



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم : / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Etude de liquéfaction de chlore au sein de l'entreprise Adwan Chemicals Algéria

Présenté par

1-Benhamou Hadria

2-Aissa Rachida

Soutenu le 22/06/ 2023 devant le jury composé de :

Président :	Driouch Aouatef	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Benalioua Bahia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Benhouria Assia	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Dédicaces

Au nom de Dieu le Clément le Miséricordieux, louange à ALLAH le tout puissant. En tout premier lieu, je remercie le bon DIEU, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je dédie mon mémoire à :

Mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments pour leurs patiente illimité, leur encouragement contenu, leur aide et témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices,

Mes chères sœurs et frères pour leur grand amour et soutien qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude,

*Mes professeurs et mes enseignants pendant ces cinq ans dans l'université, surtout mon encadreur **Dr. Benhouria Assia** pour son guide, tutorat et encouragement au cours de préparation de mémoire.*

Mon amie et binôme Rachida,

A mes amis et tous les membres de ma famille et à ceux que j'aime

Benhamou Hadria

Je dédie ce mémoire particulièrement :

Aux personnes qui ont partagé avec moi cette année en toutes ses couleurs.

Mon symbole de patience, d'amour et de tendresse Ma très chère mère.

Mon très cher père, cette flamme de sacrifice et d'honnêteté que je remercie pour tout ce qu'il a donné.

Mes frères et ma sœur, ma source de joie qui m'ont toujours encouragé.

Et surtout mon binôme Hadria qui a partagé avec moi ce travail.

À mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Aissa Rachida

Remerciements

Nous remercions notre dieu qui nous a donné la force et la patience pour terminer ce travail.

*Nous remercions profondément notre encadreur **Dr Benhouria Assia**, docteur à l'université de Mostaganem, Pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail. Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.*

*Nous remercions **Mme driouch aouatef** d'avoir accepté de présider le jury. Nous remercions **Mme Benalioua bahia** qui a pris la peine d'examiner ce modeste travail.*

*Mes sincères remerciements sont dédiés également à Monsieur **Samir BRAHMA**, les ingénieurs de DCS, tout le personnel de laboratoire et toutes personnes ayant contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail trouvent ici le témoignage de mon profond respect.*

Un grand merci à tous ceux qui nous ont soutenus durant nos études.

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I	
Figure I.1 : ADWAN Chemicals industries Company (ACIC).	3
Figure I.2 : Situation géographique du complexe ADWAN Chemicals Algérie.	4
Figure I.3 : Organigramme de l'entreprise ADWAN Chemicals.	5
Figure I.4 : (a) Lavage de sable, (b) Séchage de sable.	9
Figure I.5 : (a) Tamisage et stockage de la farine de silice, (b) La farine de silice.	9
Figure I.6 : Laboratoire d'analyse de chlore et dérivées.	9
Figure I.7 : laboratoire d'analyse de sable.	12
Figure I.8 : Application de chlore.	16
Figure I.9 : Les étapes de liquéfaction du chlore.	17
Figure I.10 : Sel brute et les deux tapis.	18
Figure I.11 : Saturateur.	18
Figure I.12 : Les trois réacteurs T-102, T-104, T-106.	19
Figure I.13 : Décanteur T-108.	20
Figure I.14 : Bac de stockage T-110 avec deux pompes P-110A et P-110B.	20
Figure I.15 : La filtration : (a) les deux filtres F-111A et F-111B, (b) L'entrée de cellulose, (c) Coupe d'un élément filtrant.	21
Figure I.16 : Les étapes de filtration de la saumure: (a) Formation de pre-coat, (b) Formation de gâteau de filtration, (c) Enlèvement de gâteau de filtre.	21
Figure I.17 : a) bac de stockage T-115, b) Echangeur de chaleur à plaque.	22
Figure I.18 : Les trois colonnes en série V-115A ; B et C.	22
Figure I.19 : Electrolyseur de chlorure.	23
Figure I.20 : Schéma d'électrolyse à membrane.	24
Figure I.21 : (a) Sécheur C-161 et C-162 ; (b) Echangeur de chaleur HE-161.	26
Figure I.22 : Schéma de refroidissement et séchage du chlore.	26
Figure I.23 : (a) Compresseur à anneau liquide; (b) Séparateur D-161; (c) Séparateur XD-161.	27
Figure I.24 : Echangeur de chaleur tubulaire à calendre HE-162.	28
Figure I.25 : Schéma de liquéfaction de chlore.	28
Figure I.26 : Schéma de les réservoirs de stockage T-162 A /B.	29
Figure I.27 : Les bouteilles de chlore liquides.	29

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma d'un filtre en fibre de verre.	32
Figure II.2 : (a) Na_2SO_4 , (b) Cristallisation de Na_2SO_4	38
Figure II.3 : La boue dans D-162.....	40
Figure II.4 : Corrosion dans T-162D.....	41

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Résultats d'analyse de pourcentage massique de H_2SO_4 au niveau du laboratoire.	43
Tableau II.2 : Résultats d'analyse de pourcentage massique de Cl_2 libre au niveau du laboratoire.	43

Sommaire

Chapitre I : Partie théorique.....	3
I.1 Généralité sur l'entreprise ADWAN Chemicals Cie Algérie	3
I.1.1 Situation géographique	4
I.1.2 L'organigramme de l'entreprise ADWAN Chemicals	4
I.1.3 Direction générale	6
a) Direction d'approvisionnement.....	6
b) Direction d'administration et finances.....	6
c) Direction technique.....	7
d) Direction des projets.....	7
e) Direction des vents.....	8
I.1.4 Les activités de l'établissement.	8
a) Usine de sable.....	8
b) Usine de chlore et dérivés.....	10
I.1.5 Laboratoire Contrôle de Qualité	11
I.2 Généralité sur chlore.....	12
I.2.1 Historique de chlore.....	12
I.2.2 Propriétés physico-chimiques de chlore	13
I.2.3 Les applications de chlore	14
a) Polymères contenant du chlore (35%).....	14
b) Polymères exempts de chlore (16%).....	14
c) Produits chimiques intermédiaires (24%).....	15
d) Les produits de chimie minérale (19%).....	15
e) Les solvants chlorés (4%).....	15
f) Chlore élémentaire (2%).....	15
I.3 Procédé de liquéfaction de chlore.....	16
I.3.1 Traitement du la saumure.....	18
a) Saturation.....	18
b) Traitement chimique de la saumure.....	19
c) Traitement physique de la saumure.....	20
d) Filtration de la saumure.....	20
e) Déionisation (purification) de la saumure.....	22
f) L'électrolyse.....	23
I.3.2 Traitement du chlore.....	24
a) Refroidissement et séchage du chlore	25
b) Compression du chlore.....	26
c) Liquéfaction du chlore.....	27

d)	Stockage et remplissage du chlore liquide.....	28
Chapitre II : Partie expérimentale.....		30
II.1	Matériels et méthodes.....	30
II.1.1	Les techniques de traitement de chlore.....	30
II.1.1.1	Refroidissement et filtration du chlore.....	30
a)	Définition du refroidissement.....	30
b)	Définition de la filtration.....	31
c)	Méthode de Refroidissement et filtration de chlore.....	32
II.1.1.2	Séchage.....	33
a)	Définition de séchage.....	33
b)	Méthode de séchage.....	33
II.1.1.3	Compression du chlore.....	33
a)	Définition de compression.....	33
b)	Méthode de compression.....	34
II.1.1.4	Liquéfaction.....	34
a)	Définition de liquéfaction.....	34
II.1.2	Analyses effectuées au niveau du laboratoire.....	35
II.1.2.1	Détermination de l'acide sulfurique et de chlore libre dans l'acide sulfurique dans la sortie du séchage du chlore.....	35
a)	Réactifs.....	35
b)	Appareillage.....	36
c)	Procédures.....	36
d)	Calcul.....	37
II.2	Résultats et discussions.....	37
II.2.1	Probabilités données par les chimistes.....	37
II.2.2	Recommandation.....	37
II.2.3	Les problèmes techniques qui ont conduit à la fermeture de l'usine.....	38
a)	La cristallisation.....	38
b)	Blocage.....	39
c)	Corrosion.....	40
II.2.4	Les préventions des problèmes pour assurer une liquéfaction optimale.....	41
II.2.5	Résultats des analyses effectuées au niveau du laboratoire.....	43

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie chimique est le secteur le quel l'activité consiste à fabriquer des produits chimiques de base, des produits chimiques intermédiaires et produits finis par synthèse chimique contrôlée dont l'industrie du chlore fait partie [1].

En effet, Adwan Chemical Company est une entreprise associée à l'industrie chimique de premier plan en Algérie spécialisée dans la production de chlore et d'autres produits chimiques de base utilisés dans diverses industries [2].

Le chlore est l'agent oxydant et bactéricide le plus universel [3], est connu depuis l'Antiquité, mais découvert il y a à peine deux siècles, le chlore est un élément essentiel de notre vie quotidienne. Sous forme de sel NaCl en grande quantité dans l'océan, il est facilement électrolysable ce qui permet d'en obtenir une forme très pure : le dichlore gazeux. De nombreux composés chlorés aux multiples applications sont alors synthétisables : désinfectants, gaz de combat, anesthésiants, agents pour la chimiothérapie etc. Ces utilisations plus ou moins récentes, exploitent les propriétés physico-chimiques du chlore, qu'il partage avec les autres halogènes. Sa place particulière dans le tableau périodique et sa grande disponibilité fait toute fois du chlore un élément qui se démarque et indispensable au chimiste [4].

Le chlore est de loin le plus abondant dans la nature et aussi le plus facile à produire et à utiliser, cela explique son rôle prédominant et irremplaçable dans l'industrie chimique, dans tous les secteurs industriels et dans notre vie quotidienne [5]. Cependant, les accidents liés au chlore ont fait beaucoup de victimes humaines au cours des dernières décennies. De plus, le taux de chlore était élevé chez les victimes 30,9 % après le monoxyde de carbone, qui était de 41,7 % chez les victimes. Ainsi, faire des conceptions ou des modifications intrinsèquement plus sûres pour les industries de traitement du chlore est d'un grand intérêt [6, 7].

Quarante millions de tonnes de chlore ont été produites dans le monde en 1995, plus de 85% de tous les produits pharmaceutiques et plus de la moitié des produits commercialisés par l'industrie chimique sont des dérivés de la chimie du chlore. 1500 de ces produits ont été répertoriés : ils sont utilisés dans tous les secteurs industriels et économiques tels que la santé, l'agroalimentaire, le bâtiment, les textiles, les transports, les loisirs, les cosmétiques, etc., comme l'une des matières premières les plus abondantes et les plus faciles à collecter et à

traiter sur terre, le chlorure de sodium est l'un des plus importants sur les plans technique et socioéconomique[8].

Le chlore liquéfié est un gaz toxique et corrosif qui peut causer des brûlures chimiques graves s'il entre en contact avec la peau, les yeux ou les voies respiratoires. Il peut également réagir violemment avec d'autres produits chimiques, tels que les hydrocarbures, les solvants et les métaux, ce qui peut entraîner des incendies, des explosions ou des émanations de gaz toxiques.

En raison de sa dangerosité, le chlore liquéfié doit être manipulé avec une grande prudence et stocké dans des conteneurs spéciaux conçus pour résister à la pression et à la corrosion [9].

L'objectif de notre travail consiste à étudier le processus de liquéfaction du chlore au niveau de l'entreprise Adwan Chemicals Company Algeria et les problèmes qui ont diminué la quantité et la qualité du gaz liquéfié

Ce mémoire débute par une introduction générale suivie par deux chapitres :

Le premier chapitre comprend une présentation du complexe Adwan Chemicals Company Algeria tout en définissant ses différentes unités, l'historique du chlore fabriqué dans le complexe, ses propriétés et ses applications. Ensuite, on aborde en détail la liquéfaction de chlore.

Le deuxième chapitre regroupe les matériels et les méthodes de liquéfaction de chlore dans le complexe, ses analyses effectuées au niveau du laboratoire. On termine par une discussion des problèmes techniques qui ont conduit à la fermeture de l'usine, et les résultats des analyses effectuées.

Finalement, nous terminons notre travail par une conclusion dans laquelle les résultats trouvés sont récapitulés.

Chapitre 1

Chapitre I : Partie théorique

I.1 Généralité sur l'entreprise ADWAN Chemicals Cie Algérie

ADWAN Chemicals industries company (ACIC) (figure I.1) est une société privée saoudienne fondée en 2004 mais de droit algérien. La société se spécialise dans la fabrication des produits chimiques à base de silice et d'autres produits chimiques inorganiques. (ACIC) crée plusieurs usines de fabrication en Afrique du nord. Les produits (ACIC) sont vendus à 1225 clients dans plus de 330 pays et desservant plus de 40 applications. L'entreprise est certifiée ISO 9001-2008 qui travaille avec des entreprises internationales.

L'organisation du contrôle est bien équipée avec des instruments de mesure et d'analyse modernes. Après la continuation de l'analyse chimique et physique pendant la production des produits chimiques il faut assurer la stabilité des spécifications. Cela se reflète dans la clientèle exigeante de l'entreprise.

L'existence d'une société d'une telle envergure contribue activement au développement économique de la région. La vocation principale de l'entreprise est de garantir aux clients locaux et étrangers une gamme de produits de haute qualité [2].



Figure I.1 : ADWAN Chemicals industries Company (ACIC).

I.1.1 Situation géographique

D'une superficie de 70000 m², le complexe Adwan chemicals Cie Algérie SPA est situé à l'ouest Algérien dans la zone industrielle N°02 et 03 de la commune de Fornaka, wilaya de Mostaganem. Elle offre 200 postes d'emploi (figure I.2) [2].



Figure I.2 : Situation géographique du complexe ADWAN Chemicals Algéria.

I.1.2 L'organigramme de l'entreprise ADWAN Chemicals

L'organisation de l'entreprise ADWAN chemicals est conçue à partir d'une coordination complète entre les différentes unités de la société dans le but d'obtenir une utilisation rentable des moyens fournis.

Le fonctionnement de la société est géré suivant un organigramme, (décrit sur la figure I.3) est composé d'un Conseil d'administration et une direction exécutive situés en Arabie Saoudite et d'une direction générale située en Algérie supervisant cinq sous-directions.

Chaque direction assure le suivi continu des activités de plusieurs départements pour répondre convenablement aux exigences clientèles [2].

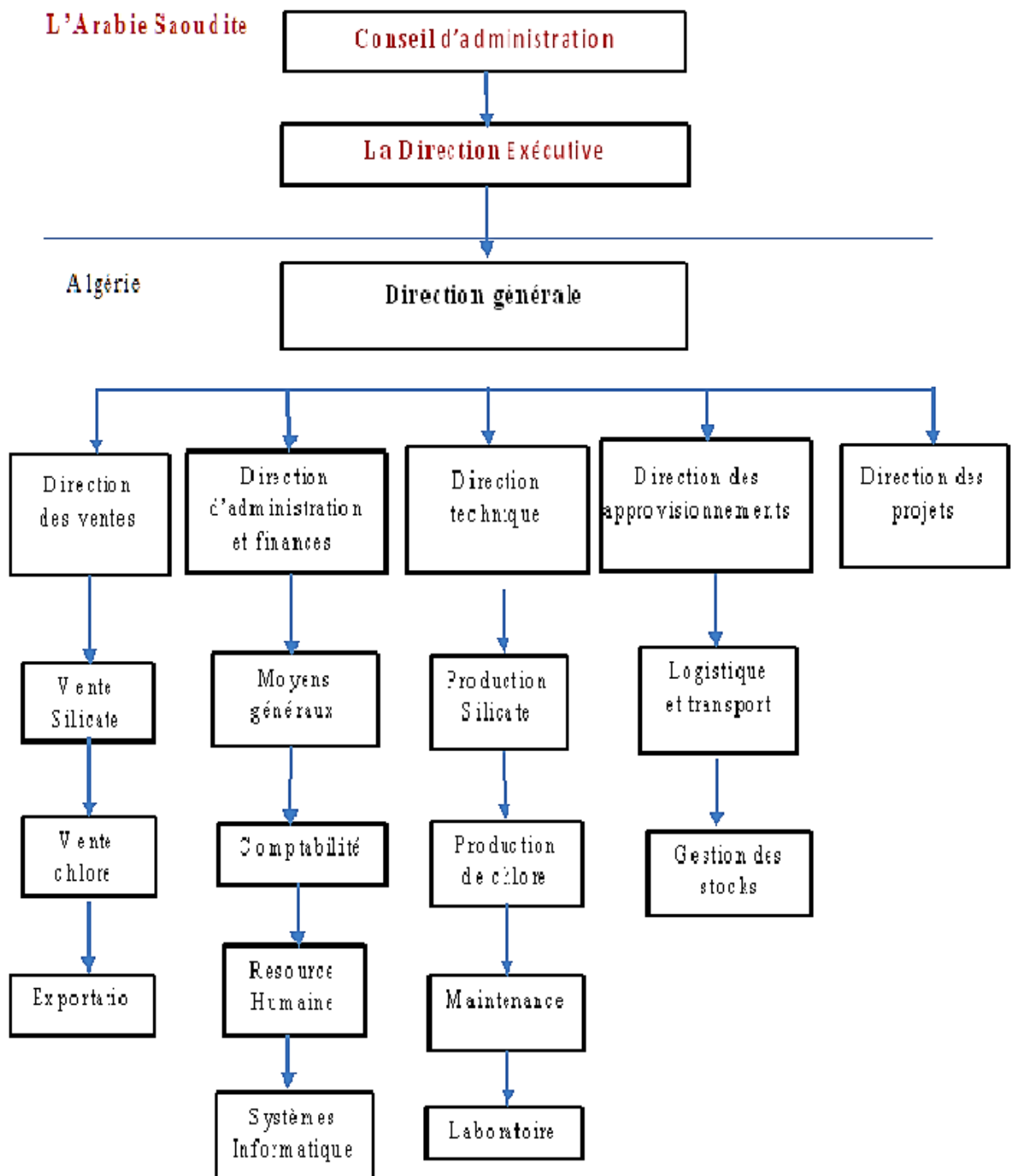


Figure I.3 : Organigramme de l'entreprise ADWAN Chemicals.

I.1.3 Direction générale

Il supervise la gestion quotidienne de l'unité c'est le responsable direct du suivi des départements et division de l'unité pour le suivi continu de l'activité et des conditions de travail de l'unité, ainsi que l'accès aux différentes informations nécessaires à la gestion afin de prendre des décisions et de signer tous les documents.

a) Direction d'approvisionnement

- **Département de la logistique et transport** : Il est responsable de fournir tous les moyens de transport et la machinerie lourde tels que les grues et les tracteurs ; tout en respectant les délais spécifiés.
- **Département de la gestion de stocks** : il est responsable d'effectuer tous les achats d'équipements, pièces détachées et matières premières lorsqu'un de ces achats est nécessaire, il est exprimé dans un document appelé demande d'achat ou demande de service, et après cela toutes les commandes d'achat doivent être déposées au niveau du service de gestion de stock.

b) Direction d'administration et finances

- **Département des ressources humaine** : il s'occupe de la formation et de l'amélioration de la main-d'œuvre dans l'institution et de tout ce qui touche à ses affaires pour assurer la fourniture des compétences nécessaires, aussi la formulation de divers plans de gestion des ressources humaines en termes de recrutement, poursuivre la carrière professionnelle des travailleurs.
- **Département des systèmes d'informatique** : Il supervise le suivi de toutes les opérations liées aux médias automatisés et la préparation des programmes internes de chaque direction, faire attention à la sécurité des équipements multimédias automatisés, et surveiller le système d'information de l'entreprise.
- **Département de la comptabilité** : Le plan comptable, ce département enregistre toutes les opérations comptables possibles. Vous recevez les fichiers d'achat et de vente, en plus des frais de personnel, son rôle est aussi d'enregistrer et à comptabiliser les taxes et les frais, la révision et le contrôle sont faits périodiquement pour détecter d'éventuelles erreurs.

- Département des moyens généraux : il s'occupe de
 - Viser à atteindre des normes de qualité pour les produits fabriqués selon des normes de qualités internationalement reconnues, ce qui a permis à l'entreprise d'obtenir la certification ISO.
 - La prise en charge des journées de formation, des stages à l'étranger, et mission de travail.
 - La prise en charge du transport des travailleurs.
 - La disponibilité des outils bureautiques.
 - Les opérations bancaires.
 - La prise en charge de paiement des différentes factures.

c) Direction technique

- **Département de la production du chlore** : c'est un département qui s'occupe de la production du chlore et ses dérivés comme la production de soude caustique et l'hydrogène, qui représente deux autres produits de base de l'industrie chimique.
- **Département de la production du silicate** : il est spécialisé dans la production du silicate et ses dérivés.
- **Département de la maintenance** : Ce département effectue tous les travaux de maintenance car il contient des spécialistes dans tous les domaines de la réparation. Il existe deux types de maintenance que le département effectue, à savoir la maintenance des défauts et la maintenance périodique.
- **Département de laboratoire** : il s'occupe du suivi du processus de la production par la réalisation des analyses quotidiennes des produits chimique utilisés ou fabriqués.

d) Direction des projets

Elle s'intéresse à la préparation d'études pour les nouveaux projets à réaliser par l'entreprise et tient à les suivre et à les réaliser.

e) Direction des vents

Elle est responsable du marketing, du contrôle des ventes et de l'orientation de la production de l'entreprise selon les désirs des clients, elle est aussi responsable de l'étude de marche et la prospection des nouveaux marchés.

Aussi elle est chargée du suivi et analyse de l'évolution des ventes afin de répondre aux exigences du marché en termes de qualité et quantité.

- **Département de la vente chlore** : son travail est de réaliser des ventes, couvrir et élargir la part de marché en ce qui concerne la vente du chlore et faire des études de marché pour orienter la direction de la production.
- **Département de la vente silicate** : son travail est de réaliser des ventes, couvrir et élargir la part de marché en ce qui concerne la vente du chlore et faire des études de marché pour orienter la direction de la production.
- **Département de l'exportation** : il s'occupe de la prospection des nouveaux marchés étrangers en faisant des études et des recherches, elle s'occupe aussi des signatures des contrats de vente avec des entreprises à l'extérieur de l'Algérie [2].

I.1.4 Les activités de l'établissement

La société Adwan a deux investissements réalisés : une usine de production de sable et dérivés et une usine de production de chlore et dérivés.

a) Usine de sable

L'usine de production de sable industrielle et dérivés a été mise en service en Février 2008. Depuis, elle produit 300 000 T/an de sable traité, 45 000 T/an de farine de silice et 45 000T/an de silicate de sodium.

Le traitement du sable se fait en trois étapes :

1) Le lavage : la principale fonction de cette unité est le lavage et le trie du sable brute (figure I.4(a)).

2) Le séchage : Dans cette unité le sable humide est séché dans un four rotatif (figure I.4(b)).

3) Le tamisage : pour qu'il puisse être séparé en fractions de différentes tailles selon la granulométrie désirée par les clients (figure I.5(a)).

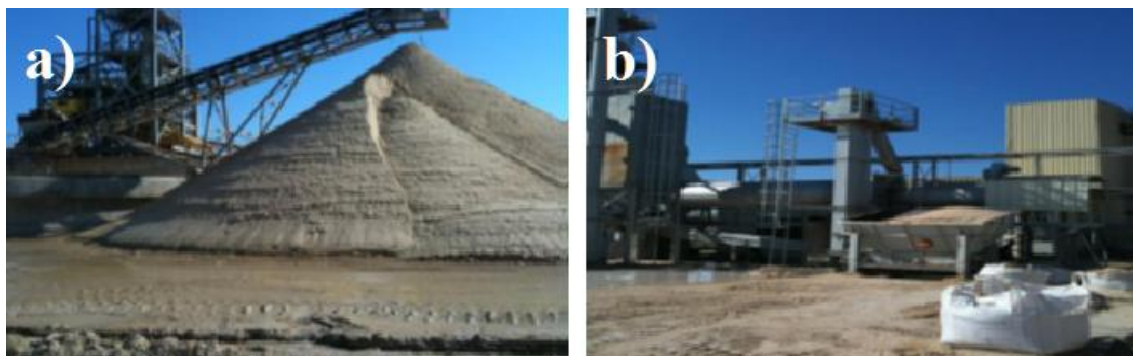


Figure I.4 : (a) Lavage de sable, (b) Séchage de sable.

Quant à la farine de silice, Adwan offre une grande pureté, la farine de silice fine (figure I.5 (b)) avec des tailles de particules allant de 8 à 100 microns est conditionnée dans des emballages différents.

Le silicate de sodium est fait à partir de la silice du sable lessivés sous une pression donnée, ensuite, une solution de soude caustique concentré est ajoutée.

Le sable et ses dérivés sont utilisés dans la production du verre, de PIPE GRP, et de céramique ainsi que la fonderie, le traitement des eaux, la construction chimique, le domaine gazoil, la production de fibres abrasives, le domaine de la détergence et la production de céramique [2].

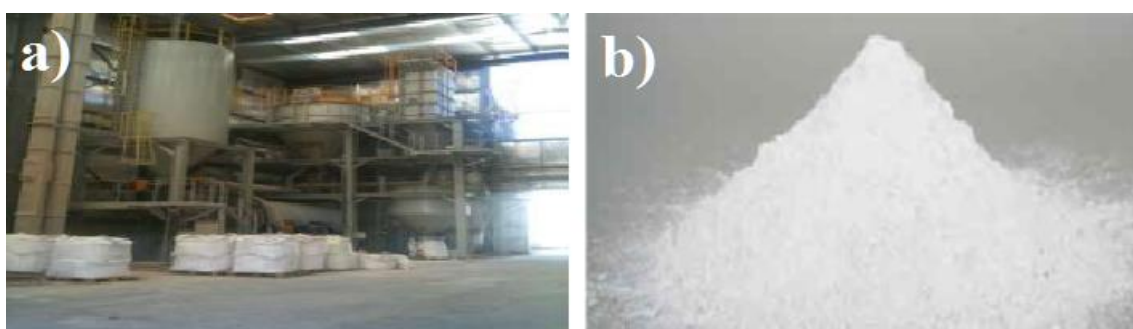
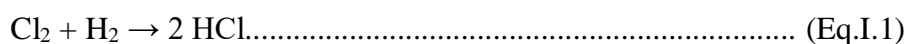


Figure I.5 : (a) Tamisage et stockage de la farine de silice, (b) La farine de silice.

b) Usine de chlore et dérivés

Cette usine a été mise en service un peu plus tard que la première en décembre 2012, elle produit le chlore liquide, la soude caustique, l'hypochlorite de sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferrique.

La capacité de production de l'acide chlorhydrique est de 22300 T/an ; le chlorure d'hydrogène est produit par synthèse directe entre le dichlore et le dihydrogène. La synthèse est réalisée par combustion du dichlore avec le dihydrogène, la température atteinte 5000°C.



La réaction a lieu en présence d'un excès de dihydrogène afin d'être sûr que tout le dichlore a réagi.

Dans la soude caustique, la capacité de production arrive à 24000 T/an ; l'hydroxyde de sodium NaOH est fabriqué par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium NaCl.

Par ailleurs, une quantité de 42000 T d'hypochlorite de sodium est produite chaque année par la même usine: les solutions d'hypochlorite de sodium sont fabriquées par barbotage de chlore (à l'état gazeux) dans de la soude caustique diluée. Le chlore et la soude utilisés sont obtenus par électrolyse de la saumure (NaCl).

On compte également une production de chlore liquide de 35600 T/j : le chlore liquide est fabriqué par l'ajout du chlore gazeux (97%) qui est produit par l'électrolyse de la saumure sur l'acide sulfurique H₂SO₄ afin d'absorber l'eau du chlore, puis il est comprimé par un compresseur et refroidi à l'aide d'un échangeur de chaleur.

Sans oublier enfin le chlorure ferrique qui est obtenue à partir d'une réaction de fer avec le chlore en présence de l'eau :



Les produits fabriqués dans ce secteur sont utilisés dans le traitement des eaux, la production des détergents et dans le domaine gazoil [2].

I.1.5 Laboratoire Contrôle de Qualité

Le laboratoire d'ADWAN Algérie couvre une superficie de 174 m² ; un laboratoire de contrôle de qualité bien équipé, animé par un staff diplômé, qualifié et expérimenté ; Grâce aux études de formulation menées aux analyses physicochimiques effectuées, il constitue le garant de la qualité auprès des clients.

Le laboratoire joue un rôle déterminant au niveau de toutes les étapes de la réalisation du produit. Il intervient au niveau de la sélection des matières premières, telles que le sable brut, la soude caustique écaillée (les principaux ingrédients qui rentrent dans la fabrication de ses produits) et le sel, et contrôle l'évolution de la qualité au cours du processus de fabrication. Le personnel du laboratoire joue le rôle d'interlocuteur technique avec les clients et participe à l'agrément de nouvelles gammes de produits.

Chaque matière première réceptionnée et chaque produit fini fabriqué dans l'entreprise sont systématiquement échantillonnés et analysés dans le laboratoire, pour confirmer leur conformité par rapport aux normes et aux exigences des clients.

Des contrôles de qualité sont effectués en cours de fabrication, pour assurer l'uniformité et la stabilité de la qualité des produits. Enfin, des certificats d'analyse sont délivrés pour accompagner la marchandise expédiée au client [2].



Figure I.6 : Laboratoire d'analyse de chlore et dérivées.



Figure I.7 : laboratoire d'analyse de sable.

I.2 Généralité sur chlore

Le chlore est un élément très important de l'industrie chimique. La production mondiale est de 44 millions de tonnes par an. Le chlore est un élément très réactif qui intervient dans la synthèse et la composition de très nombreux produits. On pourra citer notamment l'acide chlorhydrique, les matières plastiques (PVC par exemple), les produits de désinfection (eau de Javel) [12].

I.2.1 Historique de chlore

Dans le sel de mer, NaCl est connu depuis des milliers d'années. Déjà dans l'Antiquité, les égyptiens évaporaient de l'eau de mer pour le récupérer.

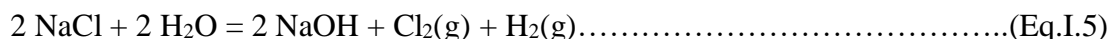
En 1648, une autre forme du chlore a été produite : l'acide chlorhydrique HCl, qui fut obtenu en chauffant du sel (NaCl) et du vitriol (H₂SO₄). Il était nommé esprit de sel, ou acide muriatique (du latin : appartenant au sel ou à l'eau de mer).

Il a fallu attendre 1774 pour que Carl Wilhelm Scheele découvre le chlore sous un autre degré d'oxydation. En faisant réagir du dioxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique, il produisit un gaz de couleur verte : le dichlore Cl₂ (ÉqI.4).



En 1810, ce gaz a été reconnu comme un élément et nommé chlore, du grec khlôros qui signifie vert pâle. Il est le premier halogène à avoir été découvert.

Notons que le chlore est un élément abondant sur Terre, notamment dans les océans où il représente 1,8% en masse, majoritairement sous forme dissoute (NaCl). Il est présent également dans la croûte terrestre à hauteur de 0,017% en masse où on le retrouve majoritairement sous forme de sel gemme (NaCl) dans les mines de sel. L'électrolyse du sel NaCl, qui produit du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ et de la soude NaOH selon l'Équation 5 est alors au coeur d'enjeux économiques.



Le dichlore est obtenu pur et gazeux à une électrode, ce qui permet de l'isoler facilement. L'électrolyse du sel en est alors la principale voie de synthèse.

La production de dichlore s'élève à plus de 160 millions de tonnes par an dans les pays riches en sel (USA, Chine, Australie, Inde, Russie, Allemagne, Pologne).

Le chlore est donc présent en grande quantité, accessible, et facile à obtenir pur. Les coûts de production sont donc moindres par rapport aux autres halogènes. C'est là son avantage principal, d'où sa prédominance dans la chimie par rapport aux autres éléments de sa colonne [4].

I.2.2 Propriétés physico-chimiques de chlore

Dans les conditions normales de température et de pression, le chlore est un gaz jaune-verdâtre, à odeur irritante, et toxique. De numéro atomique $Z = 17$, il occupe la case voisine de l'argon dans la classification périodique où il est le deuxième des halogènes sous le fluor.

Il fut mis en évidence en 1774 par C.W. Scheele lors de l'étude de l'attaque de la pyrolusite (MnO_2) par de l'acide chlorhydrique.

La masse molaire du chlore est de 35,45. Son enthalpie de dissociation est de 239,44 kJ/mol.

Les données thermodynamiques du chlore sont les suivantes :

- Enthalpie massique de fusion : $90,33 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Enthalpie massique de vaporisation : $287,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Entropie (à l'état standard) du gaz : $5,117 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

- Capacité thermique massique du gaz (à l'état standard) : $0,48 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [13].

I.2.3 Les applications de chlore

Enumérer toutes les applications du chlore serait une tâche sans fin mais une chose est sûre: notre vie actuelle serait bien différente sans lui.

Dans sa forme élémentaire, le chlore n'est réellement présent que dans 2% des applications. Dans les 98% restants, il intervient dans la production de l'application.

L'application majeure est le chlorure de polyvinyle (PVC), un polymère chloré. Le chlore est présent sous l'une ou l'autre forme dans le produit fini, de la même manière que dans les solvants chlorés, l'eau de Javel ou l'acide chlorhydrique par exemple.

Dans d'autres applications telles que les polymères non chlorés comme le polycarbonate et le polyuréthane, le chlore n'est pas présent en tant que tel mais il joue un rôle essentiel dans le processus de production.

Les applications du chlore peuvent être réparties en six grandes catégories:

a) Polymères contenant du chlore (35%)

Le chlore fait partie intégrante du produit fini et contribue à ses propriétés spécifiques. Le chlorure de polyvinyle (PVC) est un exemple de produit chloré largement répandu. On retrouve également le chlore dans des produits moins connus. Exemple : le polymère chloré du nom de chlorure de polyvinylidène (CPVD) est utilisé comme couche de revêtement du cellophane. Il se présente sous la forme d'un film offrant notamment des propriétés d'étanchéité totale. Ce film empêche complètement la pénétration de gaz, d'odeur, d'air, de graisse, d'huile, d'eau ou de vapeur d'eau. Ainsi, la nourriture emballée dans du CPVD reste fraîche plus longtemps, ne se dessèche pas et ne libère aucune odeur dans le réfrigérateur. Ce film est également utilisé pour emballer des produits pharmaceutiques.

b) Polymères exempts de chlore (16%)

Aux côtés des polymères chlorés, comme le PVC et le CPVD, nous trouvons toutes les produits qui ne contiennent pas de chlore à proprement parler mais dont la fabrication en nécessite l'utilisation. Le chlore est alors le réactif de synthèse au moment de la production.

Le chlore s'élimine du processus sous la forme de l'une ou l'autre combinaison chimique et, souvent, en tant qu'acide chlorhydrique. Ce qui permet de le réutiliser à nouveau comme matière première pour d'autres procédés chimiques. Le polyuréthane, le polycarbonate, les résines époxy et le polytétrafluoréthylène (PTFE) en sont des exemples.

c) Produits chimiques intermédiaires (24%)

Le chlore est également un réactif de synthèse dans la production des produits chimiques intermédiaires¹. Il en va ainsi du dioxyde de titane, du silicium à l'état très pur et de la méthylcellulose. Il intervient dans la synthèse de 85% de l'ensemble des médicaments ainsi que dans beaucoup d'autres produits chimiques qui subiront ultérieurement d'autres transformations chimiques.

d) Les produits de chimie minérale (19%)

L'eau de Javel, l'acide chlorhydrique et les flocculants utilisés dans le traitement des eaux, tels que le chlorure de fer et le chlorure d'aluminium, en sont des exemples. Le chlore y détermine les propriétés spécifiques : désinfection, gravure, modification de propriétés de surface, etc.

e) Les solvants chlorés (4%)

Les solvants chlorés sont utilisés dans le nettoyage à sec, les colles et le dégraissage des métaux.

f) Chlore élémentaire (2%)

Le chlore qui s'échappe sous forme de gaz durant l'électrolyse peut être employé tel quel. C'est le cas par exemple dans le traitement des eaux de piscines spécialement équipées à cet effet. A noter que de telles applications à petite échelle consomment beaucoup d'électricité [14].

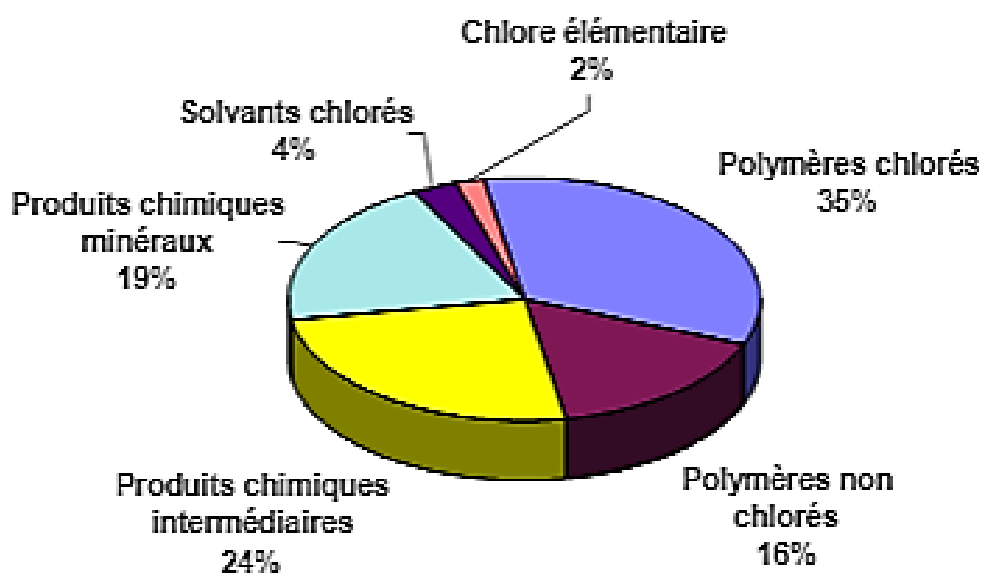


Figure I.8 : Application de chlore.

I.3 Procédé de liquéfaction de chlore

La fabrication du chlore s'établit au niveau du complexe ADWAN à partir du procédé suivant comme illustré sur la figure I.9 :

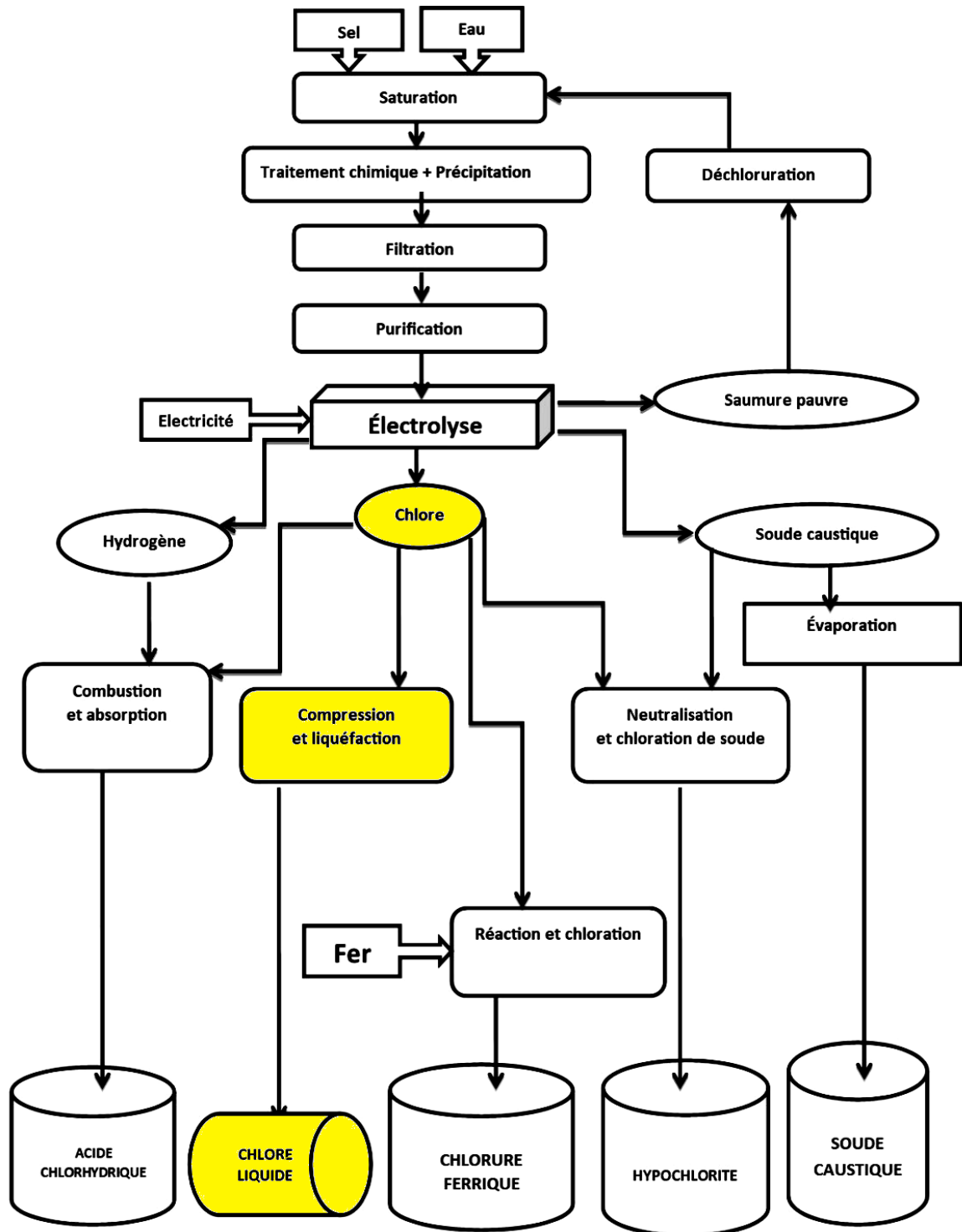


Figure I.9 : Les étapes de liquéfaction du chlore.

I.3.1 Traitement du la saumure

a) Saturation

Cette étape consiste à obtenir de la saumure à partir du sel brut (NaCl) sous forme de solide, la matière première extraite de l'eau salée, qui est apporté de la ville d'Oued (figure I.10) [2].



Figure I.10 : Sel brute et les deux tapis.

Le sel est tout d'abord déchargé et stocké dans une trémie. Puis, à l'aide de deux tapis (figure I.10), il est évacué dans deux bacs (saturateurs) A(T-101) et B (T-101) où il se dissout (figure I.11). Ensuite, il passe à l'état de solution liquide par l'ajout de l'eau afin d'avoir une saumure ; La saumure ainsi produite doit avoir une concentration de 300à 310 g/L en NaCl et une température supérieure à 45°C [2].

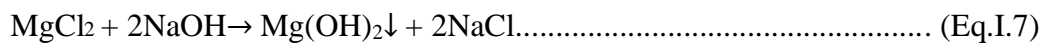
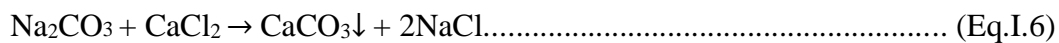
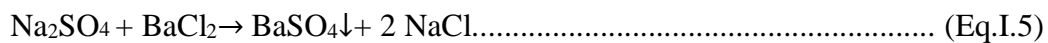


Figure I.11 : Saturateur.

b) Traitement chimique de la saumure

L'objectif de cette opération est l'élimination des particules contaminées affectants la qualité du produit et ses performances.

La saumure sortant du saturateur parcourt trois réacteurs (figure I.12) ; T-102, T-104 et T-106 pour extraire les impuretés sous forme de précipités qui sont le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le sulfate (SO_4^{-2}) en utilisant des produits chimiques (Na_2CO_3 ; NaOH ; BaCl_2) selon les réactions suivantes :



Par la suite, les flocculants (FeCl_3) sont aussi incorporés en vue de stimuler la précipitation ou la floculation des impuretés par leurs agrégations qui a pour conséquence d'accroître leurs poids pour se décanter au fond du réacteur [15].



Figure I.12 : Les trois réacteurs T-102, T-104, T-106.

c) Traitement physique de la saumure

Le traitement physique de la saumure se procède en traversant un réacteur clarifié T-108 qui est un grand décanteur concave dans lequel la boue répandue se décante par rotation (figure I.13). Lors de la décantation, les précipités accumulés (principalement $Mg(OH)_2$ et $CaCO_3$) sont collectés au fond du décanteur sous forme de boues à évacuer.

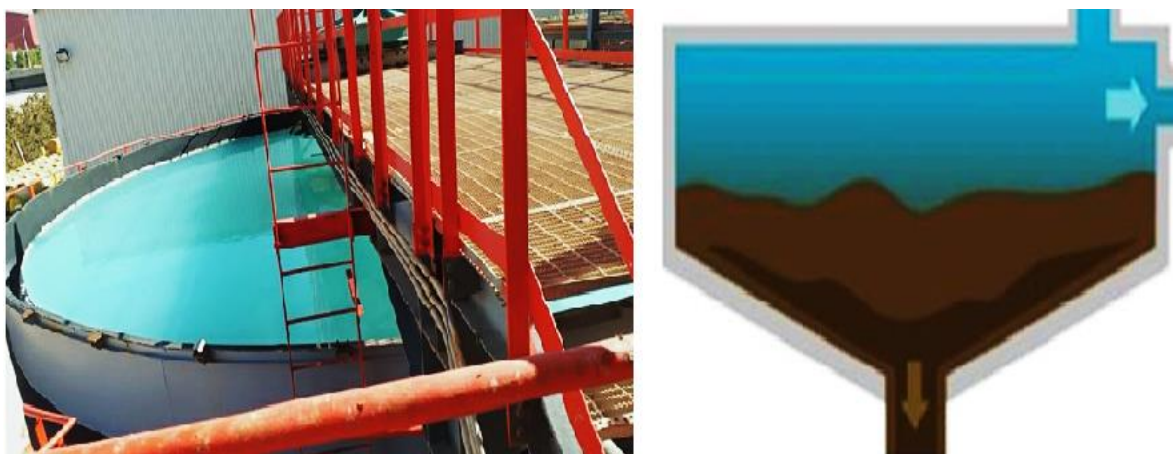


Figure I.13 : Décanteur T-108.

d) Filtration de la saumure

Afin que la saumure soit filtrée, elle est transférée vers un bac de stockage le T-110 ; via deux pompes P-110A et P-110B (figure I.14).



Figure I.14 : Bac de stockage T-110 avec deux pompes P-110A et P-110B.

Ensuite, elle est introduite dans deux filtres F-111A et F-111B pour sa filtration (figure I.15).

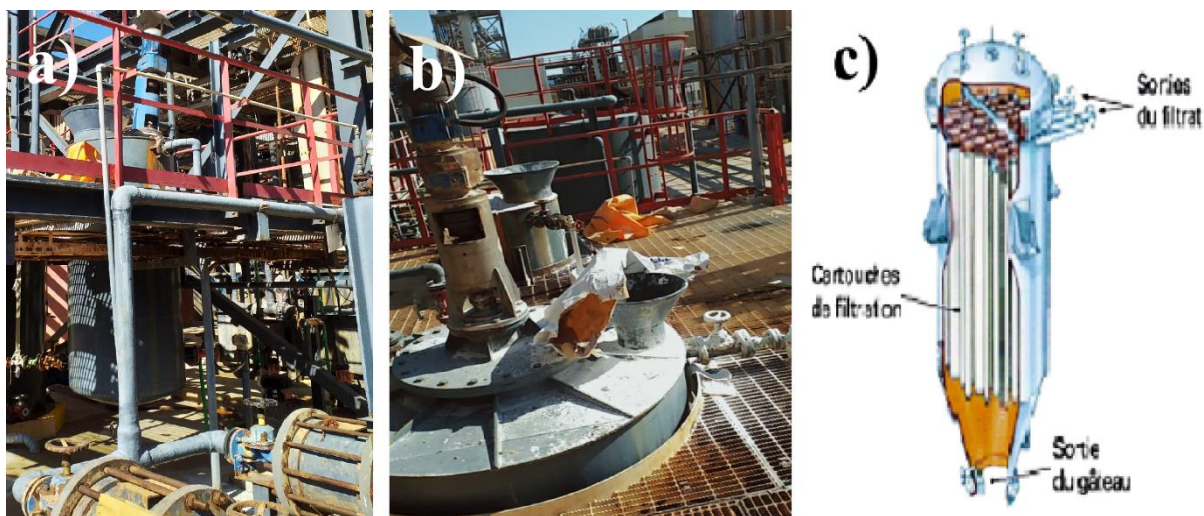


Figure I.15 : La filtration :(a) les deux filtres F-111A et F-111B, (b) L'entrée de cellulose, (c) Coupe d'un élément filtrant.

La filtration s'établit en trois étapes à l'aide d'un pre-coat (cellulose) comme indiqué à la figure II.16.

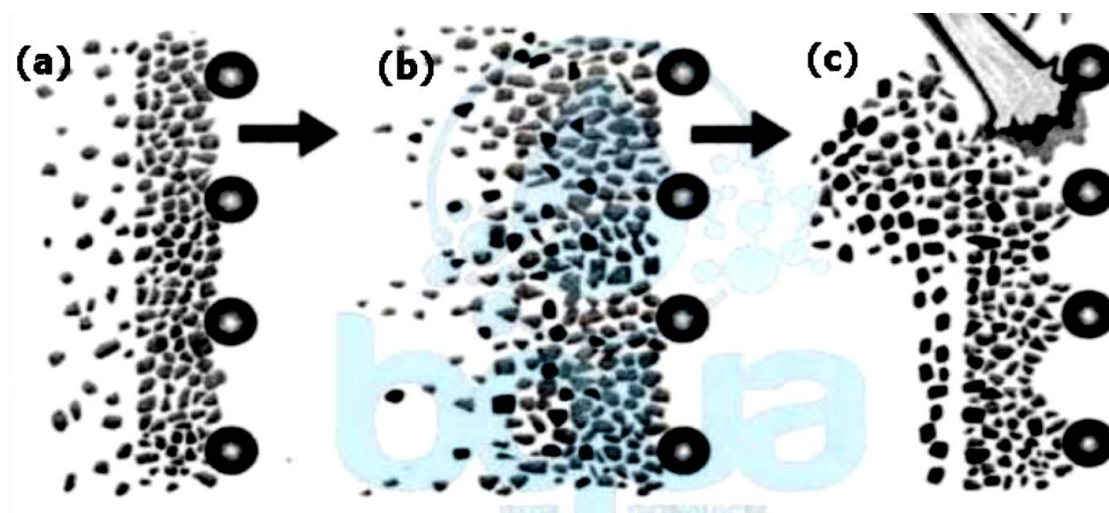


Figure I.16 : Les étapes de filtration de la saumure: (a) Formation de pre-coat, (b) Formation de gâteau de filtration, (c) Enlèvement de gâteau de filtre.

e) Déionisation (purification) de la saumure

L'unité déionisation de la saumure est installée pour réduire la dureté de la saumure en Mg^{2+} et Ca^{2+} à 20 ppb et conserver la haute performance de l'électrolyse membranaire.

Dans cette étape, la saumure est envoyée vers le bac de stockage T-115 (figure I.17 (a)) où elle est transmise à un échangeur de chaleur (figure I.17 (b)) par deux pompes P-115A et P-115B afin d'augmenter la température de 40°C jusqu'à 60°C [15,16].



Figure I.17 : a) bac de stockage T-115, b) Echangeur de chaleur à plaque.

La saumure est ensuite envoyée aux colonnes V-115 A ; B et C en série (figure I.18) pour qu'elle soit filtrée par une résine qui permet d'éliminer les impuretés métalliques sous forme de cations (Ca , Mg , Fe ,...).



Figure I.18 : Les trois colonnes en série V-115A ; B et C.

Lors du fonctionnement continu de deux colonnes, l'une de ces dernières entre à la régénération avec la soude NaOH et l'acide HCl ainsi que le rinçage avec l'eau pour extraire complètement la résine les traces de régénérant [16].

f) L'électrolyse

Une fois filtrée (déionisée), la saumure pure est pénétrée dans le bac de stockage T-120. Ensuite elle est transférée à l'électrolyseur par deux pompes P-120A et P-120B où s'effectue le processus d'électrolyse de la saumure (figure I.19).

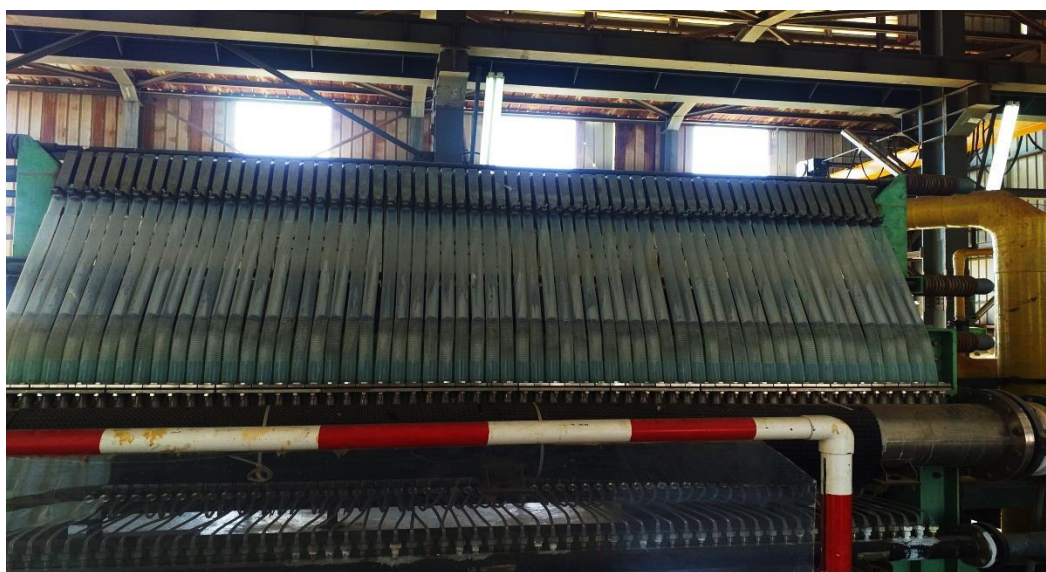


Figure I.19 : Electrolyseur de chlorure.

L'électrolyseur mis en oeuvre est formé d'un nombre défini de cellules composées chacune d'elle d'une anode en titane, une cathode en nickel et une membrane poreuse. Ces cellules sont groupées et branchées aux bornes des électrodes (la cathode et de l'anode) du redresseur qui assure l'alimentation en courant continu de ces cellules pour la formation des réactions de l'électrolyse.

Sous l'influence d'un courant continu, la membrane permet sélectivement aux ions sodium (Na^+) de migrer de l'anode vers la cathode afin d'être combiné aux ions hydroxydes (OH^-) formant ainsi de la soude caustique (NaOH) de 31% à 32% selon la réaction:



La soude caustique produite est écoulee au réservoir de stockage puis diluée à une concentration de l'ordre de 20% pour son application dans la fabrication de l'hypochlorite de sodium alors que le chlore gazeux recueilli au niveau de l'anode est conduit vers le réacteur pour la production de l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) ou pour la production d'autres produits à savoir ; l'acide chlorhydrique HCl, le chlorure ferrique FeCl₃ et chlore liquide Cl₂.

L'hydrogène formé ainsi lors de la réduction de l'eau au niveau de la cathode est dissipé dans l'atmosphère [17].

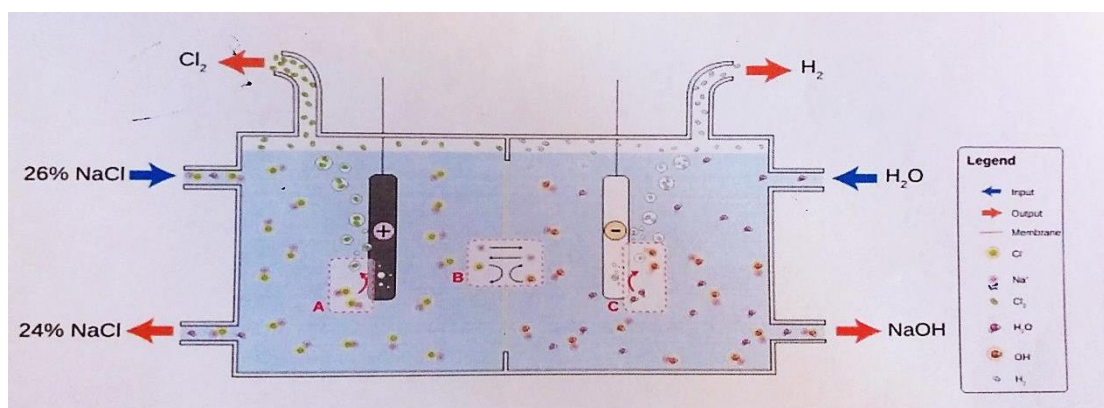


Figure I.20 : Schéma d'électrolyse à membrane.

I.3.2 Traitement du chlore

Le chlore est particulièrement réalisé par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium à partir de la demi-réaction d'oxydation (Eq.I.9) et à la réduction de l'eau avec production d'ions hydroxydes (Eq.I.10) à l'anode et la cathode respectivement:



Généralement, avant de pouvoir être utilisé, le chlore subit une série d'opérations de refroidissement, de nettoyage, de séchage, de compression et de liquéfaction voire dans certains cas de revaporisation afin d'obtenir une qualité plus pure. Dans certaines applications, il peut être employé sous forme de gaz sec, sans nécessiter de liquéfaction. Très occasionnellement (production de javel ou de HCl), on peut l'utiliser directement depuis les électrolyseurs [17].

Le gaz chloré qui sort des électrolyseurs est à une température d'environ 85°C à 90°C et est saturé de vapeur d'eau. Il contient également du brouillard de saumure, des impuretés telles que N₂, H₂, O₂, CO₂ [16].

a) Refroidissement et séchage du chlore

Evacué des électrolyseurs, Le chlore gaz humide est refroidi par l'eau glacée au niveau de son refroidisseur correspondant HE-160 à une température maintenue d'environ 15°C et contrôlée avec la vanne de contrôle de température TCV-160 et la paire de réglages de commande TT-160 de l'émetteur de température. Le chlore doux est retiré de son eau passant par le dimère de chlore D-160.

Le gaz de chlore refroidi est séparé en quatre flux ; le premier va à la neutralisation, le second concerne l'hypochlorite, le troisième passe à l'unité de synthèse de HCL sous une pression constante et contrôlée par des soupapes de contrôle de pression (PCV-160 A; B) et un émetteur de pression (PT-160) et le quatrième se dirige vers la tour de séchage composée de deux opérateurs (figure I.21(a)), l'opérateur C-161 avec environ 83% de H₂SO₄ (acide faible) circulant sous une faible Pompes P-161 A ; B et l'opérateur C-162 avec 96% de H₂SO₄ (acide fort) qui circule au moyen d'une forte pompe à acide, P-162 A; B.

En raison de la chaleur de décoloration de l'acide sulfurique, il est refroidi à l'eau glacée par un refroidisseur d'acide HE-161 (figure I.21(b)) pour maintenir une température inférieure à environ 30°C dans la première tour C-161.

Une certaine quantité d'eau dans le gaz chloré est éliminée dans la première tour d'acide, C-161, et l'eau restante est enlevée dans la deuxième tour d'acide, C-162.



Figure I.21 : (a) Sécheur C-161 et C-162 ; (b) Echangeur de chaleur HE-161.

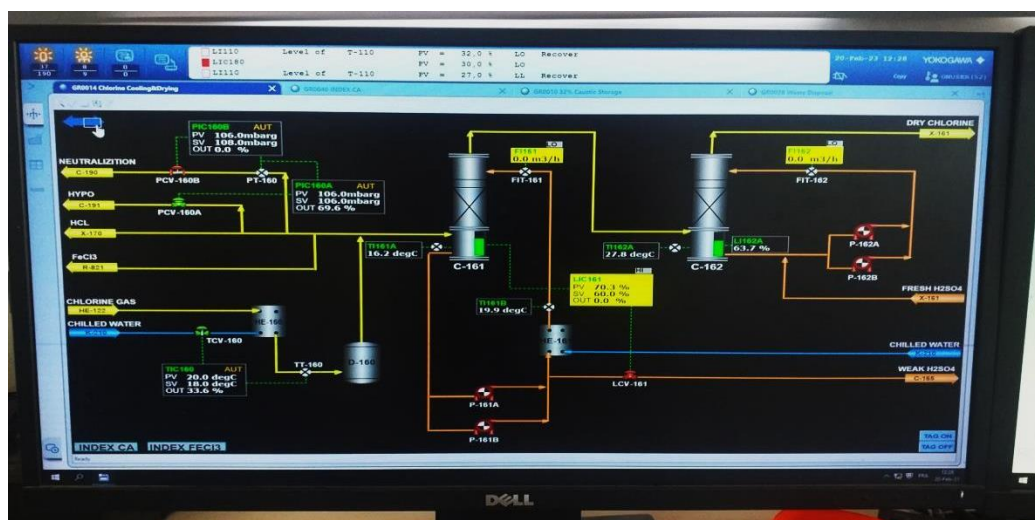


Figure I.22 : Schéma de refroidissement et séchage du chlore.

b) Compression du chlore

Le gaz chloré sec est comprimé tout d'abord à l'aide d'un compresseur à anneau liquide (figure I.23(a)) avec 96% de H₂SO₄ en un mélange de deux phases chlore gazeux comprimé/gaz sulfurique. Puis, il est envoyé au premier séparateur XD-161 (figure I.23(c)) où il est séparé de l'acide sulfurique et déchargé après avoir traversé un élément de démoulage, à une pression de 3,5 bar ensuite au second séparateur D-161 (figure I.23(b)) où l'acide sulfurique est recyclé dans le refroidisseur XHE-161 qui supprime l'énergie de compression. Le recyclage du gaz chloré est contrôlé par le contrôleur de pression PIC-161.



Figure I.23 :(a) Compresseur à anneau liquide; (b) Séparateur D-161; (c) Séparateur XD-161.

c) Liquéfaction du chlore

La liquéfaction du chlore a pour objectif de réduire son volume pour pouvoir le transporter sur de très grandes distances. Elle est aussi employée, pour stocker une partie du gaz sous forme liquide en période de plus faible consommation et le vaporiser lorsque la demande est forte.

Sec et comprimé à une pression d'environ 3,5 bar, Le gaz de chlore entre dans le liquéfacteur HE-16(figure I.24) où il est refroidi et liquéfié à l'aide d'une solution de diéthylglycol (DEG) dans l'échangeur de chaleur tubulaire à calandre. Ensuite, il est transféré par gravité au séparateur D-162 où le mélange à deux phases de chlore gazeux/liquide est séparé.



Figure I.24 : Echangeur de chaleur tubulaire à calendre HE-162.

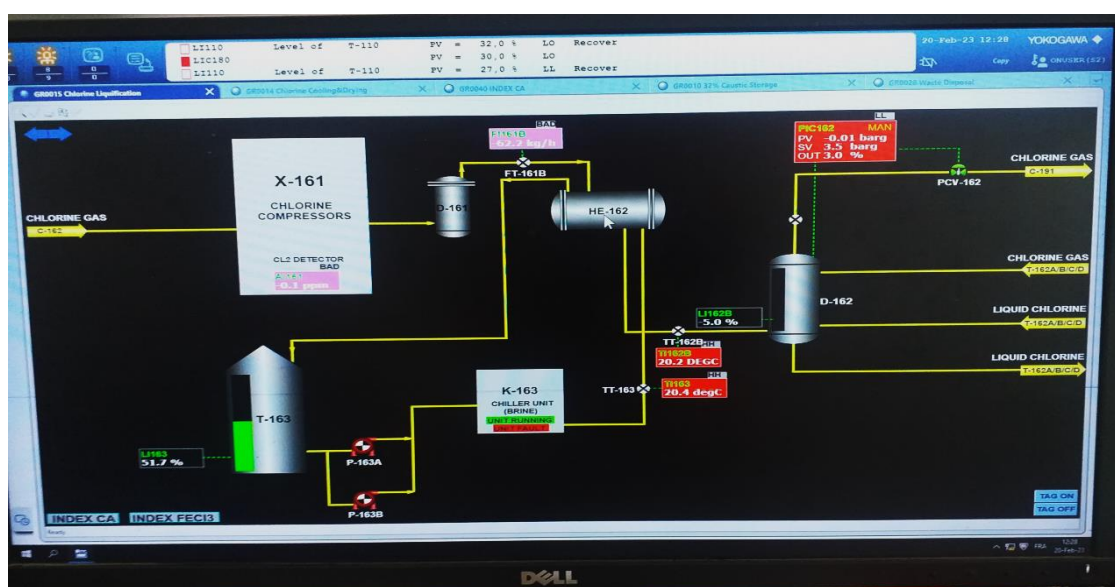


Figure I.25 : Schéma de liquéfaction de chlore.

d) Stockage et remplissage du chlore liquide

Le chlore liquéfié d'une densité de 1500 kg / m^3 s'écoule par gravité vers l'un des réservoirs de stockage T-162A /B /C /D d'une capacité d'eau de 50 m^3 (figure I.26). Les gaz résiduels au chlore et les inertes sont ventilés sous contrôle de contre-pression PIC-162 à la réaction de l'hypochlorite de sodium C-191.

Dans ces réservoirs, 75 tonnes de chlore liquide peuvent être stockées avec un volume qui ne dépasse pas 95% du volume total disponible du bac, même pour une température maximale de 50° C.

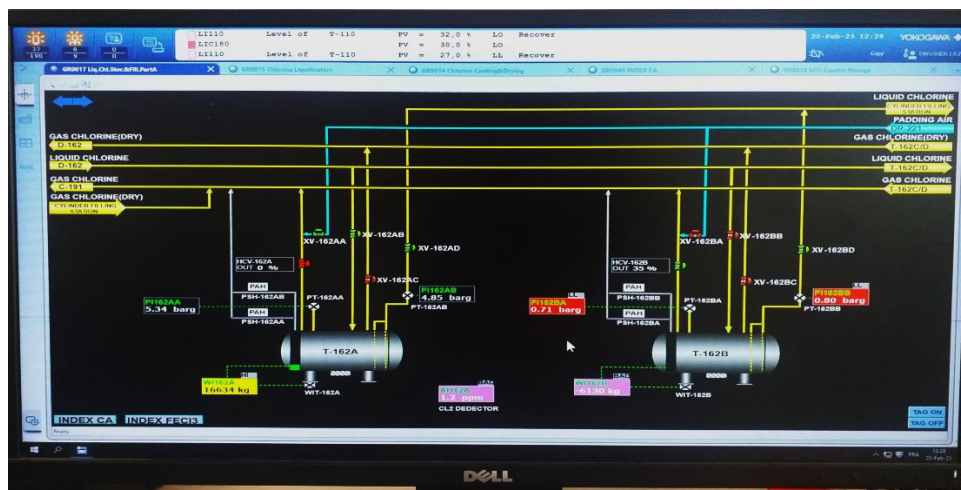


Figure I.26 : Schéma de les réservoirs de stockage T-162 A /B.

Des bouteilles de chlore liquides (conteneurs à tonne) (figure I.27) sont remplies dans les trois stations de remplissage dans lesquelles le processus de remplissage est effectué manuellement par l'opérateur de la zone. Les stations de remplissage sont équipées de balances reliées aux transmetteurs de poids et aux panneaux de contrôle locaux. L'opérateur remplit les cylindres en utilisant les boutons sur le panneau de commande et peut surveiller la quantité de remplissage du chlore sur l'écran du panneau. Les réservoirs de stockage de chlore liquide sont également équipés d'une soupape à excès de débit [17].



Figure I.27 : Les bouteilles de chlore liquides.

Chapitre II

Chapitre II : Partie expérimentale

Dans toutes les entreprises industrielles, il existe des problèmes mécaniques industriels qui entraînent la détérioration des produits et leur diminution en quantité et en qualité, et provoquent parfois un arrêt total de l'usine. L'entreprise Adwan fait partie de ces entreprises.

Dans le présent chapitre, on va présenter divers problèmes:

Corrosion: la corrosion est la dégradation chimique d'un matériau dans un environnement agressif via un phénomène d'oxydoréduction. L'oxydation anodique du métal s'effectue en parallèle avec la réduction cathodique d'une espèce présente en solution (O_2 , H^+) selon le pH du milieu et la teneur en oxygène.

Cristallisation: La cristallisation est un processus au cours duquel un matériau solide se forme à partir d'un liquide ou d'un gaz. Ce processus implique l'arrangement de molécules ou d'atomes dans un motif bien organisé et répétitif. La cristallisation est utilisée dans de nombreuses industries différentes, notamment les produits pharmaceutiques, la production alimentaire et la science des matériaux.

II.1 Matériels et méthodes

II.1.1 Les techniques de traitement de chlore

Le chlore gazeux provenant de l'électrolyse est saturé d'eau à une pression de 130 mbar et à une température d'environ 88°C.

Le système Cl_2 comprend les sections suivantes :

- a) Refroidissement et filtration du Cl_2 .
- b) Séchage du Cl_2 .
- c) Compression en Cl_2 .
- d) Liquéfaction du Cl_2 .

II.1.1.1 Refroidissement et filtration du chlore

a) Définition du refroidissement

Le refroidissement du chlore est généralement conçu pour le refroidissement continu et la filtration, au besoin. Le but est d'abaisser la teneur en eau à la valeur la plus basse possible

par refroidissement, pour séparer et éliminer le brouillard de saumure (aérosol) qui est transférée des cellules d'électrolyse et éventuellement pour augmenter la pression du gaz comme nécessaire pour les sections en aval de l'usine.

Le concept de refroidissement au chlore est conçu pour :

- Refroidissement indirect dans les échangeurs de chaleur de la coque et des tubes.
- Filtration à haut rendement du gaz à l'aide d'éléments en fibre de verre pour séparer le brouillard de saumure entraîné.

Avec ces mesures, le point de rosée du gaz pourrait être ramené au minimum absolu et la séparation du brouillard de saumure au maximum.

Les avantages de ce concept sont :

- Aucune possibilité de formation de NaCl.
- Espace réduit requis.
- Exigence d'entretien très faible.
- La température et la teneur en vapeur d'eau du gaz sont les plus faibles possibles, ce qui réduit la consommation d'acide pour le séchage du chlore.
- Faible coût d'exploitation.

b) Définition de la filtration

Le chlore gazeux refroidi et saturé de vapeur d'eau contient du brouillard de saumure qui doit être séparé du gaz pour éviter la formation de sulfate de sodium pendant le séchage du chlore avec de l'acide sulfurique. Le gaz est acheminé horizontalement par un lit en fibre de verre résistant au chlore. Les particules sont mises en contact et recueillies sur les fibres individuelles du lit, puis se coalisent pour former des films liquides et des gouttelettes, qui sont poussées à travers le lit par le flux de gaz. Le liquide recueilli est ensuite évacué par gravité de la face aval du lit. Les éléments filtrants sont installés verticalement et fixés dans une plaque filtrante. Le gaz pénètre dans la cuve du filtre sous le point le plus bas des éléments, s'écoulant vers le haut et ensuite horizontalement à travers les éléments. À l'intérieur de l'élément, le gaz filtré quitte la cuve au sommet.

Les avantages de ce concept sont :

- Rendement de séparation très élevé pour le brouillard de saumure.
- Très faible coût de maintenance et d'exploitation.

- Grande fiabilité.

c) Méthode de Refroidissement et filtration de chlore

Le chlore gazeux des cellules pénètre dans le refroidisseur de chlore HE-122, où il est refroidi à 40°C par de l'eau de refroidissement. Cl₂ de HE-122 entre dans HE-160 où il est refroidi à environ 15 °C par de l'eau réfrigérée.

Après cela, le chlore gazeux pénètre dans le filtre à chlore humide (D-160) le désembueur en fibre de verre (ce désembueur est équipé d'un filtre en fibre de verre (figure II.1)).

La fonction de ce filtre est de séparer le brouillard de saumure (humidité) transporté avec le chlore gazeux.

L'eau de procédé est pulvérisée dans le flux Cl₂ à l'entrée du filtre D-160 pour empêcher toute cristallisation de NaCl sur la surface du filtre et l'augmentation conséquente de la chute de pression.

NaCl transporté par le gaz Cl₂ forme Na₂SO₄ et cristalliser dans la tour de séchage et dans les tuyaux avec petit pouce comme les lignes de LT4-161, si pas efficacement séparés dans le désembueur D-160.

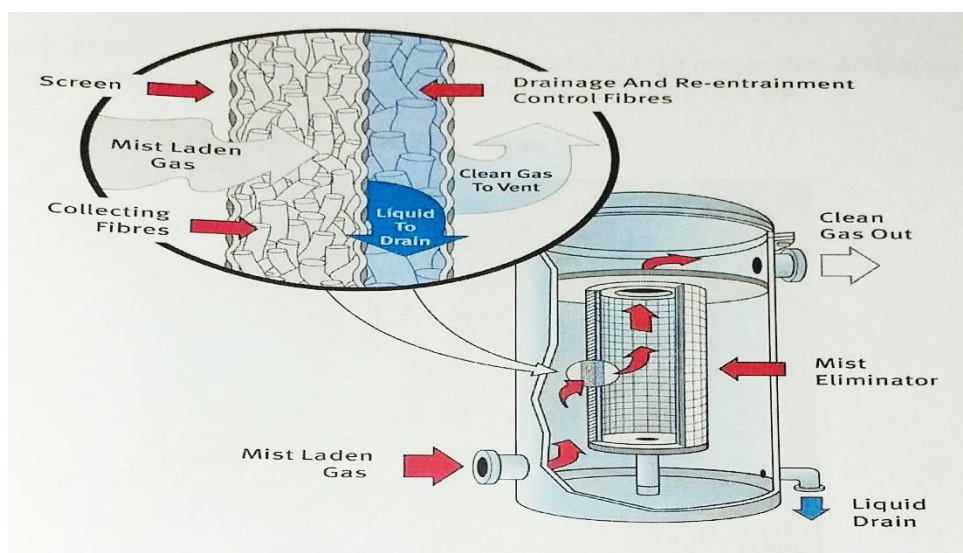


Figure II.1 : Schéma d'un filtre en fibre de verre.

II.1.1.2 Séchage

a) Définition de séchage

Le séchage au chlore est conçu pour le séchage continu et, si nécessaire, la filtration du chlore gazeux séché. Le but est d'adsorber la vapeur d'eau au plus bas contenu possible et d'éliminer le brouillard acide entraîné (aérosol) du chlore gazeux séché.

La plupart des unités de séchage se composent de deux colonnes remplies avec circulation d'acide sulfurique. L'acide concentré est introduit dans la première colonne pour absorber la majeure partie de l'humidité et dans la deuxième colonne pour adsorber les traces d'humidité qui restent dans le gaz. Chaque colonne est équipée de pompes centrifuges d'instruments pour la circulation de l'acide.

b) Méthode de séchage

Du filtre D-160, le chlore humide entre dans les tours de séchage du chlore et le débit est contrôlé par la vanne de commande principale Manuel (avant que nous utilisions la vanne de dérivation PCV4-161 pour contrôler le débit).

Un paramètre important pour une bonne efficacité de séchage est la température d'absorption. La meilleure performance de séchage de la tour à des températures de l'acide sulfurique entre 15-20 C°.

II.1.1.3 Compression du chlore

a) Définition de compression

La compression du chlore augmente continuellement la pression du chlore gazeux séché au besoin pour sa liquéfaction ou sa consommation/utilisation dans d'autres procédés. Fondamentalement, trois compresseurs différents sont disponibles pour la compression du chlore gazeux sec. Tous les types de compresseurs sont adaptés à la compression de gaz sec. La compression de chlore gazeux humide n'est pas pratiquée. Les plages de fonctionnement typiques sont indiquées pour différents types de compresseurs.

- Concept

La plupart des compresseurs de chlore modernes présentent une plage de capacité et une pression de livraison améliorées (en particulier pour les compresseurs à anneau liquide à deux étages), le choix du modem et compresseur à anneau liquide.

La compression du gaz est obtenue par la rotation d'une roue dans un caisson, où l'acide sulfurique concentré est utilisé comme liquide d'étanchéité pour la compression adiabatique. Le gaz sortant du compresseur passe devant un séparateur équipé de déflecteurs spéciaux et d'éléments filtrants spéciaux en fibre de verre pour la séparation de l'acide du gaz. La teneur en acide est ramenée à moins de 10 ppm. L'acide circule par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur (à plaque ou à coque et à tube) pour éliminer la chaleur de compression. Normalement, de l'eau de refroidissement jusqu'à 30 °C est appliquée pour le refroidissement acide. La consommation d'énergie spécifique est relativement élevée. L'acide utilisé dans le système est remplacé de temps à autre par de l'acide concentré frais d'au moins 98%. Le compresseur fonctionne à une vitesse constante comme une machine volumétrique, une partie du gaz comprimé est recyclé sur le côté aspiration (ou retour au sécheur du deuxième étage) pour maintenir une pression d'aspiration constante.

b) Méthode de compression

Le gaz Cl₂ sec provenant de la tour de séchage entre dans le côté aspiration du compresseur de chlore à 120-130 mbar et environ 20 °C.

Il est comprimé à 3,5 bar au moyen du compresseur à anneau liquide XK-161A/B.

La pression d'aspiration et de refoulement des compresseurs est contrôlée, ce qui signifie que les compresseurs fonctionnent à débit constant.

Le mélange liquide-gaz provenant du compresseur sont séparés dans un séparateur. La séparation finale de H₂SO₄ est effectuée dans le filtre de chlore sec D-161.

II.1.1.4 Liquéfaction

a) Définition de liquéfaction

La section de liquéfaction du chlore est conçue pour la liquéfaction continue du chlore gazeux séché et comprimé. Le but est de condenser la plupart du chlore contenu dans le gaz à une certaine température qui est donnée par la pression.

Le chlore est liquéfié dans des échangeurs de chaleur de type coquille et tube à passage simple ou multiple. Le chlore est acheminé vers le côté tube, le milieu de refroidissement vers le côté coquille. Le chlore liquide sortant de l'échangeur de chaleur est envoyé par gravité au réservoir de stockage, ce qui nécessite une installation élevée du liquéfacteur. Les gaz non condensés restants sont acheminés à l'usine d'absorption du chlore ou à l'usine de synthèse de l'acide chlorhydrique.

Le chlore gazeux produit dans les cellules d'électrolyse membranaire contient jusqu'à 2 % de gaz inertes comme l'O₂, le CO₂ et le H₂. Par conséquent, une liquéfaction totale du chlore n'est pas possible. Le rapport de liquéfaction dépend de la température et de la pression. Plus la pression et/ou la température sont élevées, plus le rapport de liquéfaction est élevé. Normalement, un rapport de 98 à 98,5 % est considéré. En raison de la présence de H₂ dans le chlore gazeux, le H₂ la teneur dans le gaz renifleur ne doit pas dépasser 5 % vol. Il est recommandé de fournir un H₂ continu dans l'analyseur de chlore pour l'enregistrement et pour actionner une haute concentration. (Le chlore gazeux produit dans les cellules membranaires dans des conditions normales contient moins de 0,1 vol % d'hydrogène, mais ce contenu pourrait augmenter à 1-2 vol % lorsqu'une fuite dans les membranes permet à l'hydrogène d'entrer dans le système de chlore).

II.1.2 Analyses effectuées au niveau du laboratoire

II.1.2.1 Détermination de l'acide sulfurique et de chlore libre dans l'acide sulfurique dans la sortie du séchage du chlore

- Méthode d'essai est titrimétrique :

a) Réactifs

- 1 N de NaOH solution étalon (F = facteur de la solution de NaOH).
- H₂O₂ Solution.
- Indicateur rouge de méthyle.

- 0,1 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (F = facteur de 0,1 N solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- Indicateur à l'amidon.
- Solution d'iodure de potassium.

b) Appareillage

- Erlenmeyer de 250 mL.
- Pipette de 5 mL.
- Burette de 25 mL.
- Pré-puseette.
- Becher.

c) Procédures

❖ Détermination de la teneur en acide sulfurique

- Placer 20 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer de 250 mL.
- Peser 1-1,5 g de l'échantillon de H_2SO_4 avec précision, (T est le poids de l'échantillon en g).
- Ajouter 2 mL de la solution de H_2O_2 neutre.
- Laver les parois interne de l'erlenmeyer avec de l'eau distillée.
- Ajouter 8-10 gouttes de solution d'indicateur rouge de méthyle et doser le mélange avec 1N du NaOH jusqu'à point de virage (la couleur rouge des solutions tours de couleur jaune), (S1 (mL) de NaOH 1 N consommés).

❖ Dosage du chlore libre

- Prenez deux bouteilles de 250 mL de gaz à laver.
- Placer 50 mL de l'échantillon H_2SO_4 passé dans la première bouteille, (V= volume de H_2SO_4 passé échantillon (mL)).
- Verser 100 mL d'eau distillée, 10 mL de KI et 2 mL solution d'indicateur à l'amidon solution dans la deuxième bouteille.
- Raccorder les bouteilles de série avec un tube en plastique.
- Connecter l'entrée de gaz de la première bouteille à la ligne d'air comprimé avec un tube en plastique.

- Ouvrir le robinet d'air et de commencer à purger le chlore libre, la couleur de la solution dans la deuxième bouteille deviendra bleu en couleur, si l'échantillon de H_2SO_4 contient du chlore libre.
- Transférer cette solution bleue dans un flacon erlenmeyer de 250 mL.
- Rincer la deuxième bouteille de lavage un peu d'eau distillée et ajouter dans un flacon erlenmeyer.
- Titrer la solution dans le flacon erlenmeyer avec 0,1N de $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la couleur bleue de la complexe iode-amidon disparaisse, (S_2 (mL) de 0,1N de $Na_2S_2O_3$ consommés).

d) Application

- H_2SO_4 (%) = $(49 * 1 * F * S_1 * 100) / (1000 * T_x) = (4,9 * F * S_1) / T$.
- Chlorine Free (ppm) = $(35,46 * 0,1 * S_2 * F * 1000) * 1000 / (1000 * V * d) = 3546 * S_2 * F / (V * d)$.

Remarque

- Avec : d = densité de l'échantillon H_2SO_2 passé.

II.2 Résultats et discussions

Lorsque la quantité et la qualité du gaz liquéfié diminuent, le superviseur de l'entreprise et ses collègues chimistes prennent plusieurs mesures pour découvrir la cause et trouver le problème à résoudre.

II.2.1 Probabilités données par les chimistes

- a) La cristallisation.
- b) Le bouchage à cause de boue.
- c) La corrosion.

II.2.2 Recommandation

Pour vérifier les machines il doit que :

- L'arrêt planifié de toute l'usine

Assurez-vous ensuite de dépressuriser le système de chlore dans le compresseur.

• **Arrêt prolongé**

Dépressuriser les lignes de Cl_2 , le compresseur et le liquéfacteur en évacuant le gaz de déchets vers l'unité d'hypochlorite.

Purger les lignes et l'équipement de chlore avec de l'azote sec.

II.2.3 Les problèmes techniques qui ont conduit à la fermeture de l'usine

a) La cristallisation

• Le sel (NaCl) transporté par le gaz Cl_2 réagit pour former Na_2SO_4 qui cristallise dans la tour de séchage et les tuyaux de petit calibre tels que LT4-161, s'il n'est pas efficacement séparé dans le démisteur D-160.

• La pression de Cl_2 augmente souvent, ce qui entraîne l'ouverture à 100% de PCV-160A/B, PCV-122B/A, indiquant la présence de cristallisation dans D-160. Le compresseur est également sujet à une forte cristallisation, en particulier sur LT4-161, qui a un diamètre plus petit que les autres tuyaux, ainsi que sur les clapets anti-retour des deux compresseurs A/B.



Figure II.2 : (a) Na_2SO_4 , (b) Cristallisation de Na_2SO_4 .

b) Blocage

➤ **Dans la filtration à cause de l'absence du filtre en fibre de verre**

- Il convient de noter qu'après la perte du filtre du démisteur D-161, il a été remplacé par un garnissage en vrac en plastique.

- Ce qui ne laisse aucun doute sur le fait que la cause de l'obstruction après le D-161 est due à l'absence d'un filtre en fibre de verre.

➤ **Dans le refroidisseur HE-162 causé par des gouttelettes d'acide sulfurique**

- Un blocage causé par des gouttelettes d'acide sulfurique qui gèlent est peu probable, car l'acide sulfurique a une température de congélation de -10°C .

- Cependant, si la température ambiante est suffisamment basse pour que les gouttelettes d'acide sulfurique se congèlent, cela pourrait potentiellement entraîner un blocage dans le refroidisseur HE-162.

➤ **Blocage à cause de boue/pâte**

- L'utilisation d'air humide pour augmenter la pression dans les réservoirs T-162A/B/C/D ou un manque de séchage du chlore peut entraîner la formation de boues qui obstruent les conduits.

- Les gouttelettes d'acide transportées par le gaz de chlore peuvent également se condenser dans les échangeurs de chaleur et les tuyaux pour former des boues.

- La réaction : $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{pâte} \dots$ peut produire de la pâte de gaz chloré, qui peut entraîner des blocages dans les tuyaux et les vannes.

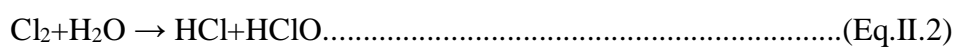
- Le gaz chloré (Cl_2) peut se transformer en pâte à des températures inférieures à 15°C . Cela peut se produire lorsqu'il y a de l'humidité dans les tuyaux et les vannes, et que le gaz chloré n'est pas purgé avec de l'azote. La formation de pâte peut entraîner des blocages dans les tuyaux et les vannes, ce qui peut être dangereux.



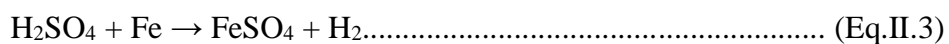
Figure II.3 : La boue dans D-162.

c) Corrosion

- La présence d'humidité dans le chlore :



- La présence de gouttelettes d' H_2SO_4 peut réagir avec le fer cela appelle la réaction d'oxydation (acide+ fer) :



- L'humidité de l'air peut se condenser en gouttelettes d'eau qui, lorsqu'elles sont mélangées avec de la saleté, peuvent former de la boue. La boue peut accélérer la corrosion des métaux en fournissant un environnement humide et acide pour les métaux.



Figure II.4 : Corrosion dans T-162D.

II.2.4 Les préventions des problèmes pour assurer une liquéfaction optimale

- Pour éviter la cristallisation, il faut vérifier la douchette pour voir si elle est cassée ou mal alignée, ce qui pourrait empêcher une pulvérisation correcte. En outre, augmentez le débit d'eau à un maximum de 160 L/h.
- Il y a un risque d'accumulation d'eau dans les espaces morts des vannes, raccords et autres éléments, ainsi que dans les sections de tuyauterie mortes des équipements de la section de chlore sec.
- Les hublots dans les lignes de sortie de condensat de chlore des deux échangeurs de chaleur HE-122 et HE-160 doivent indiquer le flux de condensat.
- La température élevée dans la deuxième colonne C-162 (parfois atteint 45°C) (sur notre PFD sur la ligne 1108, le maximum est de 25°C) peut être causée par un pulvérisateur d'acide cassé ou déséquilibré correctement ou le pulvérisateur d'acide est cassé dans la première colonne et donc une grande quantité de chlore est transformée en la deuxième colonne et est chargée d'humidité, il est donc très important d'ouvrir C-161 et C-162 et de vérifier.
- Le débit dans la première colonne C-161 doit faire l'objet d'une étude et ne doit pas descendre en dessous de 20 m³, quelles que soient les circonstances. Pour cela, il est très nécessaire d'agrandir l'échangeur de chaleur ou de régler le tube de H₂SO₄ et de faire un contournement tout en maintenant la température entre 15°C et 20°C.

- Recommandations de prélever un échantillon d'humidité entre C-162 et les compresseurs, dans le but de vérifier s'il y a une quantité excessive d'humidité dans cette zone. Cette mesure peut aider à prévenir les problèmes de corrosion et de formation de dépôts.
- Pour garantir la qualité du produit final, il est impératif d'installer un deuxième échangeur de chaleur pour la deuxième colonne C-162. Maintenir la température entre 15°C et 20°C est crucial pour optimiser la réaction chimique dans la colonne C-162. Des températures supérieures ou inférieures à cette plage peuvent affecter la qualité du produit final.
- La pompe de secours P-161A/B doit être mise en marche si l'une des pompes s'arrête ou pour éviter la canalisation à faible débit et assurer un débit suffisant d'H₂SO₄ vers la tour de séchage.
- Si la pression dans le système de compression augmente de plus de 3,5 bars, cela indique un possible blocage dans XD-161 ou D-161. Sans un PI4-161 fonctionnel, la localisation du blocage peut être difficile. Il est impératif de détecter et de corriger rapidement le blocage pour éviter les dommages aux équipements et les accidents.
- Pour réduire les risques d'explosion ou d'incendie et améliorer la qualité du produit final, il est primordial de purger la ligne de production de Cl₂ vers le cylindre et la ligne de collecteur pour purger le chlore de T-162A/B/C/D avec de l'azote. Cette méthode permet d'éliminer toute trace d'humidité ou d'oxygène dans les lignes de production de Cl₂ et les collecteurs de chlore T-162A/B/C/D.
- Il est important de ne jamais utiliser de l'air humide ou de l'air d'instrumentation pour purger le chlore des réservoirs. Cela peut entraîner une réaction dangereuse avec le chlore et peut provoquer des accidents.

II.2.5 Résultats des analyses effectuées au niveau du laboratoire

Tableau II.1 : Résultats d'analyse de pourcentage massique de H_2SO_4 au niveau du laboratoire.

Unités	La masse (g)	Le volume (mL)	Le pourcentage massique de H_2SO_4 (%)
T-161	0.3117	5.8	91
T-162	0.3111	6.2	97.65
Compresseur	0.3192	6.8	99

Tableau II.2 : Résultats d'analyse de pourcentage massique de Cl_2 libre au niveau du laboratoire.

Unité	Le volume (mL)	Cl_2 libre (ppm)
Sortie de séchage	11.4	44916

Les résultats obtenus à partir des analyses au niveau de laboratoire sont résumés dans les tableaux II.1 et II.2, D'après ces tableaux on constate que tous les résultats obtenus des tests effectués sont dans les normes exigées.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'industrie de la liquéfaction dans le secteur chimique connaît une croissance rapide. Cependant, il y a des préoccupations concernant l'impact environnemental de cette industrie. Globalement, il est important d'équilibrer les avantages de la liquéfaction avec les risques potentiels pour l'environnement. L'un des principaux avantages de la liquéfaction dans le secteur chimique est qu'elle permet le transport de gaz et d'autres matériaux de manière plus efficace. Cela peut entraîner des économies de coûts et une rentabilité accrue pour les entreprises de ce secteur.

Il y a aussi des préoccupations concernant l'impact environnemental de la liquéfaction. Le processus peut entraîner la libération de gaz à effet de serre et d'autres polluants, qui peuvent contribuer au changement climatique et à d'autres problèmes environnementaux.

Par conséquent, il est important que les entreprises de l'industrie de la liquéfaction prennent des mesures pour minimiser leur impact sur l'environnement, telles que l'investissement dans des technologies plus propres et la réduction de leurs émissions globales. En faisant cela, ils peuvent aider à assurer que cette industrie importante continue de croître et de prospérer dans les années à venir.

La liquéfaction du gaz Cl_2 nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, le gaz doit être refroidi et filtré pour éliminer les impuretés et les contaminants. Ensuite, il doit être séché pour éliminer toute humidité qui pourrait interférer avec le processus de liquéfaction. Après cela, le gaz doit être comprimé pour augmenter sa densité et sa pression, ce qui permet de le liquéfier plus facilement. Enfin, le gaz doit être liquéfié en abaissant sa température en dessous de son point de condensation.

Cependant, il y a plusieurs défis à relever lors de la liquéfaction du gaz Cl_2 . Par exemple, le gaz peut se cristalliser à des températures basses, ce qui peut entraîner des blocages dans les tuyaux et les équipements. De plus, le gaz peut corroder les matériaux avec lesquels il entre en contact, ce qui peut entraîner des fuites et des défaillances de l'équipement. Pour atténuer ces défis, il est important d'utiliser des matériaux résistants à la corrosion, de contrôler attentivement la température pour éviter la cristallisation, et d'utiliser des équipements et des procédures spécialisés pour garantir un processus de liquéfaction sûr et efficace.

En outre, il est important de noter que le gaz Cl_2 est un gaz toxique et potentiellement dangereux. Il est donc important de prendre les précautions nécessaires lors de la manipulation et de la liquéfaction de ce gaz. Des équipements de protection individuelle tels que des masques et des gants doivent être utilisés, et les procédures de sécurité doivent être strictement suivies pour éviter tout risque pour la santé et la sécurité.

En somme, la liquéfaction du gaz Cl_2 est un processus complexe qui nécessite des étapes spécifiques et des précautions de sécurité rigoureuses. Cependant, avec les bonnes pratiques et les équipements appropriés, il est possible de liquéfier le gaz Cl_2 de manière sûre et efficace.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J Aknin - Revue d'économie politique, 1981 – JSTOR.
- [2] Documents interne de l'entreprise.
- [3] Marouf, Abderrazak and Tremblin, Gérard. "PARTIE I SUBSTANCES D'ORIGINE VÉGÉTALE". Abrégé de biochimie appliquée: Nouvelle édition, Les Ulis: EDP Sciences, 2016, pp. 7-180. <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-1908-9.c004>
- [4] LUCAS, Marie, and Lise BOITARD-CREPEAU. "Le Chlore.".
- [5] Schmittinger, Peter, ed. Chlorine: principles and industrial practice. John Wiley & Sons, 2008.
- [6] Gao, Xiaoming, et al. "Systematic inherent safety and its implementation in chlorine liquefaction process." *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 65 (2020): 104133.
- [7] C. Winder "The toxicology of chlorine" *Environ Res*(2001).
- [8] Fauvarque, Jacqueline. "The chlorine industry." *Pure and applied chemistry* 68.9 (1996):1713-1720.
- [9] Z. Lu et al. Liquefaction of sawdust in 1-octanol using acidic ionic liquids as catalyst *Bioresour. Technol.* (2013).
- [10] T. Yamada et al. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate *Bioresour. Technol.* (1999)
- [11] J. Lu et al. Liquefaction of fermentation residue of reed- and corn stover-pretreated with liquid hot water in the presence of ethanol with aluminum chloride as the catalyst *Chem. Eng. J.* (2014).
- [12] Groupe Universitaire d'Innovation Pédagogique en Chimie, U. B. 1-2005 auteur : E. G. (n.d.-b). Retrieved from https://uel.unisciel.fr/chimie/elementsp1/elementsp1_ch04/co/chapitre4_01.html
- [13] Le réseau des chimistes - Société Chimique de France (SCF). Available at: <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/1994-184-nov-p96-docpedagogique.pdf>.
- [14] Jules Houtmeyers, BelgoChlor c/o Fedichem, livre blanc du chlore, (2004).

[15] DJEDDH Halima, Procédé de fabrication d'hypochlorite de sodium et la caractérisation de produit, (2018).

[16] MILLET, Jean-Christophe., 10 sept. 2007, « Chlore ». Dans : « Opérations
<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/chlore-j6215/>.

[17] BRIDJA FATMA, Etude de liquéfaction du chlore au niveau de l'entreprise adwan, (2022).

Abstract

As an inexhaustible raw material, chlorine is of great interest in the global industrial and economic growth. It is involved in several areas such as water treatment, medicine, health, electronics, etc. However, its production and treatment are subject to strict procedures, including chlorine liquefaction. In this regard, our current work is dedicated to the study of the chlorine liquefaction technique, carried out at the ADWAN CHEMICALS COMPANY ALGERIA. This process is carried out using a set of equipment including compressors, a cooler, and a drying tower, etc. Most of these equipments are damaged, which led to the shutdown of the chemical plant. We have identified the causes of equipment damage, including corrosion, blockage of some equipment due to crystallization, and the formation of paste by undesirable chemical reactions. With the help of the company supervisor Mr. Brahma Samir, we conducted research, tried some proposals, found solutions, and put the chemical factory back into operation.

Key words: chlorine gas, process, liquefaction, Adwan Company, corrosion, blockage, crystallization.

Résumé

Comme matière première inépuisable, le chlore fait l'objet d'un grand intérêt dans la croissance industrielle et économique mondiale. Il intervient dans plusieurs domaines tels que le traitement de l'eau, la médecine, la santé, l'électronique, ...etc. Cependant, sa production et son traitement sont soumis à des procédures strictes, dont la liquéfaction du chlore. Dans cette optique, notre travail actuel est consacré à l'étude de la technique de liquéfaction du chlore, réalisée au niveau de l'entrée Adwan Chemicals Company Algeria. Ce procédé est réalisé à l'aide d'un ensemble d'équipements parmi les quels des compresseur, un refroidisseur et une tour de séchage... etc. La plupart de ces équipements sont endommagés, ce qui a conduit à l'arrêt de l'usine chimique. Nous avons identifié les causes des dommages aux équipements, notamment la corrosion, le blocage de certains équipements en raison de la cristallisation et la formation de pâte par des réactions chimiques indésirables. D'après l'aide de le superviseur de l'entreprise Mr. Brahma Samir, nous avons fait des recherches on a essayé quelques propositions et trouver des solutions et remettre en marche l'usine chimique.

Mots clés: gaz chlore, procédé, liquéfaction, entreprise Adwan, corrosion, blocage, cristallisation.

ملخص

كمادة أولية لا تنضب ، يثير الكلور اهتمامًا كبيرًا في النمو الصناعي والاقتصادي العالمي. يستخدم في العديد من المجالات مثل معالجة المياه والطب والصحة والإلكترونيات... الخ. يخضع إنتاجه ومعالجته لإجراءات صارمة ، بما في ذلك تسييل الكلور. و في هذا السياق ، يخصص عملنا الحالي لدراسة تقنية تسييل الكلور ، التي تتم على مستوى مدخل شركة Adwan Chemicals Company Algeria. يتم إجراء هذه العملية باستخدام مجموعة من المعدات من بينها ضاغط ومبرد وبرج التجفيف ... الخ. معظم هذه المعدات تالفة ، مما أدى إلى إيقاف العمل في المصنع الكيميائي. لقد حددنا أسباب تلف المعدات، بما في ذلك التآكل وانسداد بعض المعدات بسبب التبلور وتكون عجين بسبب التفاعلات الكيميائية غير المرغوب فيها. بعد مساعدة المشرف في الشركة السيد Brahma Samir، قمنا بالبحث وتجربة بعض الاقتراحات والعثور على حلول لإعادة تشغيل المصنع.

الكلمات المفتاحية: غاز الكلور، عملية، تسييل، شركة عدوان، التآكل، التبلور.