA se présente comme suit <sup>[2]</sup>:

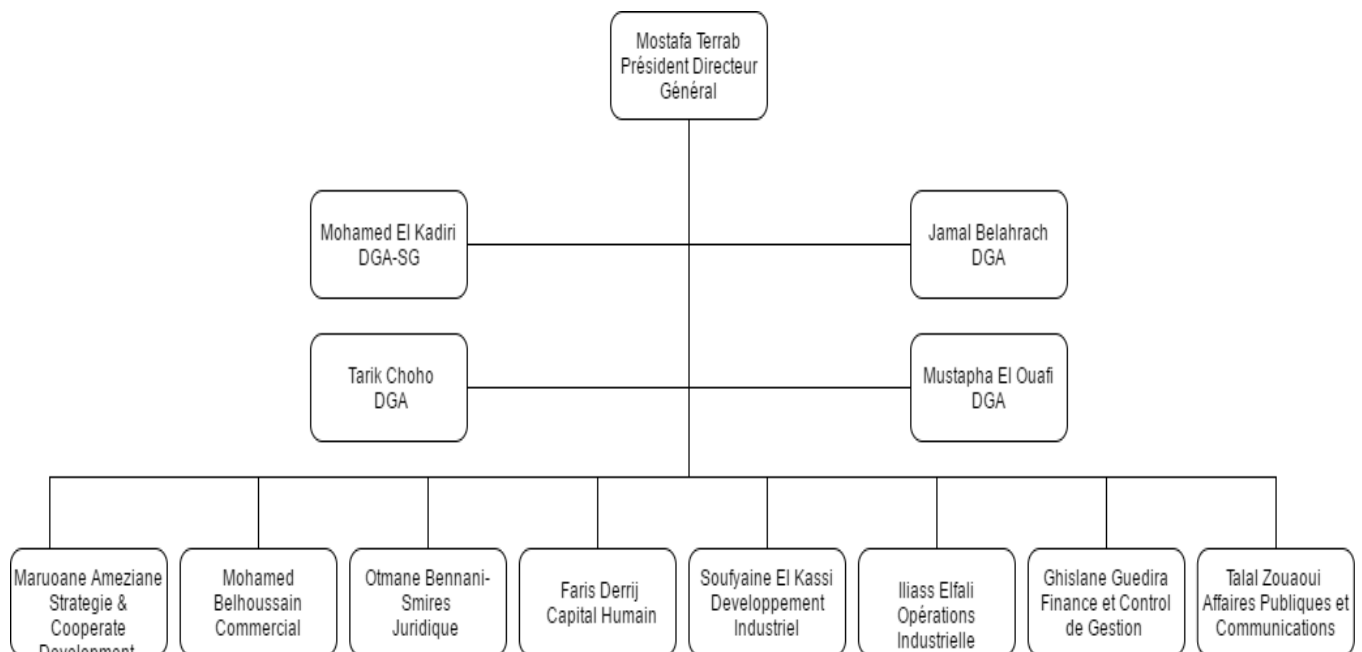


Figure 1 : Organigramme du groupe OCP

### I.3. Production chimique du groupe OCP

Le processus de production des principaux produits commercialisés par le Groupe OCP se présente comme suit [2] :

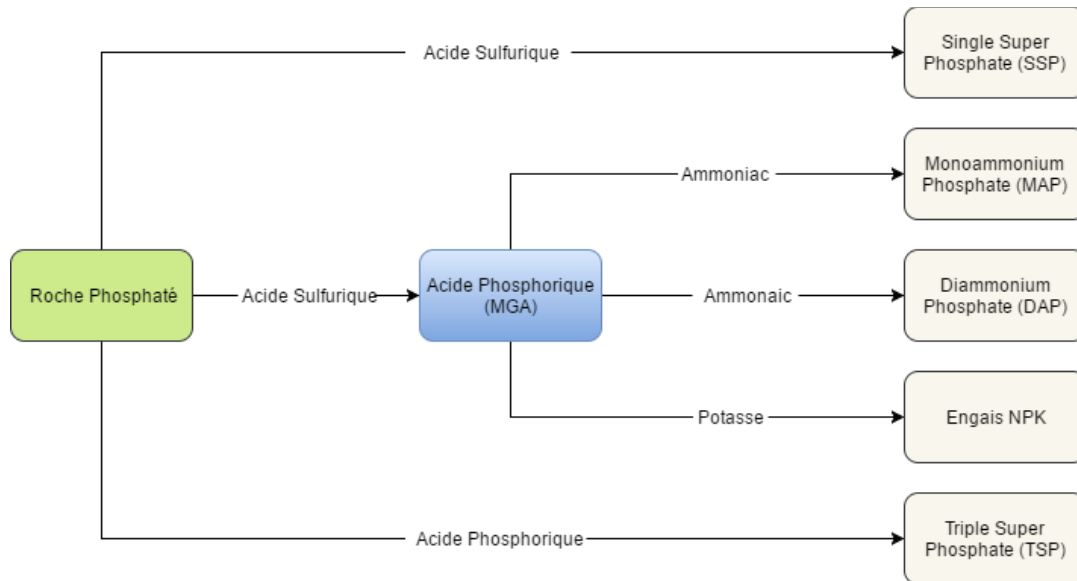


Figure 2 : Production chimique du groupe OCP

### I.4. Filiales et participation d'OCP

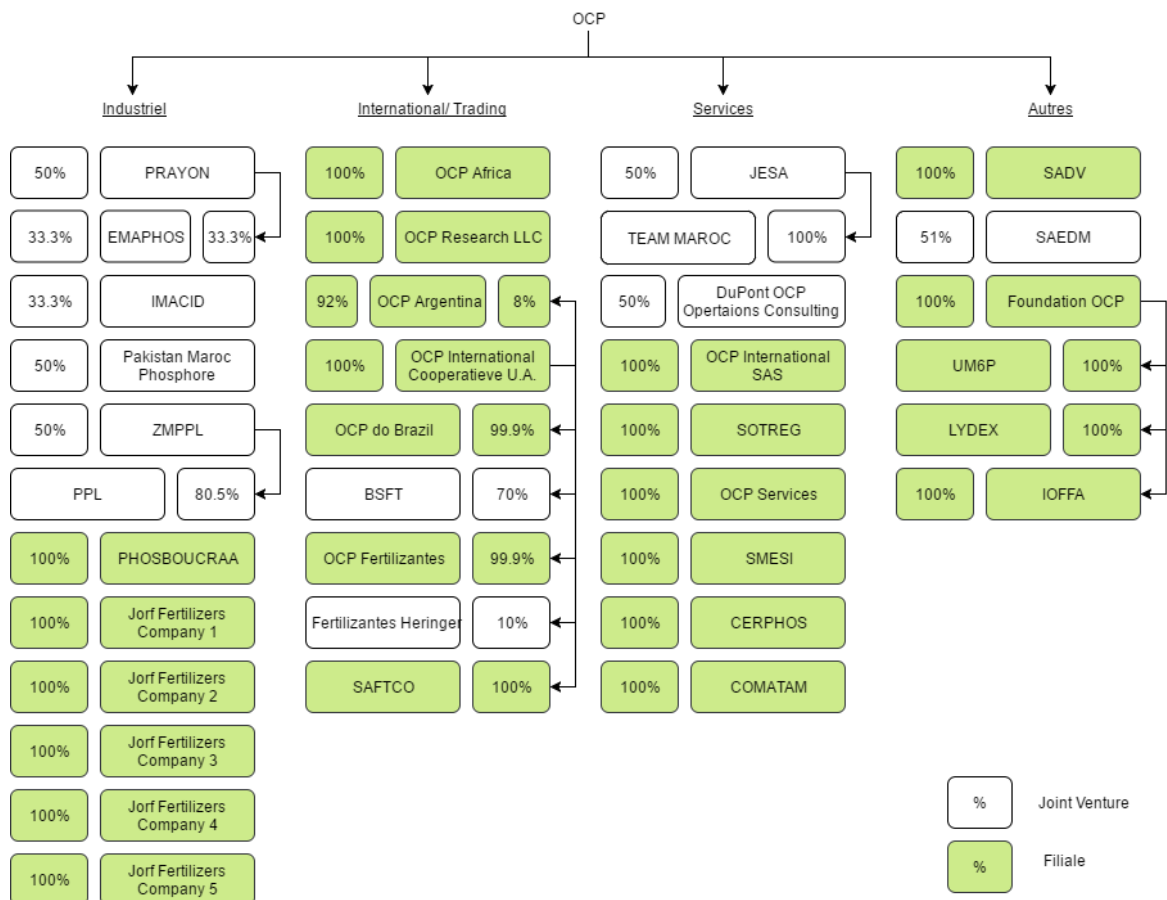


Figure 3 : Filiales et participation d'OCP [2]

## II. Présentation de l'Université Mohamed VI Polytechnique (UM6P)

L'Université Mohamed VI Polytechnique est une institution de recherche et de formation installée au cœur de la ville Verte de Benguerir. Soutenue par la Fondation OCP, l'Université développe des programmes d'enseignement de haut niveau reposant sur les fondamentaux suivants : enseignement, recherche, développement, transfert des technologies, incubation de projets innovants, etc. Les unités d'enseignement de l'Université développent des partenariats internationaux (Sciences Po Paris et Sciences Po Aix, Ecole des Mines de Paris, MIT, Columbia University, etc.) auxquels s'ajoutent près de 70 accords d'échange conclus avec des établissements sur tous les continents. L'Université prévoit d'accueillir dans les 15 prochaines années 12 000 étudiants marocains et étrangers, encadrés par 1000 professeurs et chercheurs. Un cadre de vie attractif sera dédié à ces enseignants-chercheurs via la création d'un quartier résidentiel d'une superficie de 23 Ha comprenant notamment des centres de loisirs et des commerces de proximité.

L'université dispose d'un centre de recherche qui contient plusieurs laboratoires à savoir les laboratoires : MSN (Materials Sciences and Nanotechnology), ESAFE (Ecole des Sciences d'Agriculture et des Fertilisants), SIMLAB (Simulation Laboratory), LISC (Laboratoire Ingénierie des Systèmes Complexes) et FABLAB (Fabrication Laboratory) auprès duquel j'ai passé mon stage PFE.

### II.1. Présentation de FABLAB

Le concept de FABLAB de l'UM6P reste fidèle aux principes de base de développement des FABLABs, à savoir, une structure mise à la disposition des porteurs d'idées individuels (créateurs, designers, ingénieurs, hackers, électroniciens, roboticiens, etc.) ou entreprises qui cherchent à réaliser des projets par eux-mêmes ou en collaboration avec d'autres. Il apporte néanmoins une valeur ajoutée supplémentaire en termes de soutien au développement de la technopole, à la recherche et à la formation.

Le FABLAB met donc à disposition des utilisateurs des moyens de conception et de fabrication modernes pour la réalisation de leurs projets. L'équipe de techniciens disponible sur place a pour mission d'aider les créateurs à bien utiliser ces moyens en toute sécurité et en toute autonomie par des formations sur les équipements.

Le FABLAB est aussi et surtout un lieu collaboratif de fabrication, ouvert à tous, qui aide les créateurs à s'approprier des technologies utiles pour leurs projets. Il favorise la rencontre des envies et des compétences pour partager, créer et réaliser des objets et des systèmes.

Dénomination sociale	UNIVERSITE MOHAMED VI POLYTECHNIQUE « UM6P »
Domaine d'activité	Enseignement supérieur et développement de la recherche scientifique et technologique
Forme juridique	Société anonyme
Date de constitution	13 juin 2013
Siège social	LOT 660, Hay Moulay Rachid, Benguerir, Maroc
Capital social	400 000 000 MAD
Valeur nominale	100 MAD
Actionnaires	FONDATION SOCIALE GROUPE OCP : 100%

Tableau 1 : Généralités de l'UM6P

## Chapitre II : Production de l'acide phosphorique

### I. Production Industrielle

Les quatre acides phosphoriques connus sont : hypophosphorique  $H_4P_2O_6$ , pyrophosphorique  $H_4P_2O_7$ , métaphosphorique  $HPO_3$  et orthophosphorique  $H_3PO_4$ .

L'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , est une importante composante chimique de l'industrie des engrais.

L'unité  $P_2O_5$  est le dénominateur commun pour exprimer la teneur en phosphore tant dans l'acide phosphorique que dans la roche phosphatée (Waggaman [1969]).

L'acide phosphorique peut se produire à partir de la roche phosphatée selon deux voies, à savoir la voie thermique et la voie humide. <sup>[4]</sup>

#### I.1. Voie Thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique par réduction de phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique à  $2000^\circ C$ . Le phosphore obtenu est oxydé en  $P_2O_5$  puis hydraté en acide.

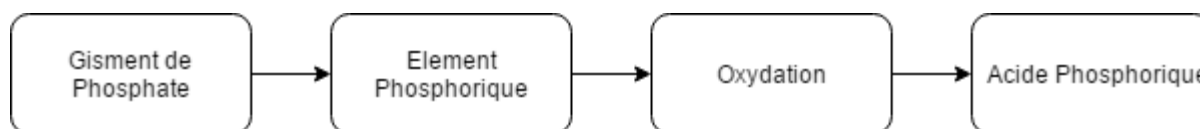
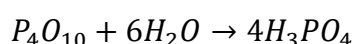
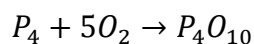


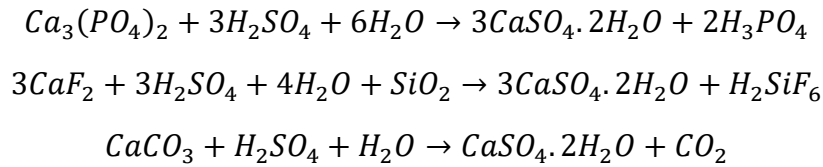
Figure 4 : Schéma conceptuel simplifié de la voie thermique pour la production d'acide phosphorique

#### I.2. Voie Humide

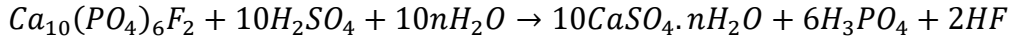
Presque tout l'acide phosphorique nécessaire à l'industrie des engrais est produit par voie humide. Dans beaucoup de ces procédés, le phosphate brut est converti en acide phosphorique et en sulfate de calcium dihydraté (gypse) en ajoutant au réacteur une solution mixte d'acides sulfurique et phosphorique. Le procédé utilisé dans la pratique industrielle pour la production d'acide phosphorique est la «méthode par voie humide», qui comprend des procédés à un stade et de recristallisation. Les procédés en une seule étape consistent en une seule étape de réaction-cristallisation et les voies les plus courantes pour la production d'acide phosphorique dans ce cas sont les procédés dihydraté et demi-hydraté.

Le procédé de production de  $H_3PO_4$  (OCP), de loin le plus répandu, sera explicité plus en détail au cours de ce chapitre.

En utilisant la méthode humide, l'acide phosphorique est produit d'une manière qui facilite le mélange et le contact de la roche phosphatée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique et phosphorique. Le phénomène peut être décrit par les réactions suivantes :



Ou plus correctement :



Avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide), on peut avoir :

n = 0 : formation d'anhydrite  $CaSO_4$  (50-55%  $P_2O_5$  à 120-130°C) ;

n = 0.5 : formation d'hémihydrate  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  (42-45%  $P_2O_5$  à 20-100°C) [Norsk Hydro, Jacobs, Occidental];

n = 2 : formation de dihydrate  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (30-32%  $P_2O_5$  à 68-78°C) [Prayon, Jacobs, Rhone Poulenc, Norsk Hydro]

Le procédé de production d'acide phosphorique selon le procédé dihydrate est utilisé à l'OCP.

## II. Procédé Jacobs (Jorf Lasfar)

La production d'acide phosphorique par le biais de ce procédé comprend huit étapes : l'épaississement de la pulpe, l'attaque sulfurique, la filtration de l'acide, l'assainissement (récupération de  $H_2SiF_6$ ), le stockage de l'acide dilué, la concentration de l'acide, le stockage de l'acide concentré et purification de l'acide.

Production d'acide phosphorique en ligne E Jorf Lasfar

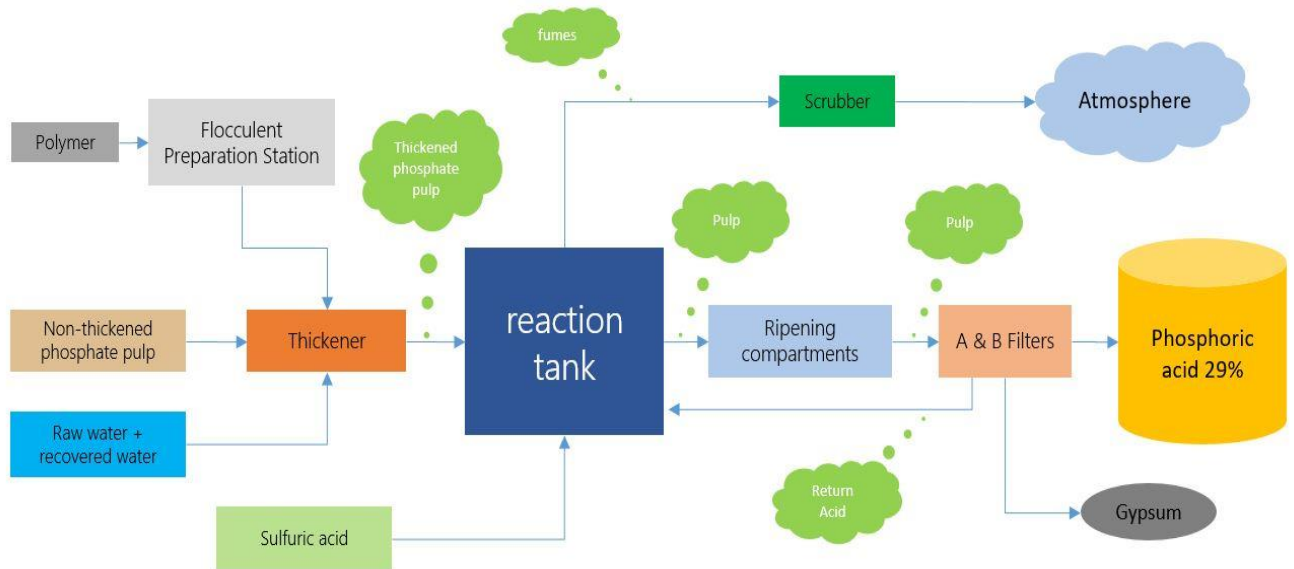


Figure 5 : Schéma simplifié de la production en ligne E (Jorf Lasfar)

## II.1. Matières premières

Les phosphates utilisés sont issus des gisements de carbonatofluorapatites, de chloroapatites ou encore d'hydroxyapatites. L'acide sulfurique provient du procédé de contact et a une concentration massique comprise entre 70 et 98%.

## II.2. Unité d'épaississement



Figure 6 : Schéma de l'unité d'épaississement

Une ligne d'épaississement permet d'accroître la concentration en solide de la pulpe de phosphate provenant de la laverie, de 55% à 65% avant son alimentation à l'étape de l'attaque et de la filtration. La pulpe est livrée dans un bac de réception cylindrique dans lequel la pulpe est maintenue en agitation afin d'éviter la décantation du solide et bien évidemment l'apparition d'une stratification selon les différentes tranches granulométriques. Ensuite, la pulpe pompée, subit une dilution avec de l'eau de surface, puis elle est mélangée avec le floculant préparé dans la station de floculation, et par la suite le mélange rejoint l'épaississeur dans sa partie centrale où la décantation se réalise. Ce dernier est composé d'un racleur entraîné par quatre moteurs qui évacue la pulpe épaissie dans le cône de décharge. Elle est pompée pour assurer sa recirculation vers l'épaississeur afin d'atteindre la masse volumique requise pour le soutirage vers le réacteur et qui varie entre 1620 et 1700  $kg/m^3$ . Enfin, l'eau claire obtenue après épaississement de la pulpe est collectée dans la partie supérieure de l'épaississeur et par débordement alimente la fosse.

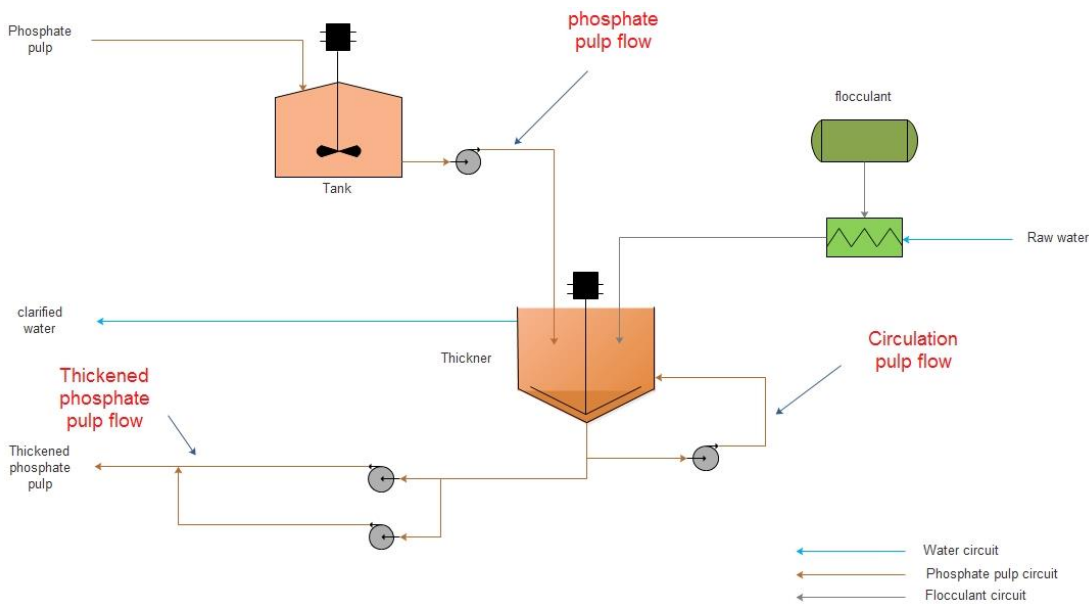


Figure 7 : Flowsheet de l'unité d'épaississement (dessiné avec Edraw)

Les paramètres opératoires de l'épaississement sont représentés ci-dessous :

Paramètres opératoires	Valeurs
Taux de solide à l'entrée du bac de réception de la pulpe	47 – 52%
Densité à l'entrée du bac de réception de la pulpe	1450 – 1530 Kg/m <sup>3</sup>
Densité à la sortie de l'épaississeur	1620 – 1700 Kg/m <sup>3</sup>
Taux de clarté de la surverse (Taux d'impuretés)	0 – 100 MES
Hauteur du lit	0,5 – 2 m
Pression du lit	1,25 – 1,35 bar
Concentration du floculant	35 g/l
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dans le phosphate	29 – 31%

Tableau 2 : Paramètres opératoire d'unité d'épaississement

### II.3. Unité d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique concentré

L'attaque du phosphate a lieu à pression atmosphérique dans une cuve non compartimentée équipée d'un agitateur central unique et refroidie par l'air. On y introduit le phosphate brut (broyé sec ou en pulpe, granulométrie de l'ordre de 200 µm), l'acide sulfurique concentré et l'acide orthophosphorique recyclé issu du lavage du gâteau de gypse formé. L'air assure simultanément le refroidissement du milieu réactionnel et l'entraînement des composés fluorés formés.

La température de travail est de 80°C, ce qui correspond à un procédé conduisant à la fabrication d'un acide de teneur comprise entre 28 et 30 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et à la formation de gypse CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Si la température de la cuve augmentait, on aurait alors formation de l'hémihydrate.

La technologie utilisée doit être performante afin d'assurer :

- Un rendement optimal en évitant toute perte pouvant se produire soit lors de la précipitation de gypse à la surface des grains de phosphate dont l'attaque est alors stoppée (cas lorsque la concentration en acide sulfurique est trop élevée), soit lors de la syncrystallisation entre le gypse et le phosphate dicalcique (cas lorsque la concentration en acide phosphorique est trop faible) ;
- La fonction de remise en suspension de la masse de gypse après un arrêt prolongé ;
- La fonction de refroidissement (constante de la température) et le traitement du courant gazeux sortant de la cuve pour éliminer le fluor avant rejet vers l'atmosphère ;
- La bonne dispersion de l'acide sulfurique afin d'éviter tout surplus de concentration ;
- La dispersion des mousses provoquées par le dégagement de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

Les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la réaction sont de deux types:

#### I. Pertes chimiques :

- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inattaqué : pour causes principales l'excès d'acide sulfurique ou une granulométrie grossière.
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> syncrystallisé : du principalement au manque d'acide sulfurique ou une granulométrie fine

#### II. Pertes physiques



Figure 8 : Schéma de l'unité d'attaque

La pulpe est soutirée à l'aide d'une pompe à partir de l'épaississeur et refoulée vers la cuve d'attaque lieu de la réaction.

Le procédé est caractérisé par son réacteur annulaire composé de plusieurs compartiments. Il est muni de 7 compartiments qui forment son anneau extérieur, un compartiment central et finalement un compartiment d'alimentation du flash-cooler.

La pulpe de phosphate est introduite dans le compartiment 1 de l'anneau extérieur où elle est attaquée en premier lieu par l'acide sulfurique injecté via trois points. Le premier entre les compartiments 3 et 4, le deuxième entre les compartiments 5 et 6, et le troisième entre les compartiments 6 et 7. Grâce à l'effet du grand débit de pompage des pompes de circulation, la pulpe de phosphate est mélangée avec l'acide sulfurique en formant une bouillie qui rejoint à son tour le compartiment centrale où on a formation de l'acide phosphorique et le sulfate de calcium di-hydrate avec une température maintenue à des valeurs variant de 80 °C à 82 °C.



La bouillie est refroidie par la suite de l'ordre de 2 °C, en l'introduisant dans un flash-cooler par le biais de deux pompes avec une capacité de refoulement de 9000 m<sup>3</sup>/h chacune, donc une circulation totale de 18000 m<sup>3</sup>/h.

Après son refroidissement, la bouillie se divise en deux parties. Un débit de 17000 m<sup>3</sup>/h retourne au réacteur et le reste rejoint le premier compartiment de la section de maturation, le but de cette zone est d'assurer un temps de séjour additionnel aux cristaux pour murir afin d'augmenter la filtrabilité de la bouillie.

Les gaz récoltés dans le flash-cooler passent à travers un pré-condenseur alimenté par l'eau de procédé afin de récupérer la chaleur des gaz et utiliser l'eau préchauffée pour le lavage des toiles, ensuite les gaz sont acheminés vers un condenseur alimenté en eau de mer qui sert à évacuer le gypse des trémies des filtres, cela va permettre aux gaz de subir un dernier lavage avant d'être envoyés vers la cheminée.

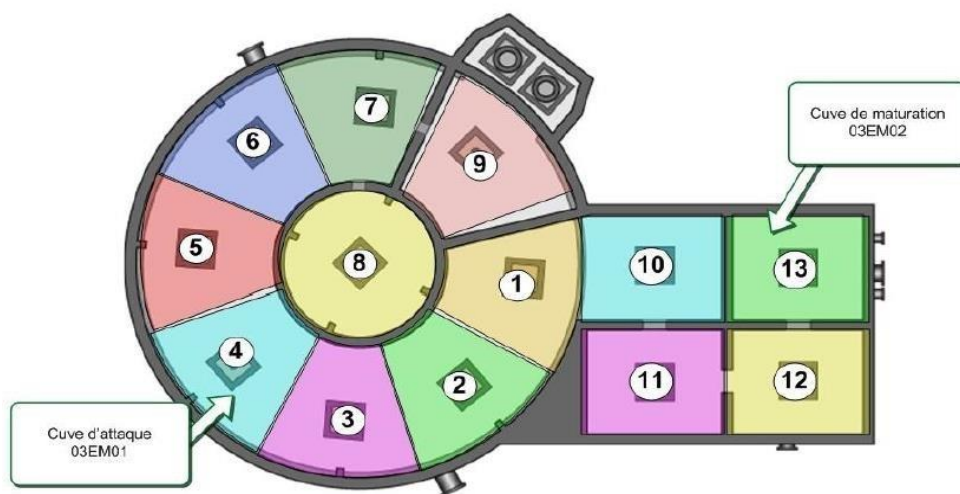


Figure 9 : Cuve d'attaque et cuve de maturation

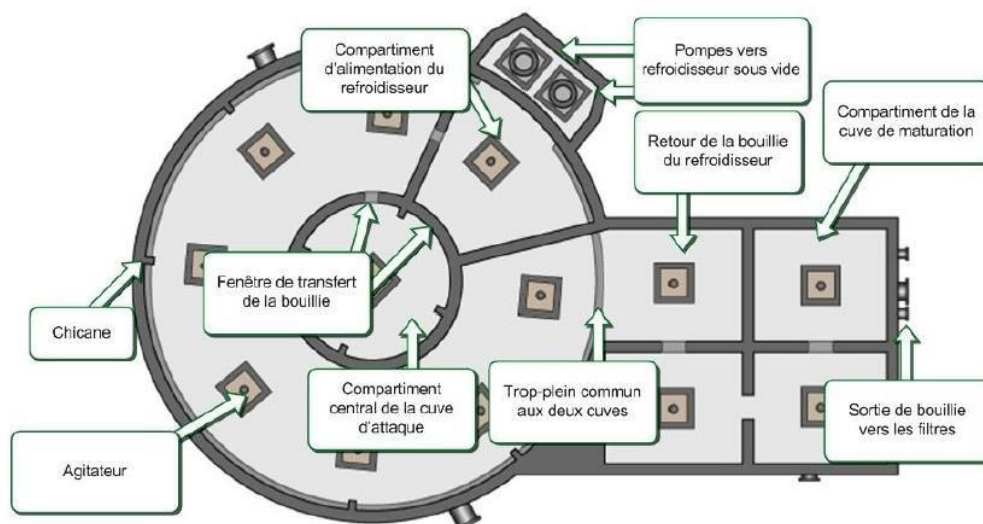


Figure 10 : Principaux composants du réacteur

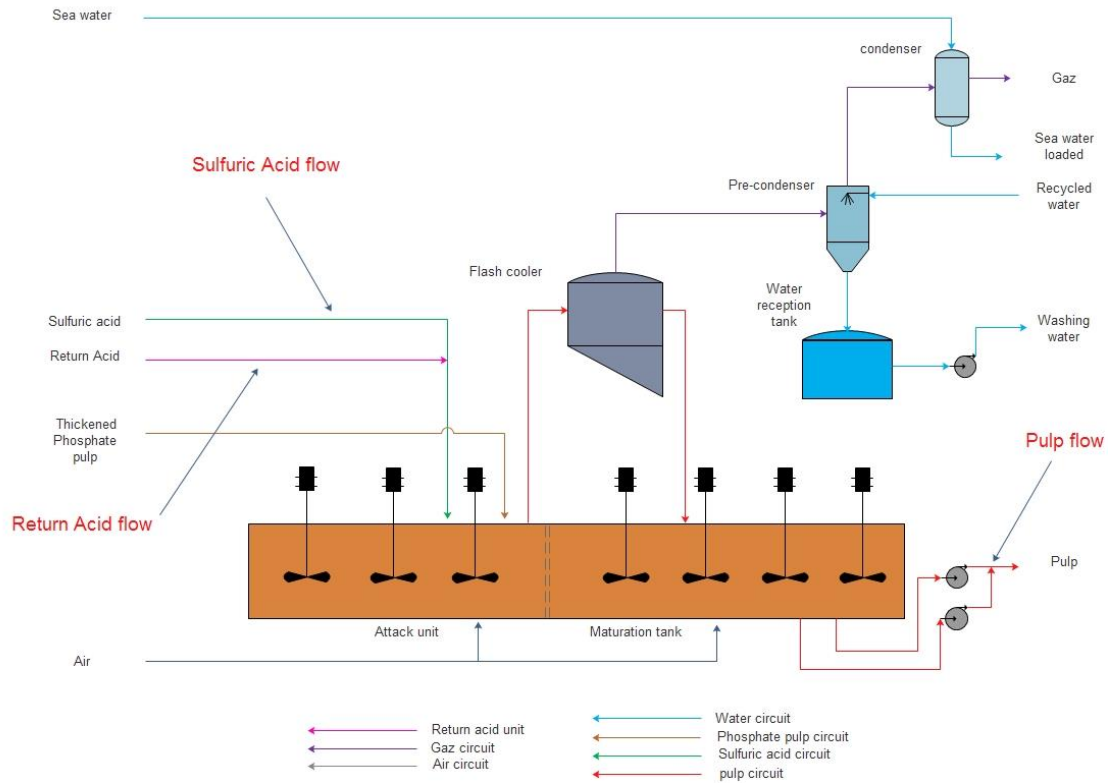


Figure 11 : Flowsheet de l'unité d'attaque (Edraw)

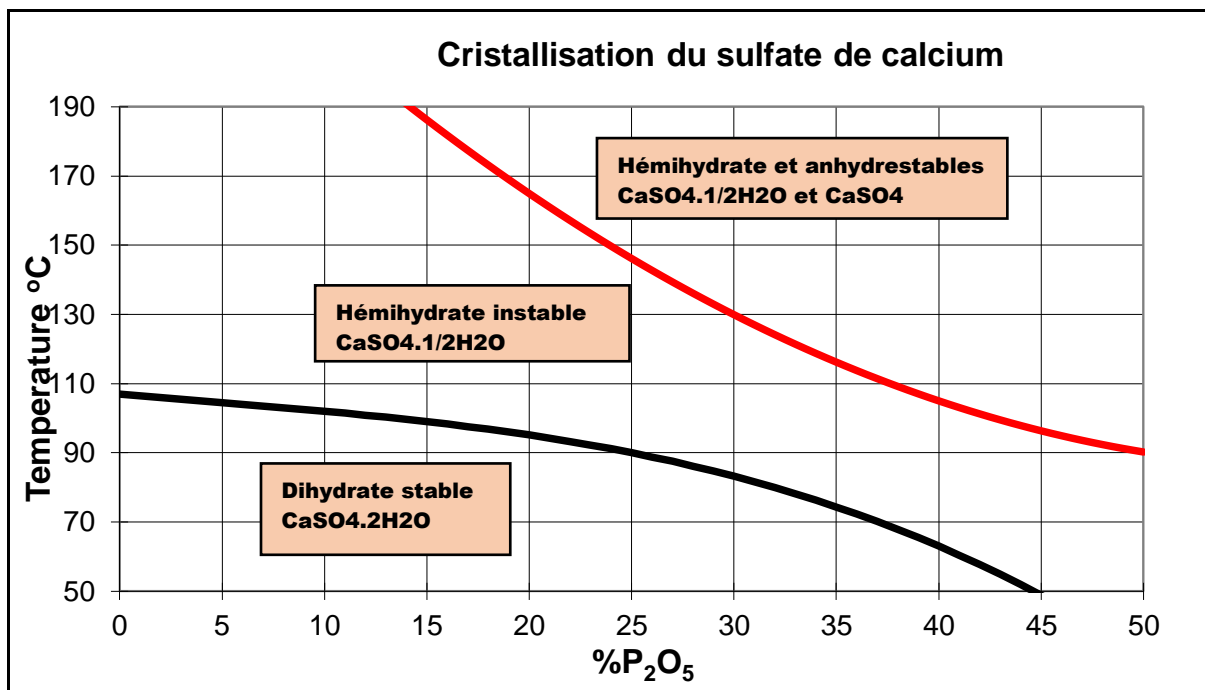


Figure 12 : Diagramme de Nordengren (Lieto [1998])

Les paramètres opératoires de l'unité d'attaque sont dans le tableau suivant :

Paramètres opératoires	Valeurs
Pression dans la cuve	1 bar
Température de la bouillie	78 – 80 °C
Débit de circulation	18000 m <sup>3</sup> /h
Débit d'acide sulfurique	110 m <sup>3</sup> /h
Concentration des sulfates libres	27 à 32 g/l
Taux de solide bouillie	29 à 33 %
Densité bouillie	1440 à 1520 kg/m <sup>3</sup>
Densité du filtrat de la bouillie	1230 à 1290 kg/m <sup>3</sup>
Pression dans le flash cooler	0,34 à 0,38 bar

Tableau 3 : Paramètres opératoire d'attaque

#### II.4. Unité de Filtration

Opération essentielle dans le procédé, la quantité de solide à extraire étant très importante (de 4 à 5 t/t de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produite). La rétention de liquide dans le gâteau de gypse est considérable (de 25 à 35% en masse), ce qui implique un lavage méthodique. D'autre part, l'augmentation constante des capacités de production des unités a nécessité l'installation de filtres sous vide à table circulaire horizontale possédant des surfaces de filtration très importantes.

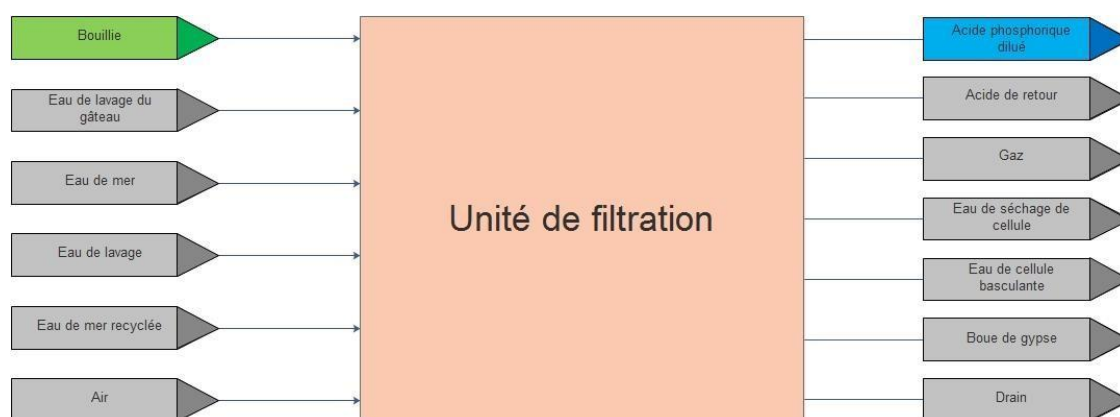


Figure 13 : Schéma de l'unité de filtration

La bouillie issue des cuves de maturation est pompée vers deux filtres de type PRAYON pour séparer l'acide phosphorique des cristaux de gypse formés dans la phase d'attaque. Les filtres PRAYON sont divisés en huit zones : pré-secteur, secteur fort, secteur moyen, secteur faible, secteur très faible, secteur de décharge du gypse, secteur de lavage et secteur de séchage des toiles.

Le filtre est divisé en plusieurs sections, produisant un filtrat avec un titre en acide phosphorique et une concentration en matières en suspension différentes.

Les zones 1 et 2 sont alimentées avec de la bouillie composée d'acide phosphorique et du gypse provenant de la cuve de maturation. En effet la première zone, appelée aussi **pré-secteur**, a pour rôle de laisser le gâteau se former et de se stabiliser à la surface des toiles,

tandis qu'au niveau de la deuxième zone (**secteur acide fort**), on a séparation principale de l'acide phosphorique dilué et les impuretés sous forme solide.

Dans le pré-secteur, le gâteau de gypse peut être considéré comme inexistant et le filtrat obtenu est trop turbide pour être envoyé vers la clarification vu qu'il est trop chargé en matières en suspension, et donc, il rencontre le filtrat de la troisième zone et ils forment un acide de retour avec le courant de liquide produit au dévésiculateur d'acide qui est recyclé à la cuve d'attaque.

Par contre, le filtrat obtenu au niveau de la deuxième zone a le titre de l'acide dilué recherché avec une teneur de 28 % en  $P_2O_5$  et il est transféré à l'unité de stockage pour être concentré.

Au niveau de la quatrième zone (**secteur acide faible**), l'acide faible obtenu est recyclé pour laver le gâteau de gypse au niveau de la troisième zone (**secteur acide moyen**), afin de récupérer un acide moyen d'une teneur de 18 à 20 % en  $P_2O_5$ , et c'est bien l'acide de retour renvoyé vers la cuve d'attaque.

Dans la cinquième zone (**secteur acide très faible**), l'eau provenant du bac de lavage de gâteau permet d'effectuer un lavage des filtres pour accroître la récupération d'acide phosphorique résiduel dans le gâteau et afin d'obtenir un acide très faible qui par son tour recyclé vers la quatrième zone pour produire l'acide faible.

Ensuite le cycle de lavage consiste en trois zones, à savoir, la décharge du gypse, le lavage de la toile et le séchage de la toile. Dans ce cycle, les cellules basculent, sont vidées et nettoyées afin d'être prêtes pour un nouveau cycle de filtration.

En effet, dans la sixième zone (**secteur décharge du gypse**), Le gypse est déchargé, par renversement de la cellule basculante en position inverse, dans une trémie arrosée de l'eau de mer servant à son évacuation vers la mer. Le décollement du gâteau de la toile est facilité par la force de gravitation et aussi grâce à un soufflage.

Après l'extraction du gypse, il en reste encore sur la toile, ce reste est lavé, au niveau de la septième zone (**secteur lavage des toiles**), par l'eau produite au pré-condenseur. En effet les gaz issus du flash-cooler passent vers le pré-condenseur et préchauffent l'eau de procédé qui sera pompée par la suite vers le bac d'eau servant au lavage des toiles.

Enfin, la zone 8 (**secteur séchage des toiles**) consiste au drainage de l'eau résiduelle des cellules via un séparateur connecté à une soufflante. Cela permet de sécher les toiles tout en retirant l'eau résiduelle qui pourrait diluer la bouillie au prochain cycle de filtration.

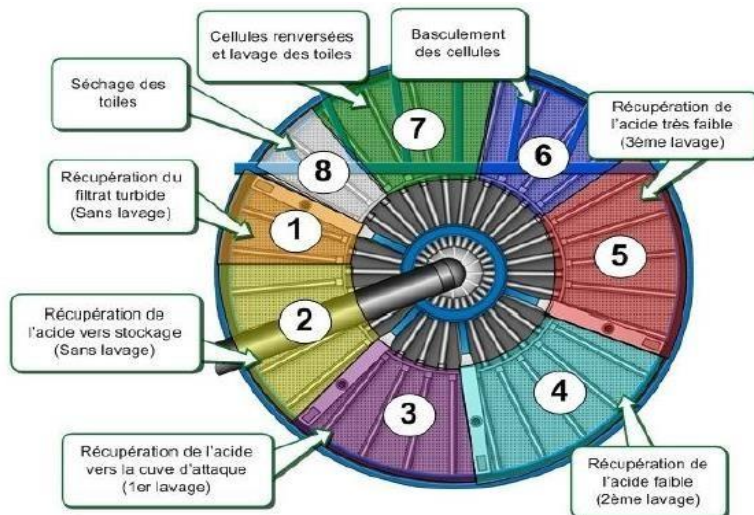


Figure 14 : Les principales opérations de filtre

Les buées produites à la boîte à vide via le dévésiculateur, duquel la sous-verse liquide est acheminée vers la cuve d'attaque en tant qu'acide de retour et les gaz résiduels sont envoyés dans un laveur pour être purifiés. Cette purification est faite avec l'eau de mer à contrecourant et elle permet l'élimination des impuretés. Et par la suite, l'eau de mer du laveur est dirigée vers la fosse de boue de gypse.

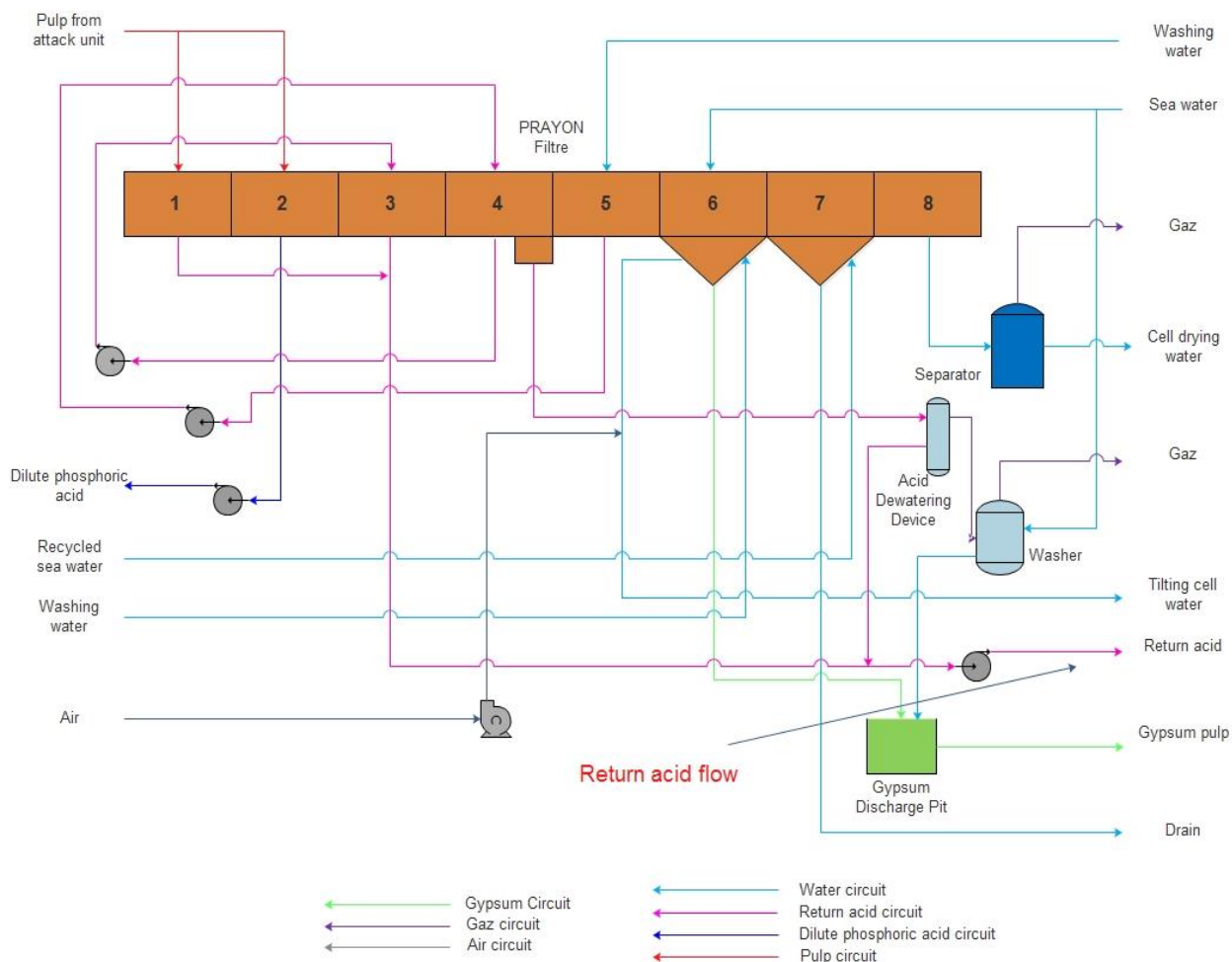


Figure 15 : Flowsheet de l'unité de filtration (Edraw)

Les paramètres opératoires de la filtration sont présentés dans le tableau suivant

Paramètres opératoires	Valeurs
Vitesse de rotation	3 à 10 <i>tr/min</i>
Epaisseur du gâteau	65 à 75 mm
Pression dans la section de filtration	0,38 à 0,48 bar
Densité d'acide très faible	1010 à 1030 kg/m <sup>3</sup>
Température de l'eau de lavage	68 à 75 °C
Densité de l'acide moyen	1200 à 1220 kg/m <sup>3</sup>
Densité de l'acide fort	1230 à 1290 kg/m <sup>3</sup>

Tableau 4 : Paramètres opératoire de filtration

## II.5. Unité d'assainissement

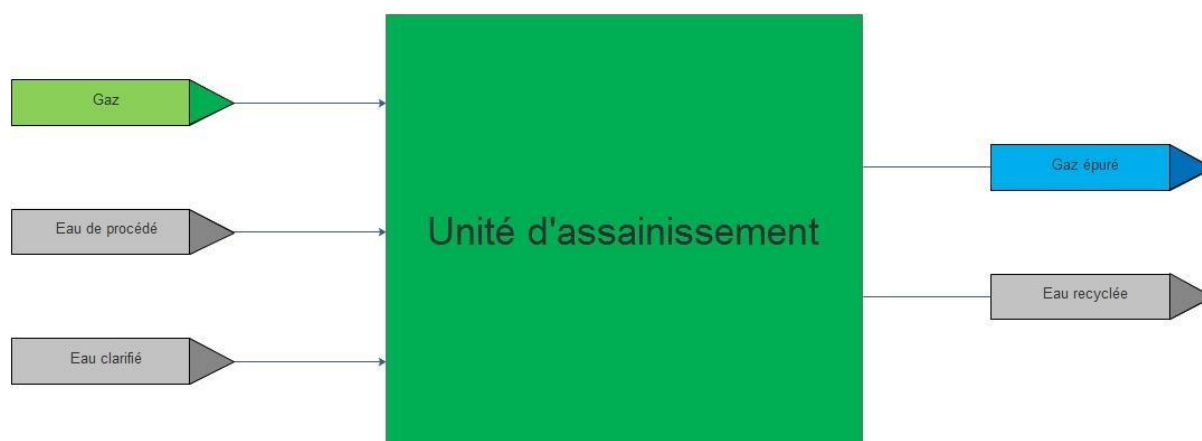


Figure 16 : Schéma de l'unité d'assainissement

Le traitement des gaz issus des réactions de production d'acide phosphorique est un enjeu majeur pour l'unité, d'où la nécessité de le contrôler afin d'atteindre l'efficacité souhaitée en termes de rejets de gaz et le respect de l'environnement.

Le procédé JACOBS utilise un « Fume Scrubber » pour laver les gaz (divers composés volatiles) provenant de la cuve d'attaque et de la section de filtration.

Le « Fume Scrubber » utilisé se présente sous une forme parallélépipédique constitué de plusieurs lits filtrants organisés verticalement en quatre lignes parallèles. Chaque ligne compte quatre cartouches qui sont arrosées par des pulvérisateurs.

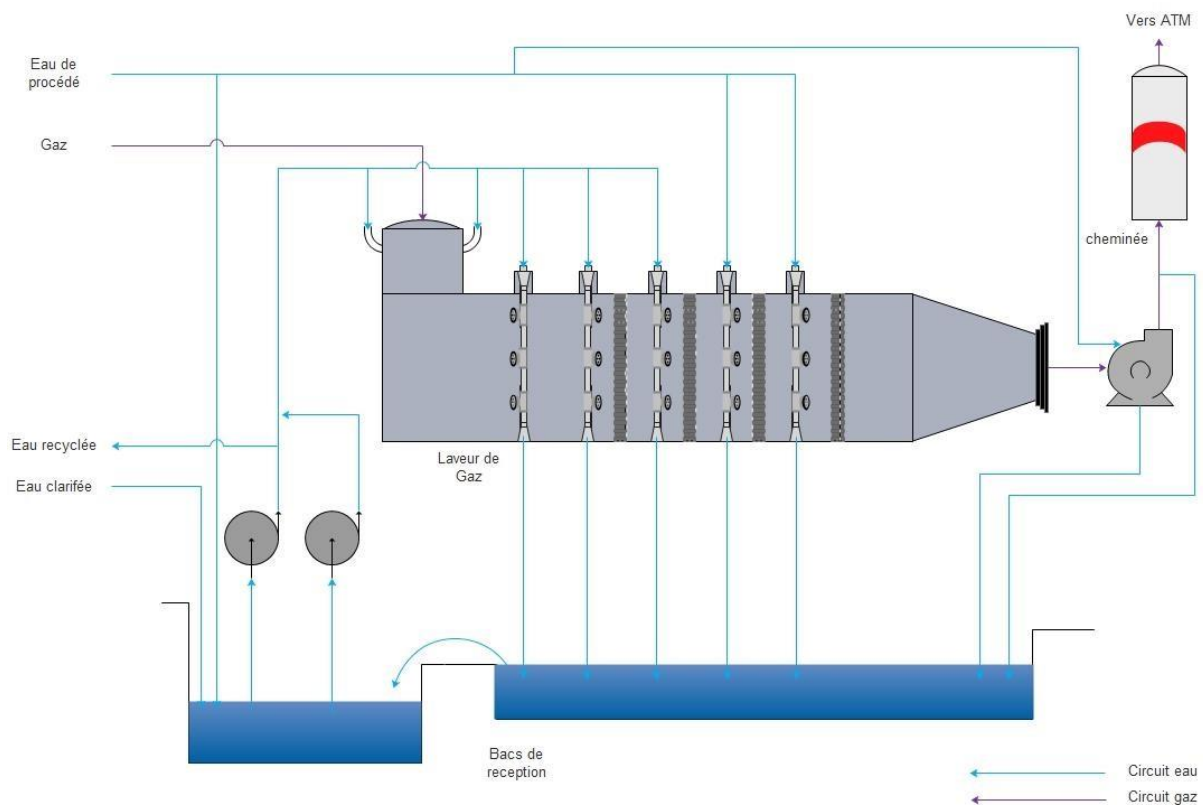


Figure 17 : Flowsheet de l'unité de lavage de gaz (Edraw)

## II.6. Stockage de l'acide dilué (28%)

L'acide dilué provenant de l'unité d'attaque/filtration est d'abord alimenté au désursaturateur, une cuve d'agitation, dans laquelle la température de l'acide diminue. Ce refroidissement réduit la solubilité de sel dissous contenus dans l'acide et favorise la formation des cristaux, produisant un acide désursaturé.

L'acide désursaturé est alimenté par débordement au décanteur pour y subir une sédimentation.

Les boues (chargés en impuretés mais aussi riche en acide) formées au fond de décanteur peuvent être recyclées au décanteur selon leur consistance.

L'acide en surverse du décanteur a suffisamment séjourné dans le décanteur pour que son contenu en solide soit inférieur à 1%. Cet acide dilué clarifié est alimenté au bac intermédiaire avant d'être acheminé aux échelons de concentration associés ou à l'atelier d'engrais.

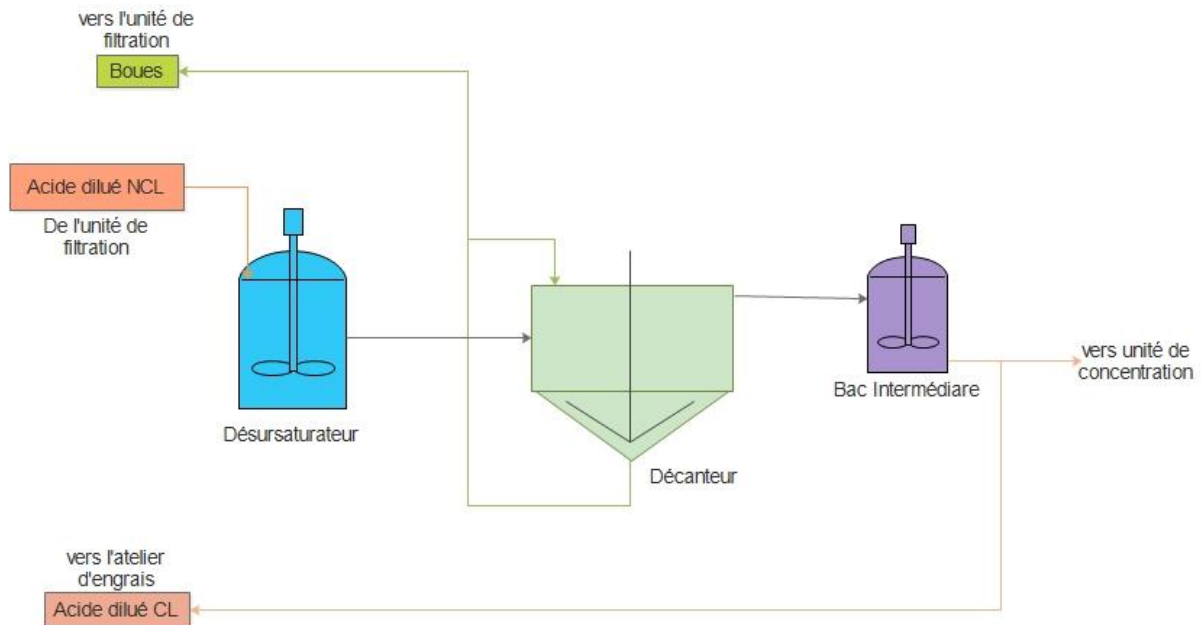
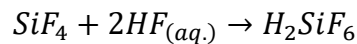
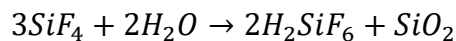


Figure 18 : Flowsheet de l'unité de stockage de l'acide dilué (28%)

## II.7. Concentration

Afin de passer d'une gamme de 28-32% à une gamme de 40-54%, il est nécessaire de concentrer l'acide par une technique usuelle d'évaporation (l'eau et autres corps volatiles) sous pression réduite. Au cours de cette concentration, les composés fluorés dégagés avec la vapeur d'eau (essentiellement  $\text{SiF}_4$  et  $\text{HF}$ ) peuvent être récupérés sous forme d' $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .



La concentration est faite dans une boucle de circulation qui comporte, entre autres, un bouilleur associé à un condenseur, une pompe de circulation à grand débit et un réchauffeur d'acide.

L'acide dilué clarifié provenant de l'unité de stockage de l'acide dilué est mélangé au flux d'acide de circulation en sortie du réchauffeur d'acide. Le flux d'acide, à 82 °C, est ensuite alimenté au bouilleur. L'évaporation de l'eau et autres composés volatils contenus dans l'acide dilué s'effectue en continu à une dépression de 60 torr (60 mmHg), maintenue par la pompe à vide et le condenseur. Les buées produites dans le bouilleur sont dirigées au condenseur.

De l'eau de mer est alimentée dans le condenseur afin de refroidir les buées et faire condenser les gaz condensables. L'eau de mer et les buées condensées sont évacuées vers la fosse de rejets via la garde hydraulique, qui assure le maintien du vide dans les équipements. Les incondensables, aspirés par la pompe à vide, sont relâchés à l'atmosphère.

Afin de réchauffer l'acide de circulation, le réchauffeur d'acide est alimenté en vapeur secondaire à basse pression (BP) provenant de l'unité de transformation de vapeur. Les condensats générés dans le réchauffeur sont retournés à l'unité de transformation de vapeur pour y produire à nouveau de la vapeur BP.



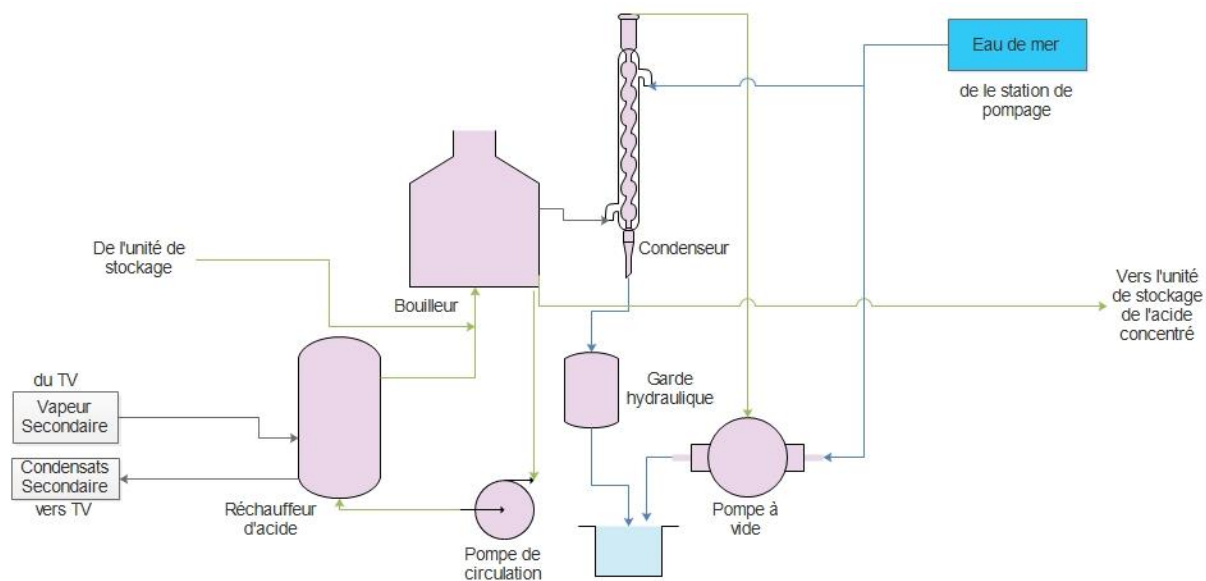


Figure 19 : L'unité de concentration

## II.8. Stockage de l'acide concentré (54%)

Le procédé de stockage de l'acide concentré est similaire au procédé de stockage de l'acide dilué. L'acide concentré non-clarifié provenant de bouilleur des échelons de concentration, est alimenté au désursaturateur. Le désursaturateur refroidit l'acide et favorise la formation de cristaux, produisant ainsi un acide désursaturé.

L'acide en surverse du décanteur a suffisamment séjourné dans le décanteur pour que son contenu en solide soit inférieur à 0.5%. Cet acide est alimenté à une colonne liquide avant d'être acheminé aux bacs de stockage, où l'acide est soit dirigé à l'atelier d'engrais ou destiné à l'exportation.

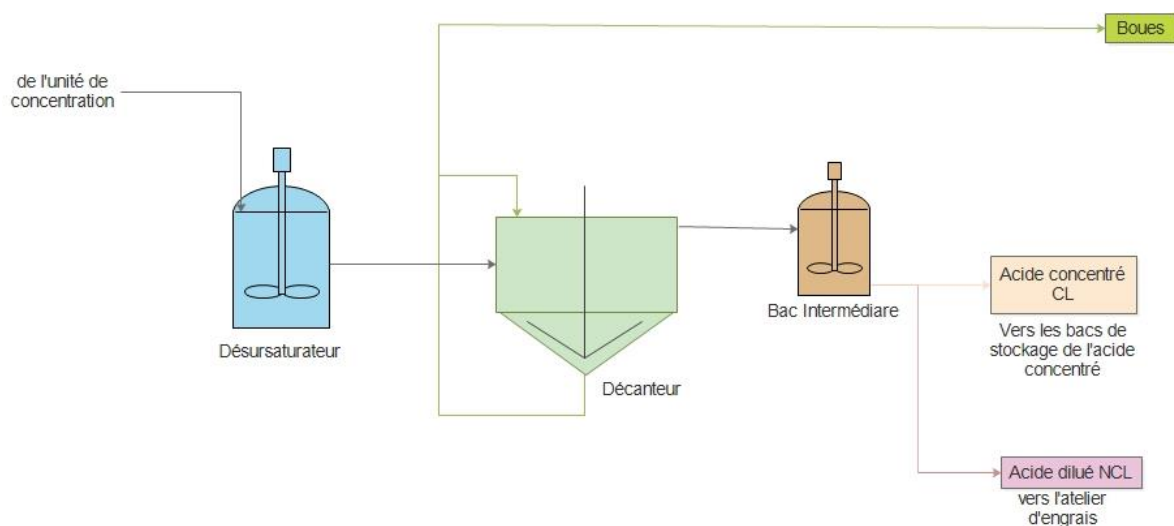


Figure 20 : L'unité de stockage de l'acide concentré (54%)

## **II.9. Décoloration et purification**

L'acide obtenu par voie humide est beaucoup moins pur que l'acide "thermique". Il peut contenir des impuretés organiques et surtout minérales avec présence d'éléments tels que le fer, le vanadium, le cuivre, le manganèse, l'aluminium, le plomb ou encore le chrome. On procède donc, si nécessaire, à des opérations de purification pouvant aller d'une simple décoloration-clarification à des opérations plus complexes de précipitation de certaines impuretés (tel l'arsenic sous forme de sulfure) ou d'extraction liquide-liquide en utilisant, par exemple, un solvant tel le tri(nbutyl)phosphate TBP qui extrait l'acide phosphorique sous forme moléculaire préférentiellement aux impuretés de type cationique, voire même anionique.

## **III. Paramètres de marche de la réaction (Attaque-Filtration)**

### **III.1. Température de réaction (78-80 °C)**

La gamme de température de 78-80 °C a été considérée ici, puisque comme mentionné précédemment, le sulfate de calcium cristallise sous la forme dihydrate dans cette gamme. La conversion globale du procédé, n'augmente que légèrement avec l'augmentation de la température. L'effet de la température sur la formation de sulfate de calcium dans le réacteur est plus prononcé, la vitesse de formation du sulfate de calcium commence à un niveau élevé, puis atteint une valeur constante lorsque la température augmente. Ceci est dû au fait qu'une couche de sulfate de calcium formée sur la surface externe des particules de phosphate entrave la vitesse de réaction.

### **III.2. Densité de la bouillie (1,525-1,560)**

La densité est contrôlée par pesée après tarage de la fiole et une bonne agitation d'un litre de bouillie au labo local, les échantillons sont pris du réacteur chaque heure.

Le réglage de la densité de la bouillie se fait par ajout ou réduction du débit d'acide produit (28%) recyclé par action d'une vanne. Pour une densité élevée on augmente le débit d'acide recycle, et pour une densité basse on procède à la correction par une action inverse.

### **III.3. Densité du filtrat bouillie (1,300-1,310)**

Le réglage de la densité du filtrat bouillie est réalisé par l'eau du procédé à introduire en plus ou en moins dans le réacteur respectivement en cas d'augmentation ou de diminution de la densité tout en agissant sur la fermeture ou l'ouverture des vannes de régulation.

Une densité élevée est réglée par un débit d'eau en plus vers le réacteur.

Une densité inférieure est réglée par une réduction d'eau vers le réacteur.

### **III.4. Teneur des sulfates libres (25-27 g/l du filtrat)**

Le contrôle de la teneur des sulfates libres ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans le filtrat bouillie se fait au laboratoire par titrage de 2cc par le chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) 0,2 N, l'indicateur utilisé est le sulfonaso III et l'acétone comme catalyseur, une fois le virage est atteint, on procède à la lecture de la tombée de la burette dans un tableau où elles sont reportées les valeurs correspondantes réalisées par des essais à l'avance pour rendre pratique et facile la lecture du résultat trouvé.

Suivant la valeur de  $\text{SO}_4^{2-}$  en g/l trouvée on procède à une correction soit en plus ou en moins par ajout ou réduction du débit d'acide sulfurique au débit nominal de marche par fermeture ou ouverture des vannes d'acide sulfurique:

- Valeur supérieure à la consigne: réduction de débit d'acide sulfurique à la valeur désirée.
- Valeur inférieure à la consigne: augmentation de débit d'acide sulfurique à la valeur désirée.

Le temps de correction doit être respecté pour éviter toute perturbation de marche par mauvaise correction.

**NB:** des confirmations sont nécessaires en dehors de la marche normale pour redresser la situation et revenir à une marche stable

### **III.5. Taux de solide (33-35%)**

Le taux de solide dans la bouillie est contrôlé par la mesure de la densité de la bouillie et celle du filtrat bouillie, les valeurs trouvées sont reportées sur des abaques qui donnent la valeur désirée ou par calcul.

**NB:** dans le cas où les deux densités varient dans le même sens, il est préférable de corriger avec l'eau ou bien avec l'eau et l'acide recyclé à la fois suivant les valeurs trouvées.

## **IV. Rendement global**

Le rendement de l'attaque dépend de plusieurs paramètres :

- Teneur de l'acide sulfurique dans la bouillie.
- Température du milieu réactionnel.
- Teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le réacteur.

Il dépend aussi des paramètres liés à l'installation

- L'agitation dans le réacteur.
- Le volume du réacteur (temps de séjour).

Le rendement de la filtration dépend des paramètres suivants:

- La qualité de cristallisation en milieu de la réaction (porosité).
- Epaisseur du gâteau (débit de bouillie).
- Répartition de la bouillie dans le filtre.
- La vitesse du filtre.
- Le vide dans le filtre.
- La viscosité de la bouillie, d'acide et de l'eau de lavage.
- La température de filtration.
- Le débit d'eau de lavage du gâteau du gypse.
- Lavage toiles filtrantes.
- Etat des toiles filtrantes.

Les pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la filtration peuvent être aussi la conséquence:

- De l'état des toiles: Encrassement-déchirures-etc...
- Un mauvais lavage toiles : Réglage de l'écran de lavage et Température basse d'eau de lavage toiles
- D'une teneur en  $P_2O_5$  élevée
- De la dégradation des paramètres de marche en particulier les sulfates libres et la température dans les réacteurs.

Le rendement de la filtration est de l'ordre 98%.

Le rendement globale de l'attaque – filtration est de l'ordre 95%.

## Chapitre III : Bilan de matière et d'énergie

### I. Flowsheet du processus

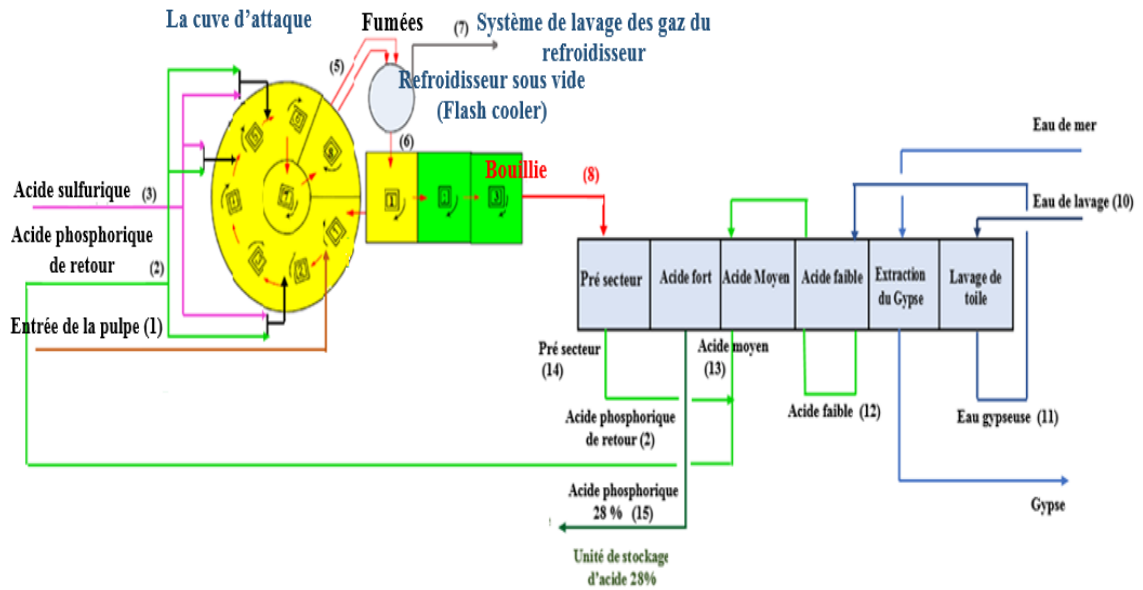


Figure 21: Schéma simplifié des unités de l'attaque et de la filtration

### II. Components

Composition du minerai de phosphate de Gantour

Composés	Teneur en %
H <sub>2</sub> O	6,626
CO <sub>2</sub>	7,117
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30,26
SiO <sub>2</sub>	3,343
CaO	50,935
SO <sub>3</sub>	1,843
F-	3,561
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,268
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,501
K <sub>2</sub> O	0,069
MgO	0,453
Na <sub>2</sub> O	0,762
Cd (ppm)	21,746

Tableau 5 : Composition du minerai de phosphate Gantour

### III. Bilan de matière de chaque unité

#### Unité d'épaississement

Pulpe de phosphate	
Débit	384 t/h
Température	36 °C
Concentration (taux de solide)	55 % massique
Densité	1.553
Epaaisseur	
Agitation	0.15 tr/min
Turbidité	200 NTU
Pression	1.46 bar
Floculant	
Débit	7.3 l/h
Eau brute	
Débit	14.9 t/h
Pulpe de phosphate épissé	
Débit	325 t/h
Température	36 °C
Taux de solide	65 %
Densité	1.778

Tableau 6 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité épaisseur

#### Unité d'attaque

Acide sulfurique	
Débit	199 t/h
Température	45 °C
Concentration	98.5 % massique
Acide phosphorique dilué	
Débit	610 t/h
Température	64 °C
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22 %
Taux de solide	1.3 %
Cuve d'attaque	
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.4 %
Taux de solide	33.9 %
Taux de SO <sub>4</sub> libre	26.2 g/l
Densité de la bouillie	1.451
Température	80.5 °C
Bouillie de cuve d'attaque vers flash cooler	
Débit	28079 t/h
Température	82 °C
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.3 %
Taux de solide	33.2 %
Flash Cooler	
Température	78.2 °C
Pression	250 mmHg

Bouillie de flash cooler vers cuve de maturation	
Débit	27999 t/h
Température	79 °C
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.5 %
Taux de solide	33.2 %
Cuve de maturation	
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.5 %
Taux de SO <sub>4</sub> libre	26.4 g/l
Taux de solide	34 %
Température	78 °C
Densité de filtrat	1.214
Bouillie vers les filtres	
Débit	1041 t/h
Température	79 °C
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.5 %
Taux de solide	33.2 %
Densité	1.449
Densité du gypse	2.320
Acide produit	
Densité	1.27
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25 %
Taux de solide	1 %
Taux d'impuretés	4 %

Tableau 7 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité d'attaque

### Unité de filtration

Bouillie alimenté vers le filtre	
Débit	520 t/h
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.2 % massique
Taux de solide	32 % massique
Acide dilué produit vers clarification	
Débit	121 t/h
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.9 %
Taux de solide	3 %
Température	66.1 °C
Densité	1.239
Acide du filtre turbide	
Débit	8 t/h
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.9 %
Taux de solide	3 %
Acide de retour vers réacteur	
Débit	305 t/h
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22.3 %
Taux de solide	1 %
Température	62.5 °C
Densité	1.161
Acide faible de quatrième secteur	
Débit	205 t/h

Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.3 %
Taux de solide	1 %
Acide faible de cinquième filtre	
Débit	180 t/h
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.7 %
Taux de solide	1 %
Gypse déchargé	
Débit	1245 t/h
Température	36 °C
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1 %
Taux de solide	13 %
Filtre	
Rotation	4 min/tr
Pression (sous vide)	210 – 240 torrs
Débit de bouillie par filtre	507 t/h ou 324 m <sup>3</sup> /h
Eau de lavage de la toile	
Débit	130.5 m <sup>3</sup> /h
Température	69.3 °C
Machine sous vide	
Pression	210 mmHg
Eau gypseuse	
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5 %
Densité	0.977
Taux de solide	0 %

Tableau 8 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité de filtration

### Unité d'assainissement

Eau alimenté	
Débit	112 m <sup>3</sup> /h
Eau de puisard	
Taux de solide	0.0 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3 %
Température	33.3 °C
Laveur de gaz	
Pression	1 bar
Gaz dégagé	
Fluor	4.3 mgF/Nm <sup>3</sup>
Température	37.3 °C

Tableau 9 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité d'assainissement

### Unité de stockage 28%

Acide du filtre	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28 %
Taux de solide	1 à 2 %
Température	74 °C
Désursaturateur	
Température	40 °C
Boue au fond de décanteur	



Débit	16 t/h ou 11 m <sup>3</sup> /h
Densité	1.44
Température	40 °C
Taux en solide	20 %
Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27 %

Tableau 10 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité de stockage 28 %

### Unité de concentration

Acide alimenté	
Débit	49 m <sup>3</sup> /h
Température	86 °C
Pression	1.4 bar
Bouilleur	
Température	84.2 °C
Pression	67 torr
Pompe de circulation	
Débit	11160 m <sup>3</sup> /h
Vapeur BP	
Pression	5 bar
Température	179 °C
BP produit	
Débit	39 t/h
Pression	2 bar
Température	152 °C

Tableau 11 : Récapitulative de bilan de matière de l'unité de concentration

## IV. Bilan énergétique

Loi de conservation de l'énergie

*Energie totale entrant*

= *Energie totale sortant avec les produits*

+ *Energie totale perdue aux alentours + Energie totale stocké*

**Energie potentielle:** ceci est dû à la position ou à la hauteur due au mouvement

**Energie interne:** c'est l'énergie associée aux molécules et dépend de la température

**Travail:** ceci est accompli quand une force passe à travers une distance. Le travail effectué sur un système est positif alors que le travail effectué par un système est négatif

**Energie cinétique:** c'est l'énergie due au mouvement

$$U_1 + P_1V_1 + \frac{U_1^2}{g} + Z_1g + Q = U_2 + P_2V_2 + \frac{U_2^2}{g} + Z_2g + W$$

Où, Q = Chaleur transférée à travers les limites du système

W = Travail effectué par le système

P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>: Pression entrant, Pression sortant

V<sub>1</sub>V<sub>2</sub>: Volume entrant, Volume sortant

$U_1U_2$ : Vitesse entrant, Vitesse sortant

$Z_1Z_2$ : Hauteur entrant, Hauteur sortant

G: Accélération de la pesanteur (9.8 m/s<sup>2</sup>)

Dans les processus chimiques, le facteur d'énergie cinétique ( $U^2/g$ ) et le facteur d'énergie potentiel ( $Zg$ ) sont faibles et négligeables et la relation entre  $U$  et  $P_v$  est corrélée en termes d'enthalpie ( $H$ ).

$$H = U + PV$$

$$H_2 - H_1 = Q + w$$

En outre, le terme de travail peut être négligeable dans de nombreux systèmes de génie chimique.

Par conséquent,

$$H_2 - H_1 = Q$$

$$Q = \sum_i n_i^0 \int_{T_{in}}^{T_{ref}} C_{p_i} dT + \sum \Delta H_r(T_{ref}) + \sum_i n_i \int_{ref}^{T_{out}} C_{p_i} dT$$

#### Hypothèses de bilan énergétique

- Le processus est à l'état stable
- Aucune chaleur n'est perdue du récipient et du tuyau, c'est-à-dire qu'il y a un bon retard
- L'effet de la pression sur l'enthalpie est ignoré
- Les changements d'énergie potentielle et cinétique sont négligeables

#### **Propriétés thermodynamiques du système de production d'acide phosphorique**

Composés	$\Delta H_f$ (kJ/mol)	Capacité thermique (J/mol K)
CaO	-635.09	42.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1506.25	60.25
SiO <sub>2</sub>	-909.48	44.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1675.7	82.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-824.25	103.7
CO <sub>2</sub>	-413.80	37.12
SO <sub>3</sub>	-441.04	50.63
H <sub>2</sub> O	-285.83	75.38
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-814	131.32
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-4120.82	277.8
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	-2022.63	195.9
CaF <sub>2</sub>	-1214.6	68.63
O <sub>2</sub>	0	29.38
HF	-271.12	29.14
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-1271.66	150.3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-3440.9	259.58

Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-2582.53	264.74
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-699.65	27.98
Ca(OH) <sub>2</sub>	-986.17	87.5
CaCO <sub>3</sub>	-1206.92	85.85
CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	-2403.6	-
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-2645.82	-
SiF <sub>4</sub>	-1615	73.59
K <sub>2</sub> O	-363.17	83.62
Na <sub>2</sub> O	-417.98	69.12
MgO	-601.2	35.08
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1437.71	138.57
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1387.08	129.22
MgSO <sub>4</sub>	-1284.9	96.36
CaSO <sub>4</sub>	-1434.1	101.2

Tableau 12 : L'enthalpie standard de formation et la capacité calorifique des différents constituants des réactions [13][20][21][23][24][25]

### Enthalpie d'une réaction

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Variation de l'enthalpie d'une réaction :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \Delta_r C_p(T - T_0)$$

Réactions	$\Delta_r H^\circ(T_0)$ [kJ/mol]	$\Delta_r C_p$ [J/molK]	$\Delta_r H^\circ(T)$
1	-938.25	-386.04	-22170.45
2	-575.11	-	-
3	-129.68	-59.53	-3403.83
4	76.69	-	-
5	784.46	-	-
6	-16.87	-56.06	-3100.17
7	-179.34	9.33	333.81
8	-172.42	-6.78	-545.32
9	-155.08	5.34	138.62
10	-440.48	4.16	-211.68
11	-545.92	-0.99	-600.37
12	-87.13	5.31	204.92

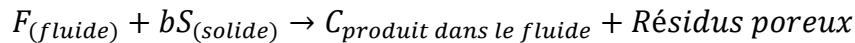
Tableau 13 : L'enthalpie des réactions (de 1 à 12)

## Chapitre IV : Modèles de dissolution et de cristallisation

### I. Modèle cinétique de processus de dissolution

#### I.1. Modèle à noyau rétractable « Shrinking Core Model » (SCM)

Pour décrire la dissolution des phosphates par l'acide sulfurique, on peut utiliser le modèle à noyau rétractable (SCM). Dans le développement du SCM, la réaction générale ci-dessous est utilisée.<sup>[9][10][14][15][16]</sup>



Dans cette réaction, le réactif solide est considéré comme non poreux et initialement entouré d'un film de fluide à travers lequel un transfert de masse se produit entre la particule solide et la masse du fluide. Au fur et à mesure que la réaction se déroule, une couche de cendre/inerte se forme autour du noyau n'ayant pas réagi. Ainsi, à tout moment, il y a un noyau de matière n'ayant pas réagi qui rétrécit en taille pendant la réaction. Sur la base de ce modèle, l'étape de détermination d'avancement, l'étape la plus lente, qui contrôle le système peut être principalement l'une des suivantes, Levenspiel, (1999):

- Contrôle de la diffusion du film, où F et/ou C diffusent à travers le film liquide stagnant entourant la particule solide,
- Réaction chimique de surface, où la réaction chimique se produit à la surface du noyau qui n'ayant pas réagi à l'interface forte entre le solide et le produit de réaction, et
- Processus de diffusion interne, où le fluide F et/ou C diffusent à travers la couche de cendre poreuse du résidu solide.

En supposant que les particules de phosphate sont sphériques, une analyse mathématique détaillée est donnée par Levenspiel, (1999). Dans ce souci, lorsque la réaction est contrôlée par réaction chimique à la surface des particules, la relation suivante est valable;

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_R t$$

$$\text{Où ; } \alpha = \frac{\text{quantité de } P_2O_5 \text{ dans l'échantillon}}{\text{quantité totale de } P_2O_5 \text{ dans l'échantillon original}}$$

$$k_R = bk_S C (\rho R_p)^{-1}$$

$k_R$ : paramètre cinétique pour le contrôle chimique ( $ms^{-1}$ );  $b$ : coefficient stoechiométrique

$k_S$ : constante de vitesse du premier ordre ( $ms^{-1}$ );

$C$ : concentration de F dans la masse du fluide ( $molm^{-3}$ );

$\rho$ : densité molaire de S ( $molm^{-3}$ );  $R_p$ : rayon de particule solide (m);

$t$ : temps (s) et  $\alpha$ : fraction de S a réagi (avancement)

Lorsque la réaction est contrôlée par diffusion interne à travers la couche de cendres/produit de résidu solide, la réaction obéit à la relation suivante;

$$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = k_d t$$

$$\text{Où: } k_d = 6bD_{ef}C(\rho R_p^2)^{-1}$$

$k_d$ : paramètre cinétique pour le contrôle de la diffusion du produit

$D_{ef}$ : coefficient de diffusion effectif de F à travers la couche de produit ( $m^2s^{-1}$ )

Pour vérifier expérimentalement l'équation (réaction chimique à la surface), un graphique de la relation entre  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  obtenue pour les différents paramètres étudiés et le temps t doit donner une droite passant par l'origine. Une vérification similaire de l'équation (diffusion interne) peut être obtenue si un graphique de la relation entre  $1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$  en fonction du temps donne une droite passant par l'origine.

Pour vérifier cette proposition, l'énergie d'activation,  $E_a$ , peut être déterminée en utilisant l'équation d'Arrhenius suivante:

$$k = A \exp^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Où;  $k$ : constante de vitesse globale ( $ms^{-1}$ );  $A$ : facteur de fréquence ( $s^{-1}$ );

$E_a$ : énergie d'activation ( $Jmol^{-1}$ );  $R$ : constante de gaz parfait ( $8.314 JK^{-1}mol^{-1}$ )

et  $T$ : température (kelvin)

### **Modélisation de la dissolution :**

Le modèle à diffusion contrôlée par couche de cendres peut être utilisé pour décrire la dissolution de la roche phosphatée par l'acide sulfurique selon l'équation précédente. Cependant, son applicabilité est limitée par les valeurs spécifiques utilisées pour différents paramètres de réaction de la température, de la taille des particules, de la concentration en acide et du rapport liquide/solide.

Selon le modèle contrôlé par diffusion de couche de cendre, la valeur de  $k_d$  dépend de divers paramètres de réaction. La relation entre différents paramètres de réaction et la constante de vitesse de réaction  $k_d$  peut être écrite comme suit:

$$k_d = k_0 C^a (L/S)^b D^c e^{-E_a/RT}$$

$$\text{Or, } 1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = k_0 C^a (L/S)^b R_p^c e^{-E_a/RT} t$$

Où;  $k_0$ : constante de vitesse de réaction de la concentration d'acide;

$L/S$ : rapport liquide/solide;  $T$ : température de la réaction;

$E_a$ : énergie d'activation et  $R_p, k_0, a, b, c$  sont des constantes

La vitesse d'agitation a été omise car il a été constaté que le changement de la vitesse d'agitation a un effet négligeable sur la dissolution de la roche phosphatée par l'acide sulfurique. L'effet de la taille des particules, de la concentration en acide et du rapport liquide/solide sur la

constante de vitesse de réaction  $k$  peut être estimé en traçant les relations entre  $\log k$  et  $\log R_0$ ,  $\log C$  et  $\log (L/S)$ , lesquels donnent les valeurs des constantes  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement.

## II. Cristallisation Batch

Un processus de cristallisation batch impliquant la nucléation, la croissance, la rupture et l'agglomération simultanées, est donné comme: <sup>[6][7][8][11][12][17][18]</sup>

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} + G \frac{\partial n(L)}{\partial L} = \frac{\partial n(L)}{\partial t_{break}} + \frac{\partial n(L)}{\partial t_{agg}} + B_{nucleation}$$

$G$ : *taux de croissance de cristaux indépendante de la taille*

$B_{nucleation}$ : *taux de nucléation des cristaux*

### II.1. Nucléation:

Le premier événement qui se produit pendant la cristallisation est la nucléation, et il indique la formation de minuscules particules solides (noyaux) à partir de la solution. La sursaturation est la force motrice de la nucléation. Il existe deux types de nucléation:

**Nucléation primaire:** C'est la forme "classique" de nucléation qui se produit principalement à un niveau élevé de sursaturation. Ce mode de nucléation est subdivisé en nucléation homogène et hétérogène.

- **Nucléation homogène:** Le processus de nucléation homogène se produit en solution pure sans l'aide de particules étrangères ou de surfaces externes.
- **Nucléation hétérogène:** La nucléation hétérogène est induite par des particules étrangères ou des surfaces externes présentes dans les solutions sursaturées.

Le taux de nucléation primaire est donné à titre :

$$B_{pri.} = k_1 \Delta C^{a_1}$$

**Nucléation secondaire:** La nucléation secondaire décrit la nucléation qui se produit à l'aide de cristaux de solutés préexistants. Il peut se produire à un faible niveau de sursaturation et par conséquent, il est le processus dominant dans les cristallisations les plus industrielles. La nucléation secondaire dépend souvent de la densité de suspension (la densité de magma). La nucléation secondaire est donnée par :

$$B_{sec.} = k_2 \Delta C^{a_2} M_t$$

La densité de magma est donnée par :

$$M_t = \rho_c k_v \int_0^\infty L^3 n(L, t) dL$$

Le taux de nucléation efficace est donné par la somme de la nucléation primaire et du taux de nucléation secondaire. Ainsi, le taux de nucléation total est donné

$$B_{nucléation} = B_{pri.} + B_{sec.}$$

$k_{n_1}$ : *constante de nucléation primaire;  $a_1$ : ordre de nucléation primaire*

$\Delta C$ : sursaturation;  $M_t$ : densité de la suspension;  $\rho_c$ : densité du soluté

$k_v$ : facteur de forme et volume des cristaux et  $L$ : taille du cristal

## II.2. Croissance:

Pendant la cristallisation, en raison de l'addition de soluté sur les cristaux existants, la taille des cristaux augmente. Cette augmentation de taille est appelée croissance cristalline. La croissance cristalline est une fonction de la sursaturation et est un processus contrôlé par transfert de masse. Le taux de croissance peut être une fonction de la taille des cristaux ou peut être une fonction indépendante de la taille. Ici, pour la facilité de résoudre de PBE (Population Balance Equation), nous avons utilisé la forme indépendante de la taille du taux de croissance, qui est exprimée en :

$$G = k_g \Delta C^g$$

$$k_g = A \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right)$$

$$G = A \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right) \Delta C^g$$

$G$ : taux de croissance des cristaux

$k_g$ : constante de taux de croissance et  $g$ : ordre de taux de croissance

## II.3. Rupture :

Au cours de la cristallisation, la rupture des cristaux peut se produire pour diverses raisons: turbulence intense, collision de cristaux entre eux (collision intra-particulaire), collision de cristaux avec la paroi du récipient ou collision de cristaux avec une turbine, etc. Cela peut conduire à la formation de deux ou plusieurs petits cristaux.

Mathématiquement, le processus de rupture peut être expliqué par le PBE en utilisant deux termes:

- **Terme de naissance:** création de cristal de taille  $L^3$  à cause de la rupture de cristaux de toutes tailles possibles supérieure à  $L^3$ .
- **Terme de la mort:** disparition des cristaux après la rupture des cristaux de taille  $L^3$ .

$$\frac{\partial n(L_i)}{\partial t_{break}} = \int_{L_i}^{\infty} b(L_i^3, L_j^3) \times S(L_j^3) \times n(L_j) d(L_j^3) - S(L_i^3) \times n(L_i)$$

$$b(L_i^3, L_j^3): \text{fonction de distribution de rupture} = 2/L_j^3$$

$$S(L_i^3): \text{taux de rupture spécifique} = a_{break}(L^3)^m$$

$a_{break}$ : constante de taux de rupture;  $m$ : exposant de taux de rupture

## II.4. Agglomération :

Pendant la cristallisation, les cristaux peuvent entrer en collision les uns avec les autres en raison de la turbulence. Simultanément, la croissance des cristaux a également lieu. Si la micro-

turbulence est insuffisante pour détacher rapidement le cristal aggloméré et que ces cristaux se développent au point de contact, l'agglomérat se comportera comme un monocristal. Ainsi, les cristaux agglomérés ne se sépareront pas parce que le soluté cristallisé au point de contact fournira une résistance suffisante à l'agglomérat.

En PBE, l'agglomération ajoute un terme de naissance et un terme de mort.

- **Naissance:** représente le taux de formation de la taille de cristal  $L_i^3$  lorsque deux cristaux de taille  $L_j^3$  et  $L_{i-j}^3$  s'agglomèrent.
- **Mort:** représente le taux de perte du nombre de cristaux de taille  $L_i^3$  où un cristal de taille  $L_i^3$  s'agglomère avec des cristaux d'autres tailles. Ces deux termes sont donnés comme:

$$\frac{\partial n(L_i)}{\partial t_{agg}} = \frac{1}{2} \int_0^{L_i} k(L_{i-j}^3, L_j^3) \times n(L_{i-j}) \times n(L_j) \times d(L_j^3) - n(L_i) \int_0^{\infty} k(L_i^3, L_j^3) \times n(L_j) \times d(L_j^3)$$

$k(L_{i-j}^3, L_j^3) = k_0$ : noyau d'agglomération pour l'agglomération de 2 cristaux de tailles  $L_i^3$  and  $L_j^3$  (taille indépendante)

$k_0$ : constante du noyau d'agglomération

Pendant la cristallisation, les processus de transfert de masse qui se produisent sont la nucléation et la croissance. L'agglomération et la rupture sont des processus de conservation de masse, et par conséquent, leur présence ou leur absence n'affectera pas la masse qui s'est cristallisée. Ainsi, le profil de concentration pendant la cristallisation peut être considéré comme non affecté par la rupture et l'agglomération et les seuls phénomènes affectant le profil de concentration sont la nucléation et la croissance.

L'exemple suivant crée avec Matlab, nous montrons la différence entre la cristallisation en prenant en compte la nucléation, la croissance, la rupture et l'agglomération (processus de transfert et de conservation de masse), et la cristallisation juste avec la nucléation (secondaire) et la croissance (transfert de masse).



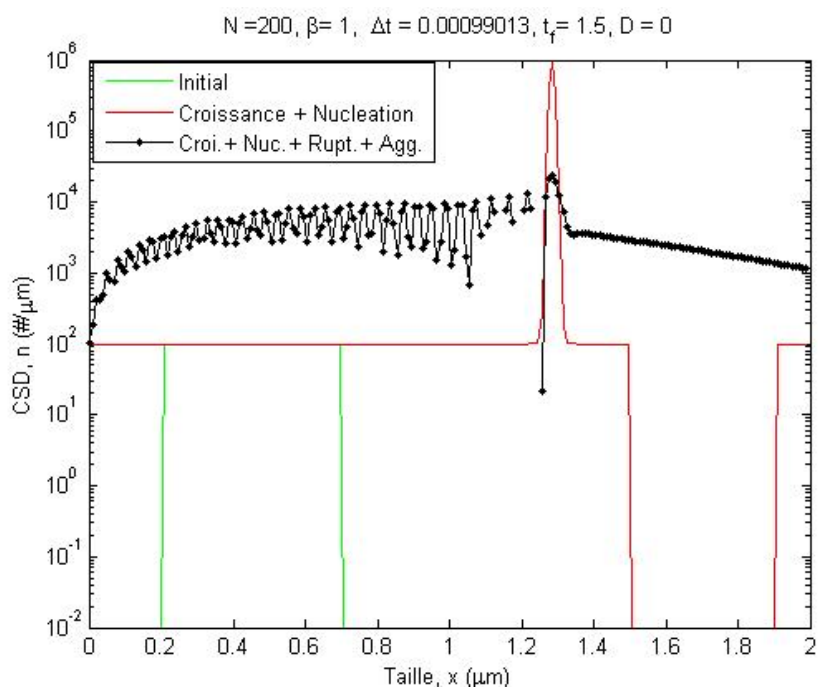


Figure 22 : Comparaison entre la cristallisation de transfert et de conservation de masse et la cristallisation de transfert de masse.

Par conséquent, le profil de concentration ou la sursaturation peuvent être optimisés pour estimer les paramètres cinétiques de nucléation et de croissance.

Le modèle thermodynamique « Mixed-Solvent-Electrolyte » peut être utilisé pour estimer les paramètres de croissance et de nucléation, dans lesquels le PBE sera dans ce cas résolu par la méthode de caractérisation (MOC) ou la méthode de Lattice Boltzmann (LBM).

### III. Modèle de Cristallisation

Le processus de cristallisation est modélisé en utilisant le modèle thermodynamique « Mixed Solvent Electrolyte (MSE) et le modèle de bilan de la population PBM (Population Balance Model) qui nous donne les PBEs (Population Balance Equations). [29][31][32][33][34][36][37][41][42]

## IV. Modèle Thermodynamique “Mixed-Solvent-Electrolyte” (MSE)

### IV.1. Solubilité

Un modèle basé sur la spéciation est nécessaire pour prendre en compte l'équilibre chimique de toutes les espèces, y compris ioniques, les complexes métaux-ligand et les espèces non dissociées.

Le modèle MSE (Mixed-Solvent-Electrolyte) et le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) peut expliquer la non-idéalité de la solution pour toute la gamme de concentration d'un solvant pur à un sel fondu [paquet logiciel d'OLI].

Le calcul de l'état standard dans le modèle MSE repose sur le cadre du modèle Helgeson-Kirkhaun-Flowers (HKF).

Dans ce cadre, l'énergie de Gibbs à l'état standard ( $G^\circ$ ) et toutes les autres propriétés molaires partielles sont modélisées sur la base de sept paramètres HKF ( $\omega, c_1, c_2, a_1, a_2, a_3$  and  $a_4$ ) comme dans:

$$G^\circ = f(T, P, \omega, c_1, c_2, a_1, a_2, a_3, a_4)$$

Lorsque l'énergie de Gibbs à l'état standard est connue pour toutes les espèces participantes dans n'importe quelle réaction d'équilibre, la constante d'équilibre ( $K_{eq}$ ) peut être déterminée à tout T et P donné:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right); \Delta G^\circ = \sum_i v_i G_i^\circ$$

Où R: constante de gaz; et  $v_i$ : coefficient stœchiométrique pour les espèces i

L'excès d'énergie de Gibbs, qui décrit les solutions non-idéales, est modélisé sur la base d'un cadre combiné de Debye-Huckel, Bromley, Pitzer, Zemaitis et d'autres contributeurs. Typiquement, la non-idéalité d'une solution d'électrolyte provient de diverses forces comprenant les forces de dispersion électrostatique, chimique et physique. Alors que la force électrostatique est généralement valable dans les solutions diluées, les deux dernières forces dominant dans les solutions concentrées.

Afin de prendre en compte toutes ces contributions, l'énergie de Gibbs en excès dans le modèle MSE est calculée à partir de:

$$G^{ex} = G_{IR}^{ex} + G_{II}^{ex} + G_{SR}^{ex}$$

$G_{IR}^{ex}$ : interaction électrostatique à longue distance (formule de Pitzer – Debye – Huckel "symétriquement normalisée")

$G_{II}^{ex}$ : interaction ionique spécifique (ion – ion et ion – molécule)

$G_{SR}^{ex}$ : interactions intermoléculaires (courte distance "équation UNIQUAC")

La contribution spécifique à l'interaction ionique est calculée à partir d'une dépendance force ionique, expression de type second coefficient viral symétrique:

$$G_{II}^{ex} = -RT \sum_i n_i \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(I_x)$$

$n$ : nombre de moles de espèces i;  $x_i$ : fraction molaire de espèces i;

$B_{ij}$ : paramètre d'interaction binaire entre les espèces i et j

$$B_{ij}(I_x) = B_{ji}(I_x) \text{ et } B_{ii} = B_{jj} = 0$$

Et la dépendance de la force ionique de  $B_{ij}$  donnée par :

$$B_{ij}(I_x) = b_{ij} + c_{ij} \exp(-\sqrt{I_x + 0.01})$$

Où  $b_{ij}$  et  $c_{ij}$  sont des paramètres ajustés.

En général, les paramètres sont des fonctions de la température avec la forme:

$$b_{ij}(T) = b_{0,ij} + b_{1,ij}T + \frac{b_{2,ij}}{T} + \frac{b_{3,ij}}{T^2} + b_{4,ij}\ln T$$

$$c_{ij}(T) = c_{0,ij} + c_{1,ij}T + \frac{c_{2,ij}}{T} + \frac{c_{3,ij}}{T^2} + c_{4,ij}\ln T$$

#### IV.2. Sursaturation ( $\sigma$ )

Différence du potentiel chimique entre un état de sursaturation et un état d'équilibre solide-liquide.

$$\sigma = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}}$$

L'expression générale du potentiel chimique des espèces en phase liquide est:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$\mu_i^0$ : potentiel chimique standard des espèces  $i$

$a_i$ : activité des espèces  $i = C_i \gamma_i$

avec  $C_i$ : concentration et  $\gamma_i$ : coefficient d'activité

Force motrice théorique de la cristallisation en phase liquide:

$$\frac{\mu - \mu_{eq}}{RT} = \ln \left( \frac{\prod_{i=1} a_i^{v_i}}{\prod_{i=1} a_{i,eq}^{v_i}} \right) = \ln \left( \frac{\prod_{i=1} a_i^{v_i}}{K_{sp}} \right)$$

$$\mu: \sum v_i \mu_i$$

$K_{sp}$ : produit de solubilité (produit de l'activité des espèces à l'équilibre  $S - L$ )

La sursaturation relative (affinité de croissance) :

$$\sigma = \ln S = \ln \left( \frac{\prod_{i=1} a_i^{v_i}}{K_{sp}} \right)$$

$S$  = rapport de sursaturation (rapport entre le produit de l'activité et le produit de solubilité)

$$\text{Taux de sursaturation de gypse (S)} = \frac{a_{SO_4^{2-}} \times a_{Ca^{2+}} \times a_{H_2O}^2}{K_{sp, \text{gypsum}}}$$

$$\text{Sursaturation Relative } (\sigma) = \ln S$$

Sursaturation: prédit les coefficients d'activité ainsi que la concentration en ions libres (modèle MSE)

#### IV.3. Cinétique de nucléation et de croissance des cristaux

La croissance cristalline (G) et la nucléation secondaire (B) sont typiquement modélisées par des fonctions semi-empiriques de sursaturation et de température comme dans:

$$G = k_g \sigma^g = k'_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right) \sigma^g$$

$$B = k_b \sigma^b \mu_3 \delta(L) = k'_b \exp\left(\frac{-E_b}{RT}\right) \sigma^b \mu_3 \delta(L) = B_0 \delta(L)$$

$k_g$  et  $k_b$ : constante de réaction dépendant de la température qui suit la forme d'Arrhenius

$E_g$  et  $E_b$ : énergies d'activation

$\mu_3$ : moment du troisième ordre (volume total de cristaux par unité de volume de réaction)

$\delta(L)$ : fonction delta de Dirac (les nouveaux cristaux nées ont des tailles insignifiantes)

Le taux de croissance peut être extrait de la CSD (Crystal Size Distribution) à l'état d'équilibre.

Le taux de nucléation secondaire peut être calculé à partir du bilan massique global.

### V. Modèle de bilan de la population « Population Balance Model » (PBM)

PBM est l'équation de conservation pour le nombre de particules. Le cadre mathématique permet la modélisation de la nucléation, de la croissance, de la rupture et de l'agglomération des particules.

*Hypothèses pour le PBE :*

- Les flux d'entrée ne contiennent pas de particules
- Les réactifs sont bien mélangés dans le cristalliseur
- Le volume des réactifs reste constant
- La croissance est indépendante de la taille
- La nucléation et la croissance sont des phénomènes cinétiques dominants

Parce que la croissance et le taux de nucléation secondaire dépendent de sursaturation, qui est en corrélation directe avec la concentration des réactifs, le PBE doit être résolu avec son bilan de masse couplé :

$$\frac{dC_i}{dt} = v_i \rho k_v 3G \int_0^\infty f L^2 dL + \frac{C_{in,i} - C_i}{\tau}$$

$C_i$ : concentration des espèces  $i$  dans la cristalliseur et dans le courant de sortie;

$v_i$ : coefficient stoechiométrique de la réaction;  $C_{in}$ : concentration d'entrée /alimentation;

$\rho$ : densité de solide cristalline et  $k_v$ : facteur de forme et volume des cristaux

La solution analytique de l'état d'équilibre pour le processus continu est:

$$f_{ss}(L) = \frac{B_0}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right); C_{in} - C = M_t$$

$$M_t = \rho k_v \mu_3 = 6\rho k_v \frac{B_0}{G} (G\tau)^4$$

Ces équations sont utilisées pour estimer la cinétique.

## VI. Solution Numérique : Méthode de Lattice Boltzmann (LBM)

La méthode LBM est introduite pour la simulation précise de processus de cristallisation modélisés en utilisant des équations de bilan de population (PBE) avec des phénomènes de croissance et de nucléation. LBM est un outil efficace pour la simulation de processus de cristallisation modélisés en utilisant des PBE.

Avec cette méthode, on a simulé le processus de cristallisation (1D, 2D et 3D) dans Matlab en utilisant les paramètres cinétiques de la nucléation et de la croissance trouvés dans la littérature et le profil de température et de concentration de dihydrogénophosphate de potassium pour montrer comme exemple, comment la distribution des cristaux se fait. <sup>[38][39][40]</sup>

### VI.1. Cristallisation batch (1D) avec nucléation et croissance dépendante de la taille

Pour un procédé de cristallisation batch, le bilan massique de la solution est couplé avec le PBE pour prendre en compte l'épuisement de la matière de la solution en raison de la croissance cristalline et de la nucléation.

L'équation qui régit le système est écrite comme suit:

$$\partial_t n(L, t) + \partial_t [G(L, C(t), T(t))n(L, t)] = B_0(C(t), T(t))\delta(0)$$

Où  $C$  est la concentration de la solution

Le mécanisme dominant pour la naissance des cristaux dans ce cristalliseur batchensemencé est la nucléation secondaire donnée comme (Randolph et Larson, 1988).

$$B_0(C, T) = k_b V \left( \frac{C - C_{sat}(T)}{C_{sat}(T)} \right)^b$$

Où  $b$  et  $k_b$ : paramètre cinétique;

$C_{sat}$ : concentration de solution saturée

$$V: \text{volume total des cristaux dans le système} = \int_0^{\infty} L^3 n(L, t) dL$$

Le taux de croissance est donné par la loi de puissance avec dépendance linéaire de la taille

$$G(L, C, T) = k_g \left( \frac{C - C_{sat}(T)}{C_{sat}(T)} \right)^g (1 + 0.1L)$$

Nous supposons ici que les noyaux se forment à une taille négligeable et que la consommation de matière due à la nucléation est négligeable. Ensuite, le bilan massique pour la phase liquide est donné

$$\frac{dC}{dt} = -3\rho_c \int_0^{\infty} Gn(L, t)L^2 dL \text{ avec } \rho_c: \text{densité du cristal}$$

La concentration de la solution saturée est :

$$C_{sat}(g/g \text{ de l'eau}) = aT^2 + bT + c$$

Le profil de température suivant est utilisé:

$$T(^{\circ}C) = f(t) \text{ par exemple } T = 32 - 4(1 - e^{-t/18600})$$

La distribution initiale du cristal est donnée comme:

$$n(L, 0) = \{AL^2 + BL + C \text{ si } s_1\mu m \leq L \leq s_2\mu m\}$$

L'application de LBM nécessite une transformation de coordonnées appropriée.

$$h(z, t) = n(L, t) \frac{dL}{dz}$$

Où  $h(z, t)$  est la densité de nombre dans le système de coordonnées transformé.

On remarque que:

$$\frac{dL}{dz} = 1 + 0.1L$$

En choisissant la constante d'intégration pour être zéro

$$z = 10 \ln(1 + 0.1L)$$

En termes de variable transformée  $z$ ,

$$\partial_t h(z, t) + \partial_t [G(z, C(t), T(t))h(z, t)] = B_0(C(t), T(t))\delta(0)$$

Quand  $dL/dz(0) = 1$ . La distribution initiale devient:

$$h(z, 0) = n(L, 0) \exp(0.1z)$$

Le volume est calculé comme suit:

$$V(t) = 1000 \int_0^{\infty} (\exp(0.1z) - 1)^3 h(z, t) dz$$

Le taux de changement de la concentration de la solution devient

$$\frac{dC}{dt} = -300\rho_c G(t) \int_0^{\infty} \exp(0.1z) h(z, t) (\exp(0.1z) - 1)^2 dz$$

Un exemple de la résolution des PBEs avec Matlab pour une cristallisation unidimensionnelle est donné ci-dessous : le graphique représente la distribution des tailles de cristaux « nombres des cristaux » (CSD) en fonction de tailles des cristaux avec la courbe en rouge représentant la cristallisation en point initial et la bleue en point final.

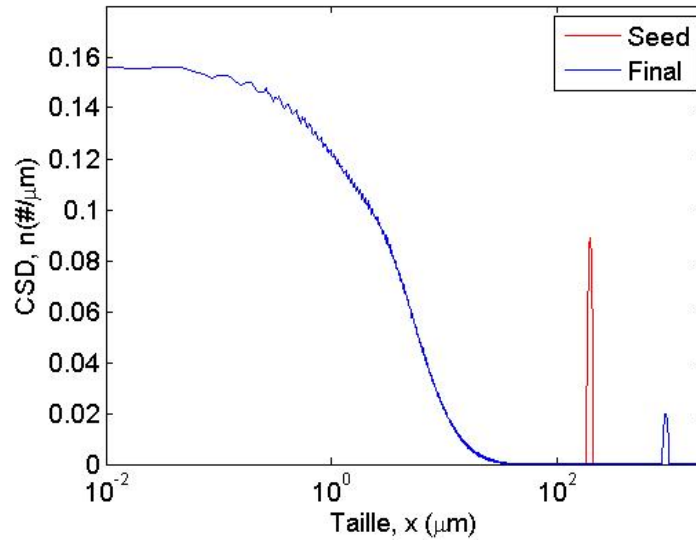


Figure 23 : simulation de la cristallisation unidimensionnelle (CSD en fonction de la taille des cristaux) avec les paramètres cinétiques donnés à l'annexe.

## VI.2. Cristallisation batch 2D

Avec CSD initial donné comme

$$n(x_1, x_2, 0) = A(x_1^2 + x_2^2) + B(x_1 + x_2) + C$$

$$\text{si } s_1 \mu\text{m} \leq x_1, x_2 \leq s_2 \mu\text{m}$$

Le taux de croissance dans la dimension  $i^{\text{th}}$  et le taux de nucléation sont donnés comme suit:

$$G_i(x_i, t) = 0.1k_{g_i}\sigma^{g_i}(t)(1 + 0.6x_i), i = 1,2$$

$$B_0(t) = k_{b_i}V(t)\sigma^{b_i}$$

$$\text{Où } \sigma: \text{ sursturation relative définée comme } \left( \frac{C}{C_{\text{sat}}} - 1 \right)$$

$g_i$  et  $b_i$ : exposant de croissance et de nucléation

$$V: \text{ volume total des cristaux} = \int_0^\infty \int_0^\infty \left( \frac{1}{3}x_i^3 + (x_2 - x_1)x_i^2 \right) n(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2$$

L'équation de bilan de matière est :

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\rho_c \int_0^\infty \int_0^\infty (2G_1(x_1x_2 - x_1^2) + G_2x_1^2) n(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2$$

L'expression de  $C_{\text{sat}}(T)$  et le profil de température sont donnés comme suit:

$$C_{\text{sat}}(T) = aT^2 + bT + c$$

$$T(t)(^\circ\text{C}) = f(t) \text{ par exemple } T = 32 - 4 \left( 1 - e^{-t/310} \right)$$

Pour améliorer le temps de calcul, les transformations suivantes sont introduites

$$\frac{dx_i}{dz_i} = 1 + 0.6x_i \leftrightarrow x_i = 1.667(\exp(0.6z_i) - 1)$$

En termes de variables transformées  $z_1$  et  $z_2$ , les CSD dans les deux systèmes de coordonnées sont liés comme:

$$h(x_1, x_2, t) = n(x_1, x_2, t) \exp(0.6(z_1 + z_2))$$

Un exemple de la résolution des PBEs en Matlab de la cristallisation bidimensionnelle du temps ( $t_0$ ) « point initial » au temps ( $t_f$ ) « point final » est donne ci-dessous :

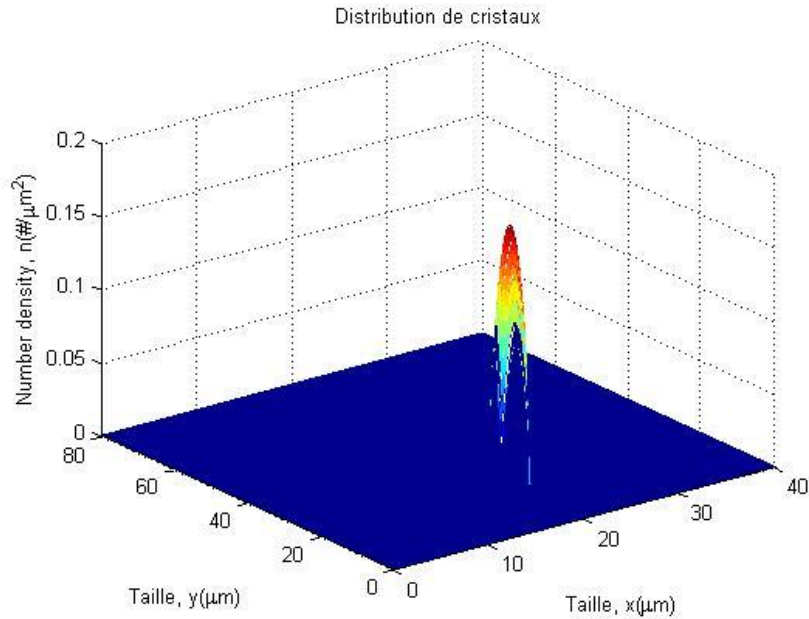


Figure 24 : CSD en fonction des tailles (le long  $x, y$ ) à  $t_0$  pour une cristallisation 2D

$$\beta = 0.985, \Delta x = 0.16667, \Delta y = 0.16667, t_f = 80 \text{ sec}$$

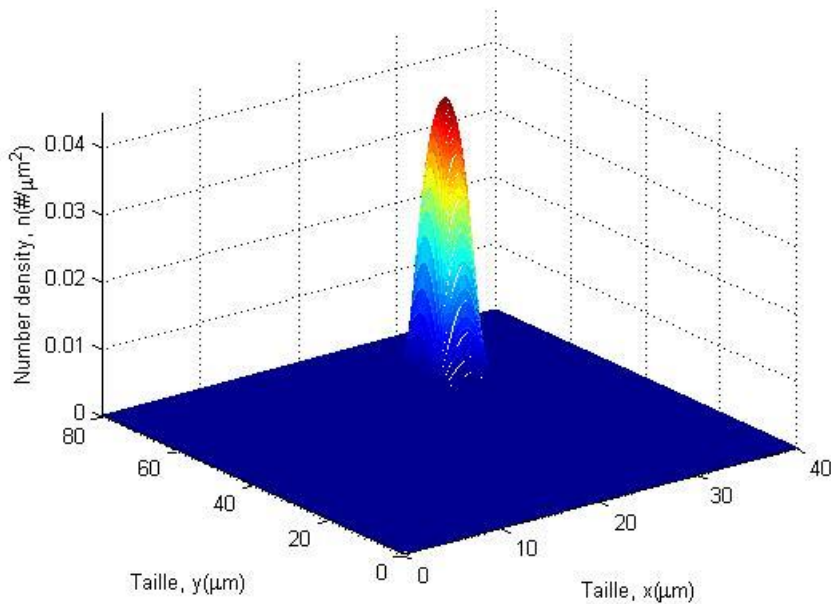


Figure 25 : CSD en fonction des tailles (le long  $x, y$ ) à  $t_f$  pour une cristallisation 2D



### VI.3. Cristallisation batch 3D

CSD initial donné comme :

$$n(x_1, x_2, x_3, t) = K \exp[k(x_1 - A)^2 + (x_2 - B)^2 + (x_3 - C)^2]$$

Les taux de croissance indépendants de la taille des faces cristallines sont pris:

$$G_1 = k_{g_1} \sigma^{g_1}; G_2 = k_{g_2} \sigma^{g_2}; G_3 = k_{g_3} \sigma^{g_3}$$

La solubilité du soluté  $C_{sat}$  est fonction de la température T et est donnée comme:

$$C_{sat}(T) = a + bT + cT^2$$

La concentration de soluté est calculée en compilant le PBE avec l'équation de bilan de masse comme:

$$C(t) = \frac{C_0 - C_s(t)}{1 - M_s / \rho_c C_s(t)}$$

$$\text{Où: } C_s(t) = \frac{\rho_c}{M_s} \int_x^\infty \int_y^\infty \int_z^\infty V_c n(x_1, x_2, x_3, t) dx dy dz$$

$C_s$ : concentration du solide;  $\rho_c$ : densité de cristal;

$M_s$ : poids moléculaire du soluté cristallisé

$V_c$ : volume de cristal calculé

Un exemple de la résolution des PBEs en Matlab de la cristallisation tridimensionnelle est donné ci-dessous. Les figures ci-dessous représentent la distribution des cristaux au temps initial ( $t_0$ ) et puis au temps final ( $t_f$ ) le long des axes x, y et z.

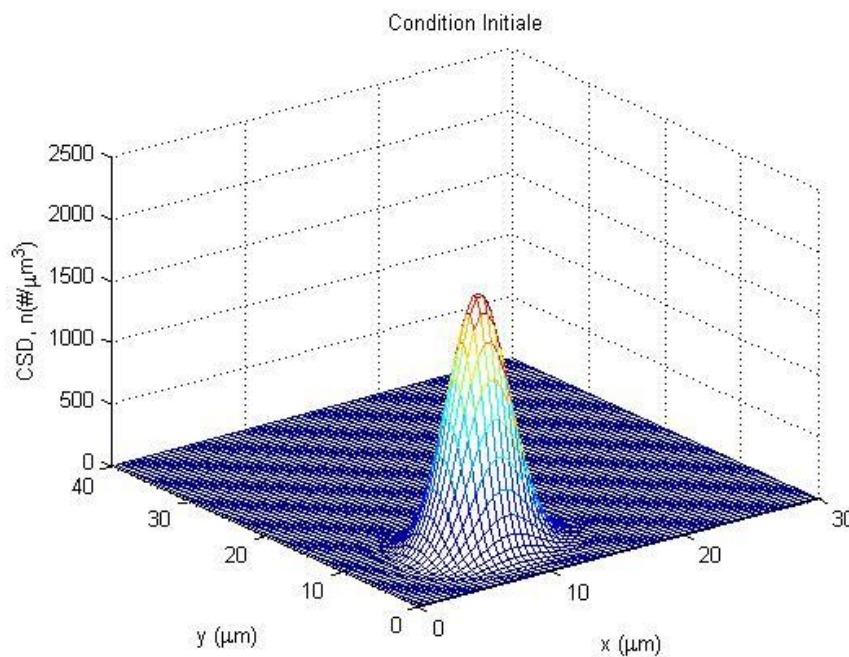


Figure 26 : CSD en fonction des tailles (le long x, y) à  $t_0$  pour une cristallisation 3D

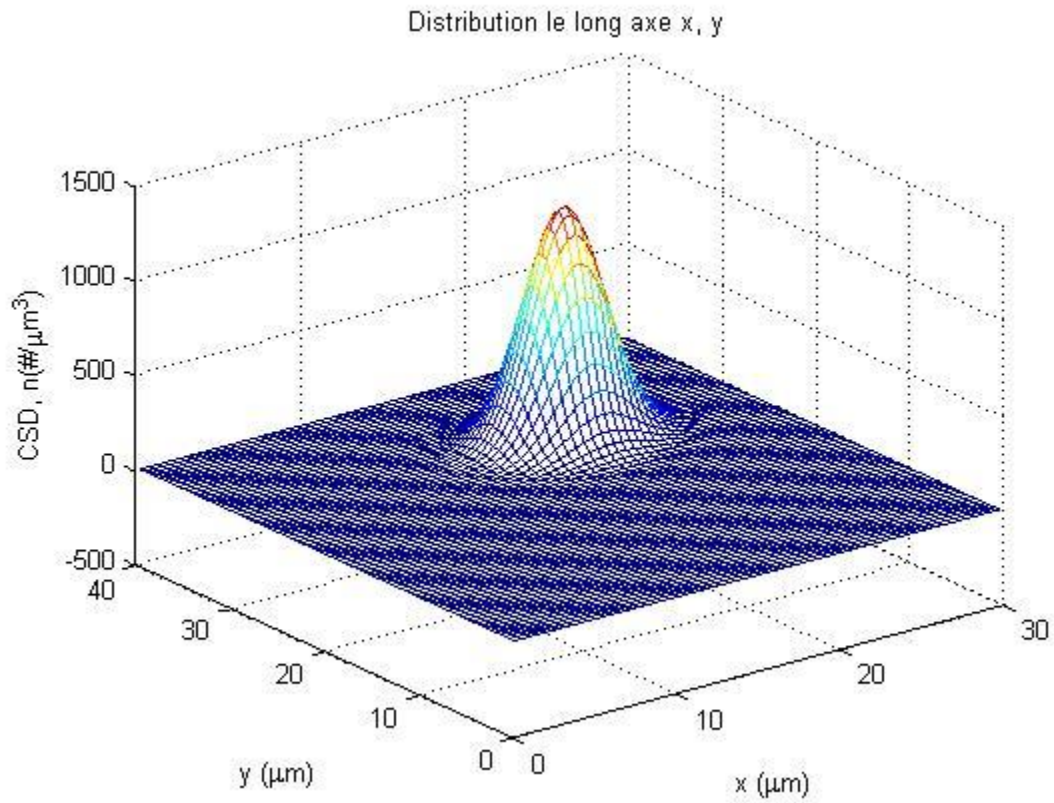


Figure 27 : CSD en fonction des tailles (le long x, y) à  $t_f$  pour une cristallisation 3D

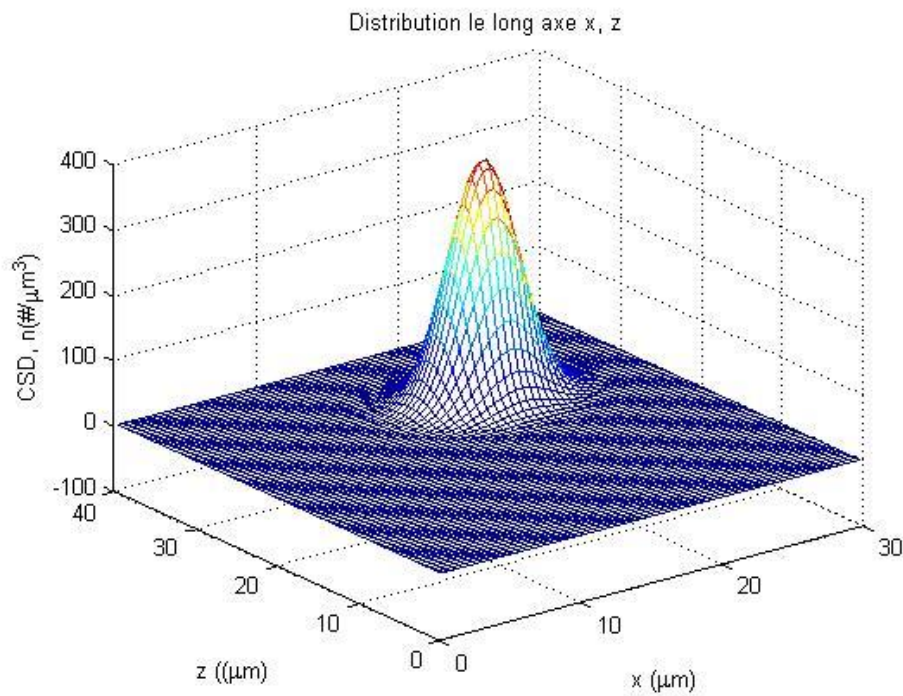


Figure 28 : CSD en fonction des tailles (le long x, z) à  $t_f$  pour une cristallisation 3D

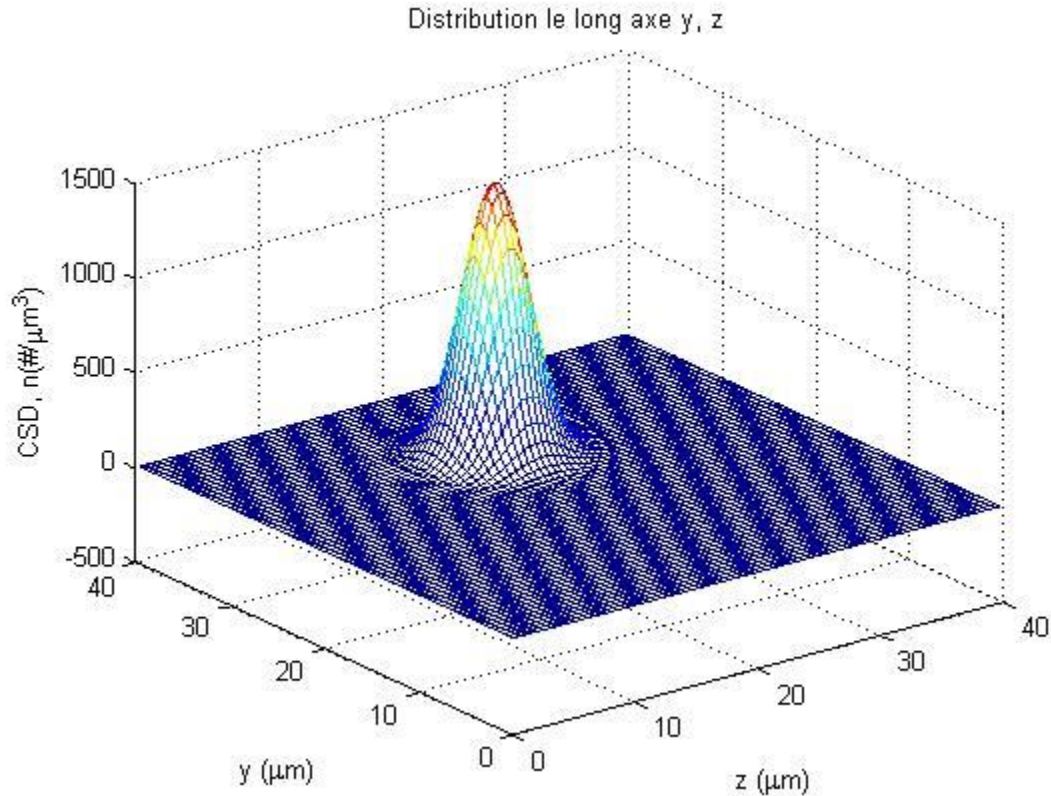


Figure 29 : CSD en fonction des tailles (le long y, z) à  $t_f$  pour une cristallisation 3D

**Remarque :**

Ces simulations graphiques ne sont pas définitivement représentatives de la cristallisation de gypse car les profils de température et de concentration utilisés étaient ceux de dihydrogénophosphate de potassium. Les profils de température et de concentration de gypse n'étaient pas trouvés dans la littérature et nous ne pouvons pas les estimer au laboratoire car il y a un manque d'un banc d'essai au laboratoire dans lequel les expériences nécessaires doit être effectuées.

Mais cet exemple nous donne l'idée de comment une telle simulation peut se faire lorsque les équipements appropriés sont disponibles pour bien établir ces profils.

## Chapitre V : Proposition et dimensionnement d'un banc d'essai

### I. Introduction

L'équipement utilisé dans les processus chimiques peut être divisé en deux classes: propriétaires et non propriétaires. Les équipements propriétaires, tels que les pompes, les compresseurs, les filtres, les centrifugeuses et les séchoirs, sont conçus et fabriqués par des entreprises spécialisées. Les équipements non propriétaires sont conçus comme des éléments spéciaux et uniques pour des processus particuliers, par exemple des réacteurs, des colonnes de distillation et des échangeurs de chaleur.

Les données de base nécessaires au concepteur pour dimensionner un réacteur seront :

- Fonction du réacteur;
- Traiter les matériaux et les services;
- Température et pression de fonctionnement et de conception;
- Matériaux de construction;
- Dimensions et orientation de la cuve;
- Types de têtes de cuve à utiliser;
- Ouvertures et connexions requises;
- Spécification des enveloppes et des serpentins de chauffage et de refroidissement;
- Type d'agitateur;
- Spécification des raccords internes.

### II. Proposition d'un banc d'essai

Un banc d'essai avec un réacteur, un filtre, une boucle de refroidissement, et une sonde FBRM.

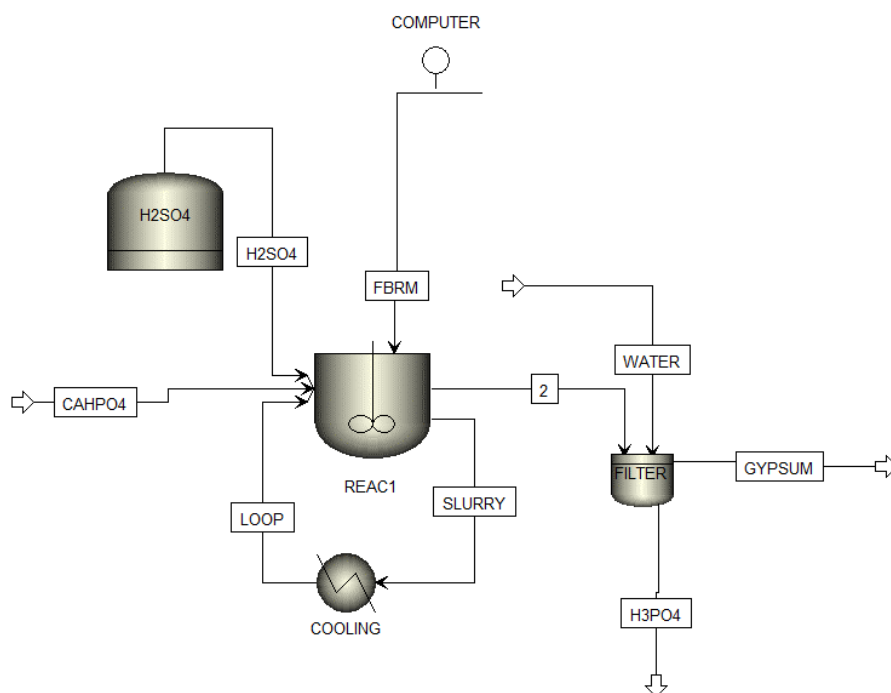


Figure 30 : Banc d'essai proposé

### III. Considérations de modélisation d'un réacteur

Un modèle de réacteur pratique permet à l'utilisateur de prédire les performances ou d'explorer les incertitudes. Les incertitudes qui peuvent être explorées à travers la modélisation peuvent inclure des options d'agrandissement, des risques d'explosion, des réactions d'emballement, des émissions dans l'environnement, la conception des réacteurs internes, et ainsi de suite. En tant que tel, le modèle doit contenir un niveau de détail optimal (principe de négligence optimale) requis pour atteindre le(s) objectif(s) souhaité(s). Par exemple, si le mélange est essentiel à la performance, le modèle doit inclure des équations d'écoulement qui reflètent le rôle du mélange. Si les effets de la chaleur sont faibles, un modèle isotherme peut être utilisé. Un aspect clé de la modélisation est de dériver les équations de conservation appropriées de mouvement, de masse ou d'énergie pour le réacteur.

### IV. Modélisation mathématique d'un réacteur à cuve agitée et à double enveloppe

Les cuves de mélange sont utilisées dans de nombreux processus chimiques. Souvent, ces récipients de mélange sont chauffés soit par une bobine ou une enveloppe entourant la cuve. Par exemple, une cuve de mélange peut servir de réacteur chimique, où deux composants ou plus réagissent pour produire un ou plusieurs produits. La température dans la cuve est maintenue en faisant varier le débit d'un fluide à travers l'enveloppe ou la bobine. Dans le cas de la production d'acide phosphorique, la réaction doit être maintenue à une température constante (80 °C) pour obtenir un rendement souhaité. <sup>[13][27][28][30]</sup>

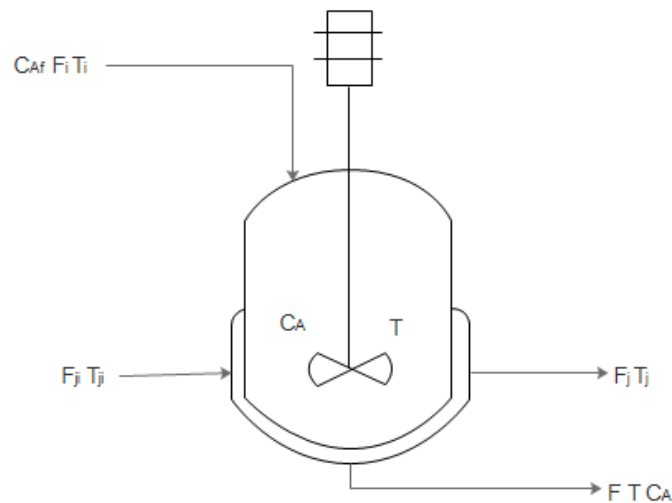


Figure 31 : Réacteur agité à double enveloppe

$A$ : Zone d'échange de chaleur

$r$ : Taux de réaction par unité de volume

$C_A$ : Concentration de  $A$  dans le réacteur

$t$ : Temps

$C_{Af}$ : Concentration de  $A$  dans le flux d'alimentation  $T$ : Température du réacteur

$C_p$ : Capacité calorifique

$T_f$ : Température d'alimentation

$F$ : Débit volumétrique

$T_j$ : Température de l'enveloppe

$k_0$ : Facteur pré exponentiel

$T_{ref}$ : Température de référence

$R$ : Constante de gaz parfait

$U$ : Coefficient global de transfert de chaleur

Considérons un réacteur à cuve agitée dans lequel le courant d'entrée est reçu d'une autre unité de traitement. L'objectif est d'élever la température du courant d'entrée à une valeur souhaitée. Un fluide de transfert de chaleur circule à travers l'enveloppe pour chauffer le fluide dans la cuve. Dans certains procédés, la vapeur est utilisée comme fluide de transfert de chaleur et la plus grande partie de l'énergie transportée est due au changement de phase de vapeur d'eau. Dans d'autres procédés, un fluide caloporteur est utilisé où il n'y a pas de changement de phase. Dans ce modèle, nous supposons qu'aucun changement de phase ne se produit dans le réservoir ou le fluide de la chemise.

#### IV.1. Développement du modèle dynamique

Nous supposons qu'il s'agit d'une seule réaction exothermique et irréversible de premier ordre.

Nous faisons également les hypothèses suivantes:

- Le volume est constant
- Les liquides ont une densité et une capacité thermique constantes
- Un mélange parfait est supposé dans la cuve et l'enveloppe
- Valeurs de paramètre constantes

#### Bilan de matière global

$$\frac{dV\rho}{dt} = F_{in}\rho_{in} - F_{out}\rho$$

En supposant une quantité constante de matériel dans le réacteur  $\frac{dV\rho}{dt} = 0$ ,

$$\text{Nous constatons que } F_{out}\rho = F_{in}\rho_{in}$$

Si nous supposons que la densité reste constante alors :

$$F_{out}\rho = F_{in}\rho_{in} \approx F$$

#### Bilan de matière de composant A

Supposant un volume constant :

$$\frac{VdC_A}{dt} = FC_{Af} - FC_A - rV$$

*r*: taux de réaction par unité de volume

#### Bilan d'énergie global

En négligeant l'énergie cinétique et potentielle

$$\frac{dU}{dt} = F\rho \left( \bar{V}_i + \frac{P_i}{\rho_i} \right) - F\rho \left( \bar{V} + \frac{P}{\rho} \right) + Q + W$$

Puisque  $H = U + PV$ , nous pouvons réécrire le bilan énergétique comme:

$$\frac{dH}{dt} - \frac{dPV}{dt} = F\rho\bar{H}_i - F\rho\bar{H} + Q + W$$

Le changement de pression peut être négligé puisque la densité est constante. Notez que  $\frac{dV\rho}{dt} = V\frac{d\rho}{dt} + \rho\frac{dV}{dt}$  et le volume est aussi constant

$$\frac{dH}{dt} = F\rho\bar{H}_i - F\rho\bar{H} + Q + W$$

En négligeant le travail effectué par la turbine de mélange, et en supposant une seule phase et une capacité thermique constante, nous trouvons:

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} = F\rho C_p (T_{in} - T) + Q$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F}{V} (T_{in} - T) + \frac{Q}{V\rho C_p}$$

Transfert de chaleur de l'enveloppe au réacteur:

$$Q = UA(T - T_j)$$

### Bilan d'énergie autour de l'enveloppe

En faisant les mêmes hypothèses que pour le réacteur (cuve)

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j}{V_j} (T_{ji} - T_j) + \frac{Q}{V_j \rho_j C_{pj}}$$

En remplaçant la formule de Q dans les équations des bilans énergétiques, on obtient:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F}{V} (T_{in} - T) + \frac{UA(T - T_j)}{V\rho C_p}$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j}{V_j} (T_{ji} - T_j) + \frac{UA(T - T_j)}{V_j \rho_j C_{pj}}$$

À l'état stable  $dT/dt = 0$ . Nous pouvons les résoudre pour U et A.

Pour des raisons de simplicité, nous pouvons supposer que la température de l'enveloppe peut être manipulée directement, de sorte qu'un équilibre énergétique autour de l'enveloppe n'est pas nécessaire.

### Bilan de matière de la réaction

En supposant un volume constant, la capacité thermique et la densité:

Où  $-\Delta H V r$  est la vitesse d'énergie apportée par la réaction exothermique.

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} = F\rho C_p (T_f - T) + (-\Delta H)Vr - UA(T - T_j)$$

Equations dynamiques :

$$f_1(C_A, T) = \frac{dC_A}{dt} = \frac{F}{V} (C_{Af} - C_A) - r$$

$$f_2(C_A, T) = \frac{dT}{dt} = \frac{F}{V}(T_f - T) + \left(\frac{-\Delta H}{\rho C_p}\right)r - \frac{UA}{V\rho C_p}(T - T_j)$$

Vitesse de réaction par unité de volume (expression d'Arrhenius):

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) C_A$$

Où nous avons supposé que la réaction est de premier ordre.

### Solution à l'état stable (régime permanent)

La solution en régime permanent est obtenue lorsque  $dC_A/dt = 0$  et  $dT/dt = 0$ , c'est-à-dire:

$$f_1(C_A, T) = 0 = \frac{F}{V}(C_{Af} - C_A) - k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) C_A$$

$$f_2(C_A, T) = 0 = \frac{F}{V}(T_f - T) + \left(\frac{-\Delta H}{\rho C_p}\right)k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) C_A - \frac{UA}{V\rho C_p}(T - T_j)$$

Pour résoudre ces deux équations, tous les paramètres et toutes les variables, sauf  $C_A$  et  $T$ , doivent être spécifiés. Compte tenu des valeurs numériques pour tous les paramètres et variables, nous pouvons utiliser la méthode de Newton pour résoudre les valeurs d'état stable de  $C_A$  et  $T$ .

## V. Modélisation mécanique

Réacteur de cuve agité et à double enveloppe pour la production d'acide phosphorique avec une température de 80 °C et une pression de travail de 100 kPa.

### V.1. Matériau de construction :

Les deux types de matériaux suivant utilisés sont : Acier inoxydable et Acier au carbone émaillé

Fluide d'enveloppe	Fluide dans le récipient	Matériau de mur	U global ( $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
Vapeur	Solution aqueuse	Acier inoxydable	450 – 1140
Saumure	Solution aqueuse	Acier inoxydable	200 – 850
Huile de transfert de chaleur	Solution aqueuse	Acier inoxydable	230 – 965
Vapeur	Solution aqueuse	Acier au carbone émaillé	285 – 480
Saumure	Solution aqueuse	Acier au carbone émaillé	140 – 400
Huile de transfert de chaleur	Solution aqueuse	Acier au carbone émaillé	140 – 400

Tableau 14: Types des fluides dans l'enveloppe /le réacteur et les matériaux du mur et leurs coefficients globaux de transfert de chaleur



## V.2. Design de la partie cylindrique du réacteur :

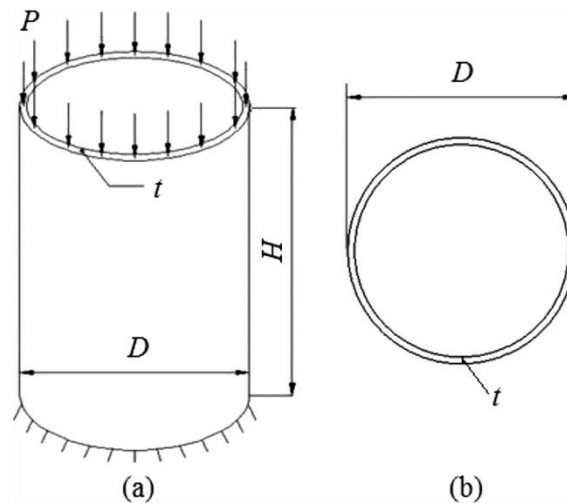


Figure 32 : Schéma d'une coquille de cylindre

### Épaisseur de la paroi:

Pour le calcul de l'épaisseur de la paroi, nous devons calculer la pression totale qui est la somme de la pression statique et de la pression de fonctionnement.

Pression statique:

$$P_s = \rho \times g \times H$$

$$P_T(\text{pression totale}) = P_s(\text{pression statique}) + P(\text{pression de fonctionnement})$$

Epaisseur de la paroi:

$$t_{shell} = \frac{P \times r_i}{SE - 0.6P} + C_c$$

Où  $P$ : pression de conception,  $r_i$ : rayon interne,

$E$ : efficacité du joint (0.9),  $S$ : contrainte de travail du material,  $C_c$ : surépaisseur de corrosion

Surface:

$$S_s = \pi DH$$

Rapport de hauteur au diamètre:

$$\frac{H}{D} = 1.5$$

Volume de la coquille de cylindre:

$$V_{shell} = 2\pi r H \Delta r$$

$$V_{shell} = \pi \times \frac{D^2}{4} \times H = \pi \times \frac{D^2}{4} \times 1.5D$$

Equipement	Réacteur
Matériel	SA-285-A (Acier au carbone émaillé)
Le rapport L/D	1.5
Distance de la tête à la coquille	0.2 m
Diamètre externe du cylindre	2 m
Hauteur du fluide	1.5 m
Longueur du cylindre	3 m
Volume	10.78 m <sup>3</sup>
Pression de conception interne	100 kPa
Température de conception interne	80 °C
Surépaisseur de corrosion	1 mm
Efficacité du joint	0.9
Epaisseur	2.25 mm
Stress maximum autorisé	88900 Pa
Nombre de baffles	2
Largueur de baffle	2.5 mm
Hauteur de baffle	800 mm

Tableau 15 : propriétés de la partie cylindrique du réacteur

### V.3. Design de la tête de la cuve

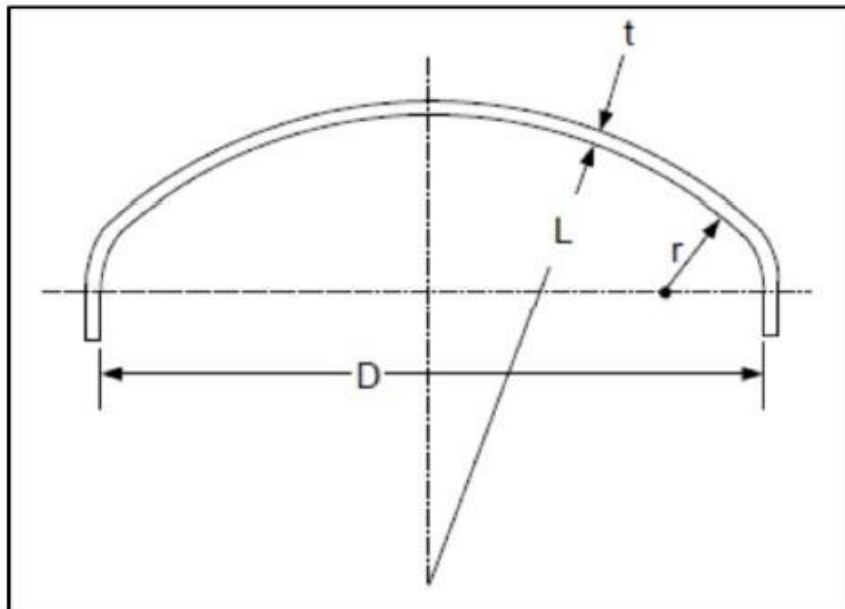


Figure 33 : Schéma d'une tête torisphérique

**Épaisseur d'une tête torisphérique :**

$$t_h = \frac{1.104PD_o}{2SE - 0.2P} + t_c \text{ avec } r/L = 0.06 \text{ et } L = D$$

Où  $D_o$ : diamètre externe,  $t_c$ : surépaisseur de corrosion,  $E$ : efficacité du joint

**Surface d'une tête torisphérique:**

$$S_h = 0.842D^2$$

**Volume d'une tête torisphérique:**

$$V_h = 0.0847D^3 + \frac{\pi D^2 S_F}{4}$$

Avec  $D$ : diamètre interne et  $S_F$ : face droite

Equipement	Tête
Type de tête	Torisphérique
Diamètre externe	2 m
Epaisseur	2.15 mm
Volume	0.8292 m <sup>3</sup>
Face droite	50 mm
Rayon de la couronne	2000 mm
Rayon de Knuckle	120 mm

Tableau 16 : Propriétés de la tête torisphérique

#### V.4. Design d'agitateur

**Type:** Turbine plate à 6 pales

Distance entre deux roues consécutives ; Hauteur du fond bombé ; Nombre de roues

**Diamètre de la roue :**

$$D_a = D_t/3 \text{ where } D_t: \text{diamètre du cylindre}$$

**Hauteur de la roue au-dessus du plancher de la cuve :**

$$E = D_a$$

**Longueur de la pale de la roue :**

$$L = D_a/4$$

**Largeur de la pale de la roue :**

$$W = D_a/5$$

**Largeur du baffle :**

$$J = \frac{D_t}{H_B} \text{ où } H_B: \text{la hauteur du baffle}$$

**Vitesse de la roue:**

$$S_i = \text{Vitesse de pointe} / (\pi \times D_a)$$

**Facteurs de forme:**

$$S_1 = D_a/D_t = 0.33; S_2 = L/D_a = 0.33; S_3 = J/D_t = 0.25;$$

$$S_4 = E/D_t = 0.2; S_5 = W/D_a = 0.1; S_6 = H/D_t = 1.5$$



Figure 34 : Agitateur à 6 pales

**Puissance :**

$$P = \frac{N_p \times N^3 \times D_a^5 \times \rho}{g_c}$$

Où  $N_p$ : numéro de puissance;  $N$ : vitesse de l'agitateur;

$g_c$ : constante dimensionnelle =  $1 \text{ kgm/Ns}^2$

$$N_p = \psi(N_{Re}, N_{Fr}, S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6)$$

où:  $N_{Re} = \frac{D_a^2 N \rho}{\mu}$ : Nombre de Reynolds et  $N_{Fr} = \frac{D_a N^2}{g_c}$ : Nombre de Froude

La puissance totale requise peut être calculée en divisant la puissance par l'efficacité de la roue.

Equipement	Agitateur
Type	Turbine plate à 6 pales
Diamètre de la roue	0.67 m
Longueur de la pale	0.167 m
Largeur de la pale	0.134 m
Hauteur de la roue au-dessus du plancher de la cuve	0.67 m
Vitesse de pointe	5 m/s
Vitesse de la roue	2.38 rev/s
Nombre de puissance	6
Puissance (avec 90% efficacité)	29 hp

Tableau 17 : Propriétés de l'agitateur

**Poids :**

Le poids approximatif d'un récipient cylindrique avec des extrémités bombées et une épaisseur de paroi uniforme peut être estimé à partir de l'équation suivante:

$$W_v = C_w \pi \rho_m D_m g (H_v + 0.8 D_m) t \times 10^{-3}$$

Où  $W_v$ : poids total de la partie cylindrique, à l'exclusion de accessoires internes

$C_w$ : une fonction pour prendre en compte le poids des buses, des trous d'homme, etc.

$H_v$ : longueur de la section du cylindre

$g$ : accélération gravitationnelle

$t$ : épaisseur de paroi

$\rho_m$ : densité du matériau du récipient

$D_m$ : diamètre moyen du récipient

## Conclusion et Perspectives

Dans ce travail, une étude paramétrique de l'ensemble du processus de production d'acide phosphorique sur la Ligne E à Jorf Lasfar a été réalisée en tenant compte des paramètres qui peuvent influencer le rendement total de ce processus de production. Un bilan de matières et d'énergie détaillé pour le processus de production a été établi.

Les modèles utilisés pour l'étude des propriétés chimiques et thermodynamiques des mélanges ont été développés. Ces modèles sont le modèle à noyau rétractable (SCM) qui peut être utilisé pour l'étude de la dissolution des roches phosphatées; le modèle thermodynamique « Mixed-Solvent-Electrolyte » (MSE) couplé au modèle de bilan de population (PBM) pour étudier la non-idéalité des mélanges et la cristallisation du gypse par nucléation et croissance. Ce modèle intégré donne lieu à des équations intégrées-différentielles nommées équations de bilan de population (PBEs) qui peuvent être résolues en utilisant des solutions numériques. Une solution numérique de ces PBEs a été proposée au chapitre 4, à savoir la méthode de Lattice Boltzmann (LBM). Cette méthode numérique transforme les PBEs en équations différentielles ordinaires (ODEs) qui, à leur tour, peuvent être résolues en utilisant des solveurs MATLAB comme ode15s. Les ODEs de la méthode de Lattice Boltzmann ont été résolues dans MATLAB en utilisant des paramètres cinétiques trouvés dans la littérature et des profils de concentration et de température du dihydrogénophosphate de potassium pour montrer comment ces ODEs peuvent être résolus. Le code MATLAB écrit pour ces ODEs peut être facilement modifié lorsque des profils de concentration et de température du gypse sont établis pour la simulation concrète de la cristallisation du gypse. Aucune simulation complète du processus de l'acide phosphorique n'a été faite dans ce travail.

Afin de vérifier ces modèles proposés, un banc d'essai a été proposé. La conception du réacteur qui est l'appareil intégral du banc d'essai a été réalisée en développant un modèle mathématique pour un réacteur à cuve agitée. La modélisation mécanique du réacteur a également été réalisée avec des constituants essentiels tels que les matériaux utilisés pour la conception du réacteur, la coque du réacteur (cylindrique), la tête du réacteur (forme) et l'agitateur (type et spécifications).

En vue de l'achèvement de l'usine pilote, des expériences de base pour étudier la dissolution des roches phosphatées et la cristallisation du gypse ont été proposées desquelles les modèles mentionnés ci-dessus peuvent être validés.

À la fin de ce travail, un certain nombre d'extensions potentielles à ce travail ont été établies:

- Une simulation de l'ensemble du processus de production utilisant les modèles cinétiques et thermodynamiques développés de la dissolution des roches et de la cristallisation du gypse dans le simulateur AspenPlus.
- Une simulation du réacteur à cuve agité conçu en utilisant un modèle de simulation dans COMSOL ou un autre programme applicable. Cette simulation doit tenir compte de l'importance de l'étude de l'agitation et de son influence sur le mélange du réacteur.
- Les expériences proposées dans le chapitre six doivent être effectuées judicieusement. Peut-être d'autres expériences plus complexes et utiles devraient également être effectuées.

Je suis convaincu qu'après ces travaux, nous saurons quels paramètres peuvent être modifiés pour améliorer le rendement total.

## Références Bibliographiques

- [1] OCP [2016]. Rapport d'activités.
- [2] OCP [2016]. Note d'information préliminaire.
- [3] El Alaoui Hicham [2015]. L'effet du dopage du phosphate par l'aluminium et la silice sur les performances de fabrication d'acide phosphorique par voie humide.
- [4] Fernando Pereira [2003]. Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits.
- [5] Amitava Roy [1976]. Purified phosphoric acid processes.
- [6] You Peng, Zhilong Zhu, Richard D. Braatz, and Allan S. Myerson [2015]. Gypsum Crystallization during Phosphoric Acid Production: Modeling and Experiments Using the Mixed-Solvent-Electrolyte Thermodynamic Model. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54, 7914–7924.
- [7] Zhilong Zhua, You Penga, T. Alan Hattona, Kamal Samraneb, Allan S. Myersona, and Richard D. Braatza [2016]. Crystallization of Calcium Sulphate during Phosphoric Acid Production: Modeling Particle Shape and Size Distribution. *Procedia Engineering* 138, 390–402.
- [8] Ms.G.Bharathikannamma,Dr.D.Prabhakaran,Dr.T.Kannadasan[2013].Analysisand Simulation of Dihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid (Reactor Section). *American Journal of Engineering Research* 02, 07, 01-08.
- [9] Sietse van der Sluis, Yulia Meszaros, Wim G. J. Marchee, Hans A. Wesselingh, and Gerda M. van Rosmalen [1987]. The Digestion of Phosphate Ore in Phosphoric Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, 2505-2508.
- [10] Sergey V. Dorozhkin [1996]. Fundamentals of the Wet-Process Phosphoric Acid Production. 1. Kinetics and Mechanism of the Phosphate Rock Dissolution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 4328-4335.
- [11] Atul H. Bari and Aniruddha B. Pandit [2018]. Sequential Crystallization Parameter Estimation Method for Determination of Nucleation, Growth, Breakage, and Agglomeration Kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, 1370-1379.
- [12] François Févotte, Gilles Févotte [2010]. A method of characteristics for solving population balance equations (PBE) describing the adsorption of impurities during crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, 65, 3191-3198.
- [13] Perry's Chemical Handbook 8<sup>th</sup> Edition. [2007]
- [14] H.F. Aly<sup>1</sup>, M.M. Ali<sup>2</sup>, M.H. Taha [2013]. Dissolution Kinetics of Western Deseret Phosphate Rocks, Abu Tartur with Hydrochloric Acid. *Arab Journal of Nuclear Science and Application*, 46, 1-16.

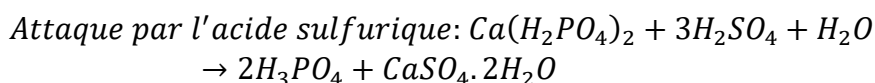
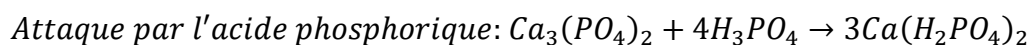
- [15] Ahmed Chaabouni, Chaker Chtara, Ange Nzihou, Hafed El Feki [2013]. Kinetic Study of the Dissolution of Tunisian Natural Phosphate or Francolite in Industrial Phosphoric Acid. *Journal of Advances in Chemistry*, 6, 908-916.
- [16] Khamaïs Brahim, Kaïs Antar, Ismaïl Khattech and Mohamed Jemal [2008]. Effect of temperature on the attack of fluorapatite by a phosphoric acid solution. *Scientific Research and Essay*, 3, 35-39.
- [17] Siese de Meer, Christopher J. Spiers and Colin J. Peach [2000]. Kinetics of precipitation of gypsum and implications for pressure-solution creep. *Journal of the Geological Society*, 157, 269-281.
- [18] E. Cetin, I. Eroglua, S. Ozkar [2001]. Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid. *Journal of Crystal Growth*, 231, 559-567.
- [20] J. A. Rard, T. J. Wolery [2007]. The Standard Chemical-Thermodynamic Properties of Phosphorus and Some of its Key Compounds and Aqueous Species: An Evaluation of Differences between the Previous Recommendations of NBS/NIST and CODATA. *Journal of Solution Chemistry*.
- [21] Karine Ballerat-Busserolles, Josef Sedlbauer, and Vladimir Majer [2006]. Standard Thermodynamic Properties of  $H_3PO_4(aq)$  over a Wide Range of Temperatures and Pressures. *J. Phys. Chem.*, 111, 181-190.
- [22] Fatima Ezzahrae L'kadida et Zineb Kemmoune [2016]. Les phosphates de Khouribga : Chaîne cinématique, traitements et valorisation à Jorf Lasfar.
- [23] Mohamed Jemal [2011]. Thermochemistry and Kinetics of the Reactions of Apatite Phosphates with Acid Solutions.
- [24] NIST chemistry webbook
- [25] A. La Iglesia [2009]. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units.
- [26] Faheem Mushtaq [2014]. Analysis and Validation of Chemical Reactors performance models developed in a commercial software platform.
- [27] B. Wayne Bequette [1998]. *Process Dynamics Modeling, Analysis, and Simulation*.
- [28] Francesco Pierri [2006]. *Modeling, Control and Fault Diagnosis for Chemical Batch Reactors*.
- [29] Zhibao Li [2006]. Measurement and Chemical Modeling of Calcium Sulfate Solubilities in Concentrated Chloride Media.
- [30] Petter Harroitt [2003]. *Chemical Recator Design*.
- [31] Huayu Li, Yoshiaki Kawajiri, Martha A. Grover, and Ronald W. Rousseau [2017]. Modeling of Nucleation and Growth Kinetics for Unseeded Batch Cooling Crystallization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56, 4060-4073.

- [32] Marcella Porru and Leyla Özkan [2017]. Monitoring of Batch Industrial Crystallization with Growth, Nucleation, and Agglomeration. Part 1: Modeling with Method of Characteristics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56, 5980-5992.
- [33] Marcella Porru and Leyla Özkan [2017]. Monitoring of Batch Industrial Crystallization with Growth, Nucleation, and Agglomeration. Part 2: Structure Design for State Estimation with Secondary Measurements. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56, 9578-9592.
- [34] S.K. Jha, S. Karthika, T.K. Radhakrishnan [2017]. Modelling and control of crystallization process. *Resource Efficient Technologies*, 3, 94-100.
- [35] Evren Bayraktar [2014]. Numerical Aspects of Population Balance Equations Coupled to Computational Fluid Dynamics.
- [36] Nesrine Gherras [2011]. Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés.
- [37] Ahmad Yahya Sheikh [1997]. Synthesis, optimisation and control of crystallization systems.
- [38] Aniruddha Majumdera, Vinay Kariwalaa, Santosh Ansumalia,b, Arvind Rajendrana [2010]. Entropic lattice Boltzmann method for crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, 65, 3928-3936.
- [39] Aniruddha Majumdera, Vinay Kariwalaa, Santosh Ansumalia,b, Arvind Rajendrana [2012]. Lattice Boltzmann method for population balance equation with simultaneous growth, nucleation, aggregation and breakage. *Chemical Engineering Science*, 69, 316-328.
- [40] Aniruddha Majumdera, Vinay Kariwalaa, Santosh Ansumalia,b, Arvind Rajendrana [2012]. Lattice Boltzmann method for multi-dimensional population balance model in crystallization. *Chemical Engineering Science*, 70, 121-134.
- [41] Marco Forgione [2014]. Batch-to-batch learning for model-based control of process systems with application to cooling crystallization.
- [42] Nayane Macedo Portela da Silva, Yi Rong, Fabienne Espitalier, Fabien Baillon, Alain Gaunand [2017]. Solvothermal recrystallization of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate: Batch reactor experiments and kinetic modelling.

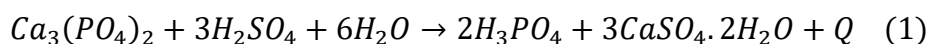


# Annexe

## I. Réactions chimiques:

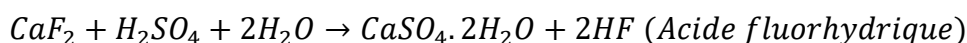


### La somme des deux réactions :

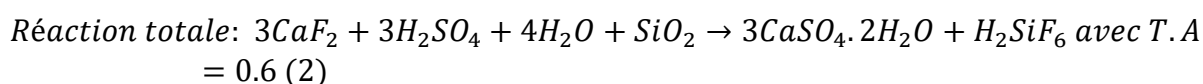
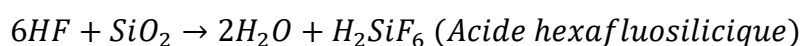


avec un taux d'attaque (T.A) de 0.98

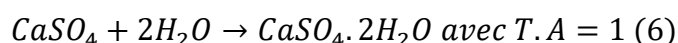
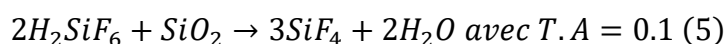
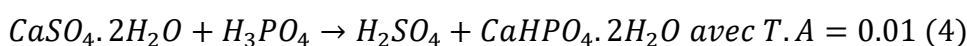
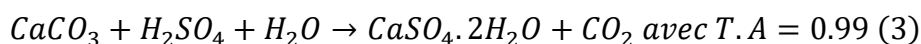
### Les réactions secondaires :



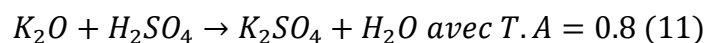
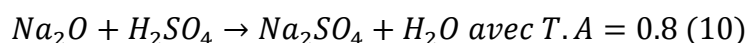
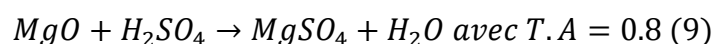
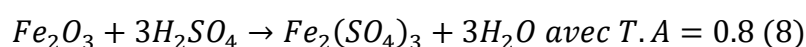
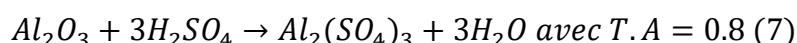
### La silice $SiO_2$ réagit avec HF :



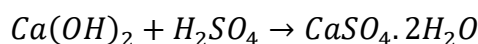
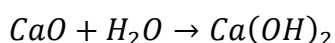
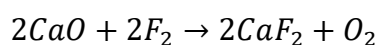
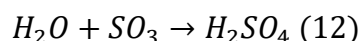
### Autres réactions :

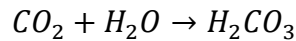


### $Na_2O$ , $K_2O$ , $MgO$ , $Al_2O_3$ et $Fe_2O_3$ réagit avec $H_2SO_4$ selon les réactions :



### Autres réactions laquelle peuvent être apparait :





## II. Bilan de matière:

Basé sur la loi de conservation de la matière : masse (pas le volume, pas le nombre de mole) ne peut pas être créée ou être détruits

Le bilan de matière aide à identifier ce qui se passe à tous les produits chimiques dans un processus

$$\begin{aligned} \text{masse entrant} + \text{masse crée par la réaction} \\ = \text{masse sortant} + \text{masse consommée par la réaction} \end{aligned}$$

### Capacité de production :

$$Q(P_2O_5)_{\text{acide produit}} = \frac{\text{Tonnage de } P_2O_5}{\text{temps (en heure)}}$$

Pour une cadence de marche de 100% qui présente 1325 tonne de  $P_2O_5$  par jour

$$\text{Donc la capacité de production horaire: } Q(P_2O_5)_{\text{acide produit}} = \frac{1325}{24} = 55.21 \text{ t/h}$$

### Calcul du taux de solide de la pulpe :

$$T_{\text{solide pulpe}} = \frac{1 - \frac{d_{\text{eau}}}{d_{\text{pulpe}}}}{1 - \frac{d_{\text{eau}}}{d_{\text{phosphate}}}} \text{ avec } d_{\text{phosphate}} = 3.09, d_{\text{pulpe}} = 1.654 \text{ et } d_{\text{eau}} = 1$$

$$T_{\text{solide pulpe}} = \frac{1 - \frac{1}{1.654}}{1 - \frac{1}{3.09}} = 0.5846 = 58.46\%$$

### Calcul du taux de solide de la bouillie :

$$T_{\text{solide bouillie}} = \frac{1 - \frac{d_{\text{filtrat}}}{d_{\text{bouillie}}}}{1 - \frac{d_{\text{filtrat}}}{d_{\text{gypse}}}} \text{ avec } d_{\text{bouillie}} = 1.449, d_{\text{filtre}} = 1.27 \text{ et } d_{\text{gypse}} = 2.32$$

$$T_{\text{solide bouillie}} = \frac{1 - \frac{1.27}{1.449}}{1 - \frac{1.27}{2.32}} = 0.273 = 27.3\%$$

### Calcul du débit de $P_2O_5$ (à l'entrée de la cuve d'attaque) :

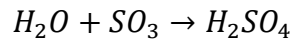
$$\text{Débit de } P_2O_5(\text{entrée}) = \frac{\text{La production horaire en } P_2O_5}{\text{Rendement chimique}} = \frac{55.21}{0.9448} = 58.44 \text{ t/h}$$

$$\text{Débit du phosphate sec} = \frac{\text{débit de } P_2O_5(\text{entrée})}{\% P_2O_5} = \frac{58.43}{0.3026} = 193.09 \text{ t/h}$$

$$\text{Débit de pulpe} = \frac{\text{Débit de phosphate sec}}{T_{\text{solide pulpe}}} = \frac{193.09}{0.5846} = 330.29 \text{ t/h}$$

### Calcul de quantités d'acide sulfurique :

La quantité d'acide sulfurique consommée se répartie en deux : une partie consommée par les réactions de l'attaque, et un excès d'acide sulfurique dans la cuve d'attaque pour compenser les pertes de phosphate en inattaqués et en syncrystallisés, également existe une quantité d'acide sulfurique provenant du phosphate suite à la réaction (12) suivante :



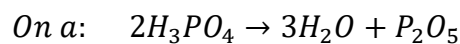
Quantité d'acide sulfurique consommé par les réactions d'attaque :

#### Réaction (1) :

$$\frac{n(H_2SO_4)}{3} = n(Ca_3(PO_4)_2) \times \text{taux d'attaque}$$

$$\frac{n(H_2SO_4)}{3} = \frac{n(H_3PO_4)}{2} \times \text{taux d'attaque}$$

$$n(H_2SO_4) = \frac{3}{2} \times n(H_3PO_4) \times \text{taux d'attaque}$$



A partir de cet équation:  $n(H_3PO_4) = 2 \times n(P_2O_5) \times \text{taux d'attaque}$

$$Q_1(H_2SO_4) = 3 \times Q(P_2O_5) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(P_2O_5)}$$

$$Q_1(H_2SO_4) = 3 \times \text{Débit de phosphate sec} \times \%P_2O_5 \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(P_2O_5)}$$

$$Q_1(H_2SO_4) = 3 \times \text{Débit de } P_2O_5(\text{entrée}) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(P_2O_5)}$$

$$Q_1(H_2SO_4) = 3 \times 58.44 \times 0.98 \times \frac{98}{142} = 118.58 \text{ t/h}$$

#### Réaction (2) :

$$n(H_2SO_4) = 3 \times n(SiO_2) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_2(H_2SO_4) = 3 \times Q(SiO_2) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(SiO_2)}$$

$$Q_2(H_2SO_4) = 3 \times \text{débit de phosphate sec} \times \%SiO_2 \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(SiO_2)}$$

$$Q_2(H_2SO_4) = 3 \times 193.09 \times 0.03343 \times 0.6 \times \frac{98}{60} = 18.98 \text{ t/h}$$

**Réaction (3) :**

$$n(H_2SO_4) = n(CO_2) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_3(H_2SO_4) = Q(CO_2) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(CO_2)}$$

$$Q_3(H_2SO_4) = \text{débit de phosphate sec} \times \%CO_2 \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(CO_2)}$$

$$Q_3(H_2SO_4) = 193.09 \times 0.07117 \times 0.99 \times \frac{98}{44} = 30.30 \text{ t/h}$$

**Réaction (4) :**

$$n(H_2SO_4) = n(H_3PO_4) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_4(H_2SO_4) = 2 \times Q(P_2O_5) \text{ sec} \times \%P_2O_5 \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(P_2O_5)}$$

$$Q_4(H_2SO_4) = 2 \times 193.09 \times 0.3026 \times 0.01 \times \frac{98}{142} = 0.806 \text{ t/h}$$

**Réaction (7) :**

$$n(H_2SO_4) = 3 \times n(Al_2O_3) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_7(H_2SO_4) = 3 \times Q(Al_2O_3) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Al_2O_3)}$$

$$Q_7(H_2SO_4) = 3 \times Q(P_2O_5) \text{ sec} \times \%Al_2O_3 \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Al_2O_3)}$$

$$Q_7(H_2SO_4) = 3 \times 193.09 \times 0.00501 \times 0.8 \times \frac{98}{102} = 2.231 \text{ t/h}$$

**Réaction (8) :**

$$n(H_2SO_4) = 3 \times n(Fe_2O_3) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_8(H_2SO_4) = 3 \times Q(Fe_2O_3) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Fe_2O_3)}$$

$$Q_8(H_2SO_4) = 3 \times Q(P_2O_5) \text{ sec} \times \%Fe_2O_3 \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Fe_2O_3)}$$

$$Q_8(H_2SO_4) = 3 \times 193.09 \times 0.00268 \times 0.8 \times \frac{98}{160} = 0.761 \text{ t/h}$$

**Réaction (9) :**

$$n(H_2SO_4) = n(MgO) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_9(H_2SO_4) = Q(MgO) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(MgO)}$$

$$Q_9(H_2SO_4) = Q(P_2O_5) \text{ sec} \times \%MgO \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(MgO)}$$

$$Q_9(H_2SO_4) = 193.09 \times 0.00453 \times 0.8 \times \frac{98}{40} = 1.714 \text{ t/h}$$

**Réaction (10) :**

$$n(H_2SO_4) = n(K_2O) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_{10}(H_2SO_4) = Q(K_2O) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(K_2O)}$$

$$Q_{10}(H_2SO_4) = Q(P_2O_5) \text{ sec} \times \%K_2O \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(K_2O)}$$

$$Q_{10}(H_2SO_4) = 193.09 \times 0.00069 \times 0.8 \times \frac{98}{94} = 0.111 \text{ t/h}$$

**Réaction (11) :**

$$n(H_2SO_4) = n(Na_2O) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q_{11}(H_2SO_4) = Q(Na_2O) \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Na_2O)}$$

$$Q_{11}(H_2SO_4) = Q(P_2O_5) \text{ sec} \times \%Na_2O \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Na_2O)}$$

$$Q_{11}(H_2SO_4) = 193.09 \times 0.00762 \times 0.8 \times \frac{98}{62} = 1.861 \text{ t/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Quantité d'acide sulfurique totale pour les réactions } [Q(H_2SO_4)_{\text{réactions}}] \\ = 173.732 \text{ t/h} \end{aligned}$$

**Calcul de la quantité d'excès d'acide sulfurique :**

Acide phosphorique produit a 28 g/l de sulfate libre.

$$\text{Donc: } 28 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ litre d'acide phosphorique (28\%)}$$

$$28 \text{ Kg} \rightarrow 1 \text{ m}^3 \text{ d'acide phosphorique}$$

$$28 \text{ Kg} \rightarrow 1.24 \text{ tonnes d'acide phosphorique}$$

Alors une tonne d'acide phosphorique nécessite 22.58 Kg d'acide sulfurique

**Taux d'excès d'acide sulfurique :**

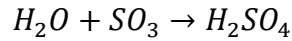
La quantité d'acide sulfurique consommée par les réactions d'attaque pour une tonne d'acide phosphorique 28% produit est de 0.786 tonne.

$$\text{Donc le taux d'excès d'acide sulfurique (e)} = \frac{0.02213}{0.786} \times 100 = 2.93\%$$

Quantité d'excès d'acide sulfurique [ $Q(H_2SO_4)_{excès}$ ] =  $e \times Q(H_2SO_4)_{réactions}$

$$Q(H_2SO_4)_{excès} = 0.0293 \times 173.732 = 5.09 \text{ t/h}$$

**Acide sulfurique provenant du phosphate :**



$$\text{Donc: } Q(H_2SO_4)_{phosphate} = Q(P_2O_5)_{sec} \times \%SO_3 \times \text{taux d'attaque} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(SO_3)}$$

$$Q(H_2SO_4)_{phosphate} = 193.09 \times 0.01843 \times \frac{98}{80} = 4.36 \text{ t/h}$$

**Débit d'acide sulfurique pur total :**

$$Q_{totale \text{ de } H_2SO_4}(\text{pur}) = Q(H_2SO_4)_{réactions} + Q(H_2SO_4)_{excès} - Q(H_2SO_4)_{phosphate}$$

$$Q_{totale \text{ de } H_2SO_4}(\text{pur}) = 173.732 + 5.09 - 4.36 = 174.462 \text{ t/h}$$

**Débit d'acide sulfurique total introduit dans la cuve d'attaque :**

$$Q_{totale \text{ de } H_2SO_4} = \frac{Q_{totale \text{ de } H_2SO_4}(\text{pur})}{\text{Pureté}} = \frac{174.462}{0.985} = 177.119 \text{ t/h}$$

**Débit du gypse :**

La bouillie vers les filtres compose principalement l'acide phosphorique et le sulfate de calcium (gypse).

La quantité de gypse est déterminé par rapport aux réactions de production et de consommation de gypse (1, 2, 3, 4) mise en jeux lors de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique.

$$\text{Donc: } Q_{gypse_i} = \frac{Q(H_2SO_4)_i \times M(\text{gypse})}{M(H_2SO_4)}$$

**Quantité du gypse produite :**

**Réaction (1) :**

$$Q_{gypse_1} = \frac{Q(H_2SO_4)_1 \times M(\text{gypse})}{M(H_2SO_4)} = \frac{118.58 \times 136}{98} = 208.12 \text{ t/h}$$

**Réaction (2) :**

$$Q_{gypse_2} = \frac{Q(H_2SO_4)_2 \times M(\text{gypse})}{M(H_2SO_4)} = \frac{18.98 \times 136}{98} = 26.34 \text{ t/h}$$

**Réaction (3) :**

$$Q_{gypse_3} = \frac{Q(H_2SO_4)_3 \times M(\text{gypse})}{M(H_2SO_4)} = \frac{30.30 \times 136}{98} = 42.05 \text{ t/h}$$

**Quantité du gypse consommée :**

**Réaction (4) :**

$$Q_{gypse_4} = \frac{Q(H_2SO_4)_4 \times M(gypse)}{M(H_2SO_4)} = \frac{0.806 \times 136}{98} = -1.12 \text{ t/h}$$

**Quantité totale du gypse à la sortie du filtre :**

$$Q_{gypse_{total}} = Q_{gypse_1} + Q_{gypse_2} + Q_{gypse_3} - Q_{gypse_4} = 275.39 \text{ t/h}$$

Donc on peut conclure que pour chaque tonne de  $P_2O_5$  produit, on produit cinq tonnes de gypse.

**Quantité de phosphate non attaqué et évacuer avec le gypse :**

$$Q_{Phosphate_{non\ attaqué}} = Q_{phosphate_{sec}} \times (1 - \text{rendement chimique})$$

$$Q_{Phosphate_{non\ attaqué}} = 193.09(1 - 0.9448) = 10.66 \text{ t/h}$$

**Quantité totale du solide dans la bouille :**

$$Q_{solide_{bouillie}} = Q_{gypse_{totale}} + Q_{phosphate_{non\ attaqué}}$$

$$Q_{solide_{bouillie}} = 275.39 + 10.66 = 286.05 \text{ t/h}$$

**Bilan par rapport au  $P_2O_5$  de l'unité attaque/filtration** **$P_2O_5$  d'acide produit (28%) :**

$$\text{Pour une cadence de 100\%: } Q(P_2O_5) = \frac{1325}{24} = 55.21 \text{ t/h}$$

 **$P_2O_5$  de la pulpe :**

$$\text{Débit de } P_2O_5 \text{ (entrée)} = 58.435 \text{ t/h}$$

**Pertes en  $P_2O_5$  dans le gypse:**

Le tableau rassemble les différentes pertes en  $P_2O_5$  dans le gypse:

Type de perte	Syncristallisé	Inattaqué	Soluble Eau	Totale
Perte en $P_2O_5$ (%)	0.6212	0.2002	0.24	1.0614

Tableau : Pertes en  $P_2O_5$  dans le gypse

$$\text{Perte en } P_2O_5 = P_2O_5 \text{ (soluble eau)} + P_2O_5 \text{ (inattaqué)} + P_2O_5 \text{ (syncristallisé)}$$

$$\begin{aligned} \text{Perte en } P_2O_5 &= 0.24 + 0.6212 + 0.2002 \\ &= 1.0614 \% \text{ (par rapport à la quantité du gypse)} \end{aligned}$$

$$\text{Donc la quantité des pertes en } P_2O_5 = Q(gypse) \times \text{perte en } P_2O_5(\%)$$

$$Q(\text{perte en } P_2O_5) = 303.84 \times 0.010614 = 3.225 \text{ t/h}$$

**Quantité de  $P_2O_5$  de la bouillie à la sortie de la cuve d'attaque :**

$$Q(P_2O_5)_{bouillie} = \% (P_2O_5)_{bouillie} \times Q_{liquide\ dans\ la\ bouillie} + Q(\text{perte en } P_2O_5)$$

$$\text{avec } Q_{\text{liquide dans la bouillie}} = \frac{Q_{\text{solide bouillie}}}{T_{\text{aux solide bouillie}}} \times (1 - T_{\text{aux solide bouillie}})$$

$$Q_{\text{liquide dans la bouillie}} = \frac{303.84}{0.3098} \times (1 - 0.3098) = 676.79 \text{ t/h}$$

$$Q(P_2O_5)_{\text{bouillie}} = 0.25 \times 676.79 + 3.22 = 172.42 \text{ t/h}$$

**Quantité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d'acide de retour :**

$$Q(P_2O_5)_{\text{bouillie}} = Q(P_2O_5)_{\text{acide produit}} + Q(P_2O_5)_{\text{acide de retour}} + Q(\text{perte en } P_2O_5)$$

$$Q(P_2O_5)_{\text{acide de retour}} = Q(P_2O_5)_{\text{bouillie}} - Q(P_2O_5)_{\text{acide produit}} - Q(\text{perte en } P_2O_5)$$

$$Q(P_2O_5)_{\text{acide de retour}} = 172.42 - (55.21 + 3.225) = 113.99 \text{ t/h}$$

**Bilan d'eau au niveau de l'attaque-filtration :**

**Débit d'eau d'entrée :**

**Quantité d'eau apportée par la pulpe :**

$$\text{Humidité à l'entrée de la pulpe est : } H = \frac{Q(H_2O)_{\text{pulpe}}}{Q(H_2O)_{\text{pulpe}} + Q(P_2O_5)_{\text{sec}}}$$

$$Q(H_2O)_{\text{pulpe}} = \frac{1 - T_{\text{solide pulpe}}}{T_{\text{solide pulpe}}} \times Q_{\text{phosphate sec}}$$

$$Q(H_2O)_{\text{pulpe}} = \frac{1 - 0.5846}{0.5846} \times 193.09 = 137.2 \text{ t/h}$$

Quantité d'eau apportée par l'acide sulfurique :  $Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_{\text{total}}}$

On peut classer l'eau apporté par l'acide phosphorique en deux parties :

Eau de dilution :

$$Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_d} = (1 - \%H_2SO_4) \times Q_{H_2SO_4}$$

$$Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_d} = 177.119 \times (1 - 0.985) = 2.66 \text{ t/h}$$

Eau de constitution :

$$Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_c} = \frac{Q(H_2SO_4) \times M(H_2O)}{M(H_2SO_4)}$$

$$Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_c} = \frac{177.119 \times 18}{98} = 32.53 \text{ t/h}$$

**Eau totale apportée par l'acide sulfurique :**

$$Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_{\text{total}}} = Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_c} + Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_d}$$

$$Q(H_2O)_{(H_2SO_4)_{\text{total}}} = 32.53 + 2.66 = 35.19 \text{ t/h}$$

**Eau produit par les réactions d'attaque :  $Q(H_2O)_{\text{réactions}}$**



**Réaction (5) :**

$$n(H_2O) = 2 \times n(SiO_2) \times \text{taux d'attaque}$$

$$Q(H_2O)_5 = \frac{2 \times m(SiO_2) \times \text{taux d'attaque} \times M(H_2O)}{M(SiO_2)}$$

$$Q(H_2O)_5 = \frac{2 \times (0.0334 \times 193.09) \times 0.1 \times 18}{60} = 0.39 \text{ t/h}$$

Equation générale pour les réactions 7, 8, 9, 10 et 11

$$n(H_2O) = n(H_2SO_4)$$

$$Q(H_2O)_i = \frac{m(H_2SO_4)_i \times M(H_2O)}{M(H_2SO_4)}$$

**Réaction (7) :**

$$Q(H_2O)_7 = 0.41 \text{ t/h}$$

**Réaction (8) :**

$$Q(H_2O)_8 = 0.14 \text{ t/h}$$

**Réaction (9) :**

$$Q(H_2O)_9 = 0.31 \text{ t/h}$$

**Réaction (10) :**

$$Q(H_2O)_{10} = 0.02 \text{ t/h}$$

**Réaction (11) :**

$$Q(H_2O)_{11} = 0.34 \text{ t/h}$$

$$Q(H_2O)_{réactions} = 1.61 \text{ t/h}$$

**Débit d'eau de sortie :**

Quantité d'eau évaporée de l'unité d'attaque-filtration :  $Q(H_2O)_{\text{évaporée}}$

D'après les analyses d'humidité à l'entrée du tour d'assainissement des gaz provenant de la cuve d'attaque on trouve que :

Humidité à l'entrée :  $H_e = 0,38$

Et le débit des gaz à l'entrée du tour d'assainissement :  $93.5 \text{ t/h}$

$$\text{Donc} \quad Q(H_2O)_{\text{évaporée}} = 0.38 \times Q(\text{gaz})$$

$$Q(H_2O)_{\text{évaporée}} = 0.38 \times 93.5 = 35.53 \text{ t/h}$$

**Eau d'acide (28%) :**  $Q(H_2O)_{\text{acide produit}}$

$$Q_{\text{acide produit}} = Q(P_2O_5)_{\text{acide produit}} + Q(H_2O)_{\text{acide produit}} + Q(\text{impuretés})_{\text{acide produit}}$$

$$Q(H_2O)_{acide\ produit} = 223.04 - (55.21 + 9.01) = 158.82\ t/h$$

**Quantité d'eau apportée par le gypse :**  $Q(H_2O)_{gypse\ totale}$

Eau de constitution du gypse :  $Q(H_2O)_{gypse\ c}$

Eau dans la structure cristalline de sulfate de calcium dihydrate.

$$Q(H_2O)_{gypse\ c} = Q_{gypse} \times \frac{2M(H_2O)}{M(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}$$

$$Q(H_2O)_{gypse\ c} = 275.39 \times \frac{2 \times 18}{172} = 57.64\ t/h$$

Humidité du gypse  $Q(H_2O)_{gypse\ h}$

Pertes en masse dans le gypse sont variés de :  $H_{gypse} = 29.79\ \%$

Donc la quantité d'eau perdue avec le gypse est:  $Q(H_2O)_{gypse\ h}$

$$= \left( \frac{Q_{gypse}}{1 - H_{gypse}} \right) \times H_{gypse}$$

$$Q(H_2O)_{gypse\ h} = \left( \frac{275.39}{1 - 0.2979} \right) \times 0.2979 = 116.85\ t/h$$

Alors:  $Q(H_2O)_{gypse\ totale} = Q(H_2O)_{gypse\ c} + Q(H_2O)_{gypse\ h}$

$$Q(H_2O)_{gypse\ totale} = 57.64 + 116.85 = 174.49\ t/h$$

**Quantité d'eau d'acide retour :**  $Q(H_2O)_{acide\ retour}$

Selon le procédé de Jacobs le titre en  $P_2O_5$  d'acide de retour doit être de 20 à 22 %. Pour notre calcul on prend un titre de 21 % en  $P_2O_5$  d'acide de retour. Donc la quantité d'eau d'acide retour est :

$$Q(H_2O)_{acide\ retour} = \frac{Q(P_2O_5)_{acide\ retour}}{0.21} \times (1 - 0.21) - impuretés$$

$$Q(H_2O)_{acide\ retour} = \frac{113.99}{0.21} (1 - 0.21) - 0.04 \left( \frac{113.99}{0.21} \right) = 407.11\ t/h$$

**Quantité d'eau de lavage du gâteau :**  $Q(H_2O)_{lavage}$

$$Q(H_2O)_{lavage} = [Q(H_2O)_{acide\ produit} + Q(H_2O)_{(gypse)\ totale} + Q(H_2O)_{\text{évaporée}}] - [Q(H_2O)_{pulpe} + Q(H_2O)_{(H_2SO_4)\ totale} + Q(H_2O)_{réactions}]$$

$$Q(H_2O)_{lavage} = [158.82 + 174.49 + 35.53] - [137.2 + 35.19 + 1.61] = 194.84\ t/h$$

**Quantité d'eau de la bouillie :**  $Q(H_2O)_{bouillie}$

$$\begin{aligned} Q(H_2O)_{bouillie} &= Q(H_2O)_{acide\ retour} + Q(H_2O)_{pulpe} + Q(H_2O)_{(H_2SO_4)\ totale} \\ &\quad + Q(H_2O)_{réactions} - Q(H_2O)_{\text{évaporée}} \end{aligned}$$

$$Q(H_2O)_{bouillie} = 407.11 + 137.2 + 35.19 + 1.61 - 35.53 = 545.58\ t/h$$

## Bilan global de l'unité attaque –filtration

Après avoir déterminé les différents débits de l'unité attaque –filtration, dans cette partie on va déterminer le débit d'acide recycle et de la bouillie afin d'établir un bilan global sur l'unité pour valider l'hypothèse de conservation de la matière.

**Débit d'acide recyclé :**

$$Q_{acide\ retour} = \frac{Q_{(P_2O_5)acide\ retour}}{\text{titre d'acide retour}} \times 1.02$$

$$Q_{acide\ retour} = \frac{113.99}{0.21} \times 1.02 = 553.67 \text{ t/h}$$

**Débit de la bouillie à la sortie de la cuve :**

$$Q_{bouillie} = Q_{pulpe} + Q_{totale\ d'H_2SO_4} + Q_{acide\ retour} - Q_{(H_2O)é vaporée}$$

$$Q_{bouillie} = 330.29 + 117.119 + 553.67 - 35.53 = 1025.549 \text{ t/h}$$

**Débit du solide évacué (gypse + impuretés) :**

$$Q_{solide} = [Q_{bouillie} + Q_{(H_2O)lavage}] - [Q_{acide\ produit} + Q_{acide\ retour}]$$

$$Q_{solide} = [1025.549 + 194.84] - [223.05 + 553.67] = 443.669 \text{ t/h}$$

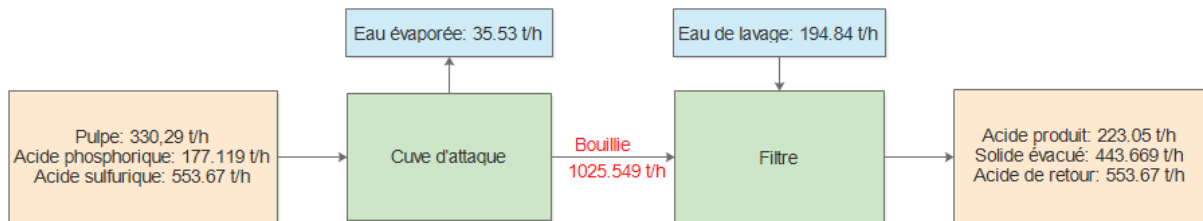


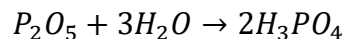
Figure : Bilan global de la production d'acide phosphorique

## III. Bilan d'énergie

**Enthalpie de la pulpe à l'entrée :**

$$\Delta H_p = Q_p \times C_{p_p} \times (T_p - T_0) = 330.29 \times 0.23 \times (36 - 25) = 835.63 \text{ kcal/h}$$

**Enthalpie de dilution d'acide phosphorique :**



$$\text{avec } \Delta H_{H_3PO_4}(100\%) = -303.6 \text{ kcal/mol et } \Delta H_{H_3PO_4}(40\%) = -308.2 \text{ kcal/mol}$$

$$28\% \text{ de } P_2O_5 \text{ dans l'acide produit} \rightarrow 72\% \text{ d'eau}$$

$$\text{masse de } H_2O = \frac{3 \times M_{H_2O} \times Q_{P_2O_5}}{M_{P_2O_5}} = \frac{3 \times 18 \times 55.21}{142} = 21 \text{ t/h}$$

$$\text{L'eau dans l'acide} = \frac{55.21}{0.28} - 55.21 = 141.97 \text{ t/h}$$

$$\text{Eau de dilution} = 141.97 - 21 = 120.97 \text{ t/h}$$

$$\text{masse de } H_3PO_4 = \frac{3 \times M_{H_3PO_4} \times Q_{P_2O_5}}{M_{P_2O_5}} = \frac{3 \times 98 \times 55.21}{142} = 76.21 \text{ t/h}$$

$$\Delta H_{dil.} = \frac{2 \times Q_{P_2O_5} \times (\Delta H_{H_3PO_4}(100\%) - \Delta H_{H_3PO_4}(40\%))}{M_{P_2O_5}}$$

$$\Delta H_{dil.} = \frac{2 \times 55.21 \times (-303.6 + 308.2)}{142 \cdot 10^{-6}} = 3576985.915 \text{ kcal/h}$$

### Enthalpie de la bouillie vers les filtres

$$\Delta H_B = Q_B \times Cp_B \times (T_B - T_0) = 1025.549 \times 0.56 \times (80 - 25) = 31586.91 \text{ kcal/h}$$

### Enthalpie d'acide sulfurique (98.5 %)

$$\begin{aligned} \Delta H_{H_2SO_4} &= Q_{H_2SO_4} \times Cp_{H_2SO_4} \times (T_{H_2SO_4} - T_0) = 553.67 \times 0.338 \times (45 - 25) \\ &= 3742.81 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

### Enthalpie de dilution d'acide sulfurique (98.5 %)

$$\Delta H_{dil.} = Q_{H_2SO_4} \times H_{dil.} = 553.67 \times 172.65 = 95591.13 \text{ kcal/h}$$

### Enthalpie d'acide de retour

$$\Delta H_{AR} = Q_{AR} \times Cp_{AR} \times (T_{AR} - T_0) = 177.119 \times 0.83 \times (64 - 25) = 5733.34 \text{ kcal/h}$$

### Formule générale de la chaleur d'un mélange



$$Q = (n_A + n_B)h_{mix}(T) - n_A h_A(T_1) - n_B h_B(T_2)$$

$$Q = (n_A + n_B)h_{mix}(T)$$

$h_{mix}(T)$  relative à la reference:

$$\begin{aligned} h_{mix}(T) &= x_A [h_A(25) - h_A(T_1)] + x_B [h_B(25) - h_B(T_2)] \\ &\quad + [h_m(25) - x_A h_m(25) - x_B h_m(25)] + [h_m(T) - h_m(25)] \end{aligned}$$

$$h_{mix}(T) = x_A \int_{T_1}^{25} Cp_A dT + x_B \int_{T_2}^{25} Cp_B dT + \Delta h_{mix}(25) + \int_{25}^T Cp_m dT$$

## Bilan énergétique au niveau des certains équipements :

$$Q = \Delta H$$

Echangeur de chaleur:  $Q = -1953257.84 \text{ kJ/h}$



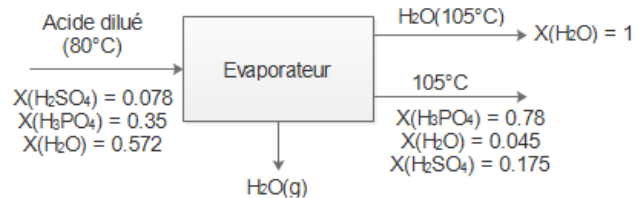
Echangeur de chaleur:  $Q = -793963 \text{ kJ/h}$



Reacteur:  $Q = -1796315.59 \text{ kJ/h}$



Evaporateur:  $Q = -27377336 \text{ kJ/h}$



## IV. Paramètres cinétiques utilisés pour la résolution des PBEs par la méthode de Lattice Boltzmann :

Pour la cristallisation 1D :  $\beta = 1$ ;  $t_f = 1000\text{s}$ ;  $\beta = 1$ ;  $L_{\min} = 0$ ;  $L_{\max} = 2000$

Pour la cristallisation 2D :  $\beta = 0.985$ ;  $t_f = 80\text{s}$ ;  $x_{\min} = 0$ ;  $x_{\max} = 40$ ;  $y_{\min} = 0$ ;  $y_{\max} = 80$

Pour la cristallisation 3D :  $\beta = 0.985$ ;  $t_0 = 500\text{s}$ ;  $t_f = 1100\text{s}$ ;  $x_{\max} = 30$ ;  $y_{\max} = 40$ ;  $z_{\max} = 40$

Les paramètres cinétiques sont :

$b = 1.78$  : paramètre cinétique pour la nucléation

$k_b = 4.64 \times 10^{-7}$  : paramètre cinétique pour la nucléation

$g = 1.32$  : paramètre cinétique pour la croissance

$k_g = 1.16 \times 10^{-2}$  : paramètre cinétique pour la nucléation

$\rho_c = 2.302 \times 10^{-12}$  : densité de cristal

$C = 0.493$ ; concentration initiale

## V. Démonstration de la relation TS (taux de solide)

$$M_b = M_g + M_{fb}$$

$$V_b = V_g + V_{fb}$$

$$\text{Donne } \frac{M_b}{D_b} = \frac{M_g}{D_g} + \frac{M_{fb}}{D_{fb}}$$

$$\text{Donne } M_{fb} = M_b - M_g$$

$$\frac{M_b}{D_b} = \frac{M_g}{D_g} + \frac{(M_b - M_g)}{D_{fb}}$$

$$\frac{M_b}{D_b} = \frac{M_g}{D_g} + \frac{M_b}{D_{fb}} - \frac{M_g}{D_{fb}}$$

$$\frac{M_b}{D_b} - \frac{M_b}{D_{fb}} = \frac{M_g}{D_g} - \frac{M_g}{D_{fb}}$$

$$M_b \left( \frac{1}{D_b} - \frac{1}{D_{fb}} \right) = M_g \left( \frac{1}{D_g} - \frac{1}{D_{fb}} \right)$$

$$TS = \frac{M_g}{M_b} = \frac{D_g(D_b - D_{fb})}{D_b(D_g - D_{fb})}$$

- **TS** : taux de solide en % massique.
- **Dg** : densité du gypse = 2,35.
- **Db** : densité de bouillie.
- **Dfb**: densité de filtrat bouillie.

Comme le taux de solide est une conséquence de Db et Dfb et pour ne pas affecter la densité Dfb son réglage se fait de la même façon que pour la densité de la bouillie.

## VI. Modèle Simulink du réacteur :

En utilisant la plateforme Simulink (Matlab), on peut décrire les bilans massique et énergétique du réacteur.

