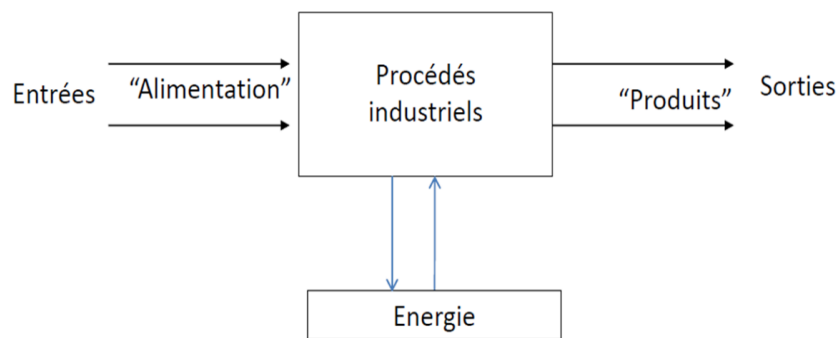


## A. Base des génies des procédés industriels - Initiation aux opérations unitaires

### 1. Introduction aux opérations unitaires :

#### 1.1 Procédé industriel

Un procédé industriel est l'ensemble des opérations nécessaires pour modifier les entrées en sorties en subissant des transformations chimiques et physiques par échange d'énergie.



#### 1.2 Génie des procédés

On peut définir le génie des procédés comme "l'ensemble des connaissances relatives à la conception et à la mise en œuvre des procédés industriels de transformation de la matière'.

On peut dire aussi ;

Le Génie des Procédés est l'étude des procédés de transformation de la matière et de l'énergie dans l'ensemble des industries de la chimie, de l'agroalimentaire, de l'environnement, du cosmétique et de toutes les industries connexes mettant en œuvre des procédés.

#### 1.3 Opérations unitaires

Tout procédé industriel peut se ramener à une combinaison logique d'un nombre restreint d'unités d'opérations physiques telles que broyage, filtration, distillation, absorption, séchage... **que l'on appelle opérations unitaires.**

Les **opérations unitaires** sont donc les **opérations élémentaires individuelles** mises en œuvre dans l'industrialisation d'un procédé.

#### 1.4 Classification des opérations unitaires

Une classification universelle et exhaustive satisfaisante est difficile. Cependant, malgré l'appareillage très varié nécessaire pour la production industrielle, il est possible de classer les opérations unitaires comme suit :

### 1.4.1 Opérations fondées sur la mécanique des fluides

Manipulation et transport des fluides	Stockage et transport des fluides. Contrôle et mesure du débit de gaz, liquide et vapeur.
Homogénéisation et agitation	Mise en contact des liquides, solides et gaz afin d'obtenir un mélange homogène des fluides ou un contact intime des phases.
Filtration et clarification	Séparation des particules solides à partir d'un liquide ou gaz.
Épaississement et sédimentation	Concentration des solides à partir de leur mélange avec des liquides.
Classification	Séparation des particules solides en groupes présentant de propriétés différentes (dimension, masse volumique, composition chimique, etc.).
Centrifugation	Séparation d'un mélange de deux phases liquides ou d'une phase solide en suspension dans une phase liquide, par l'action de la force centrifuge.

### 1.4.2 Opérations fondées sur le transfert thermique

Échange de chaleur et condensation	Échauffement, refroidissement et condensation des fluides avec ou sans changement d'état.
Fours industriels Évaporation et ébullition	Chauffage à haute température des matériaux. Évaporation des liquides, concentration des solutions de solides non volatiles, récupération de l'eau distillée.
Séchage	Récupération de l'humidité ou d'autres liquides d'un solide par évaporation ou autres moyens.
Tours de refroidissement et réfrigération	Refroidissement de l'eau afin de la réutiliser dans les condenseurs ou installations de conditionnement d'air.

### 1.4.3 Opérations fondées sur le transfert matière

Distillation	Séparation des liquides miscibles par évaporation.
Extraction liquide-liquide	Séparation des liquides miscibles par différence de solubilité.
Lixiviation	Extraction des substances solides dissoutes dans un liquide par un solvant.
Absorption et désorption	Lavage des gaz solubles d'un mélange ayant un constituant inerte par un liquide. Récupération des gaz dissous dans un liquide.
Adsorption	Récupération sélective des substances à partir de liquides ou gaz par réaction chimique avec des solides.
Échange d'ions	Échange réversible avec les ions de même signe des différentes solutions. Adoucissement de l'eau.
Diffusion des gaz, humidification et déshumidification	Séparation des mélanges gazeux par différence de température ou par d'autres méthodes spécifiques. Contrôle de l'humidité ou de la vapeur contenue dans un gaz.

### 1.4.4 Opérations fondées sur des principes mécaniques

Tamissage	Triage des particules solides selon leur dimension à l'aide d'un tamis.
Stockage et déplacement des solides	Transport des solides. Stockage et chargement en quantité contrôlée dans un appareil de fabrication.
Fragmentation et agglomération des solides	Réduction des solides en particules plus petites. Compactage des solides en augmentant leur masse volumique.
Flottation	Séparation des solides par aération sélective.
Séparation magnétique ou électromagnétique	Séparation des solides d'après leur composition chimique ou des solides à partir de gaz par des méthodes électriques.

### 1.5 Bilans

Les problèmes de génie des procédés font généralement intervenir les principes de conservation de trois grandeurs physiques : matière (ou masse), énergie et quantité de mouvement. Les bilans systématiques sont essentiels pour le calcul des installations, mais aussi pour renseigner l'ingénieur sur la bonne marche d'un appareil (identification d'une fuite,

vérification de l'obtention d'un régime permanent...). Les bilans peuvent concerner l'ensemble du système, ou porter sur un élément « différentiel » d'échange ; ils peuvent être globaux, toute forme de matière étant alors confondue, ou encore relatifs à un produit donné.

Pour pouvoir effectuer un bilan, il faut définir les limites du système sur lequel on veut travailler. Puis on détermine les flux de matière (entrée, sortie) ainsi que les réactions (création, destruction). La somme de ces différents éléments donne le terme accumulation qui consiste en la variation (qui peut être nulle) de la quantité sur laquelle on effectue le bilan dans les limites définies du système (Figure 1).

$$\text{Entrée} + \text{Création} - \text{Sortie} - \text{Destruction} = \text{Accumulation}$$

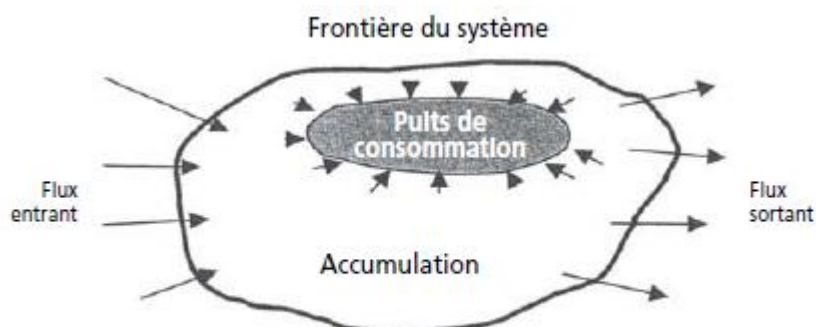


Figure 1 - Illustration de l'équation bilan.

Le bilan matière permet d'estimer la productivité et le rendement de l'opération, envisager ou non des recyclages, dimensionner les appareils à partir des productions souhaitées.

Le bilan d'enthalpie ou bilan thermique permet d'évaluer le coût énergétique de l'opération, choisir le procédé le mieux adapté et dimensionner les surfaces d'échange nécessaires.

### 1.6 Schéma de procédé

Un schéma de procédé (Process Flow Diagram ou PFD en anglais) est un diagramme utilisé en ingénierie (génie chimique, systèmes de transport, etc.) pour décrire les flux de matières et les équipements principaux d'un procédé. Seuls les équipements en contact direct avec les produits chimiques ainsi que les moyens de transport de ceux-ci (pompes, tuyaux,) sont représentés.

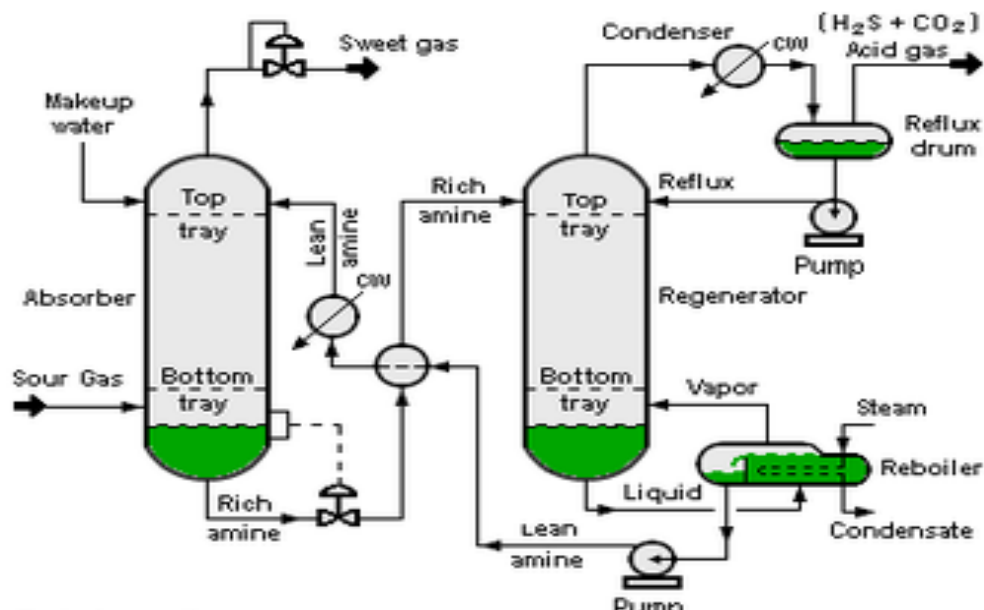


Figure-2 : PFD de désulfuration du gaz naturel

En principe, on trouve les éléments suivants sur un schéma de procédé :

- Les équipements principaux ;
- La dénomination des équipements ;
- Les flux entrant et sortant avec leurs débits et dénominations ;
- Les caractéristiques opératoires.

On peut ajouter également les informations suivantes :

- La dénomination et débit des flux internes ;
- Les vannes essentielles ;
- Les positions et les types de mesure pour le contrôle directement lié au procédé
- Les informations particulières sur les conditions opératoires ;
- Les caractéristiques des équipements ;
- La hauteur des étages et la position verticale relative des équipements.

Des informations supplémentaires classeraient ce type de schéma dans la classe des schémas de tuyauterie et instrumentation (Piping and Instrument Diagram P&ID)

## 2. Les opérations unitaires principales

### 2.1 La distillation

La distillation est l'une des méthodes de séparation les plus importantes dont dispose le génie des procédés. Cette opération permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange homogène liquide, en mettant à profit la différence de volatilité des constituants.

La distillation est une opération double ; après chauffage jusqu'à l'ébullition, la phase vapeur surmontant le liquide bouillant et en équilibre avec celui-ci n'a pas la même composition. Par condensation de la phase vapeur, on obtient un liquide nommé distillat ou extrait (dit aussi produit de tête) dont la composition diffère de celle du mélange initial. La phase liquide non évaporée constitue le résidu ou le raffinat (appelée également produit de pied ou de fond).

La distillation se déroule sous pression lorsque la charge traitée est très volatile. On fera appel à la distillation sous vide lorsqu'on aura à distiller un mélange contenant soit des produits fort peu volatils, soit des produits instables thermiquement.

Parmi les applications de la distillation, il faut souligner que cette opération est à la base du raffinage des pétroles bruts.

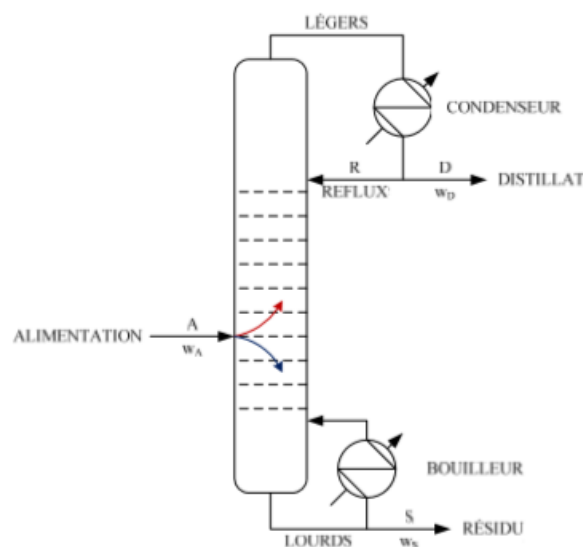


Figure-3 : Schéma de principe de la distillation

#### 2.1.1 Équilibres liquide-vapeur

Les différents mélanges de liquide peuvent être classés, d'après le nombre de leurs constituants, en mélanges binaires, ternaires... Les mélanges binaires, qui ont été les plus étudiés, seront seuls considérés ici. On distingue, d'après la solubilité réciproque des constituants :

- Les mélanges homogènes comprenant : (i) les mélanges normaux parmi lesquels on rencontre les mélanges idéaux ; (ii) les mélanges anormaux ou azéotropiques ;
- Les mélanges hétérogènes.

Mélange homogène : les deux constituants (corps) sont miscibles

Mélange idéal: un mélange caractérisé comme idéal lorsqu'il satisfait aux 3 critères suivantes :

- (i) Changement de volume négligeable à l'état liquide ( $\Delta V=0$ )
- (ii) L'effet thermique négligeable à l'état liquide ( $\Delta H=0$ )
- (iii) Vérifie la loi de Raoult et Dalton

Mélange azéotropique: le liquide et la vapeur ont la même composition et il n'y a plus de séparation ; il se forme un azéotrope.

Mélange hétérogène: les deux constituants (corps) sont partiellement miscibles ou totalement immiscibles.

### 2.1.1.1 Lois fondamentales

#### ○ Fractions molaires et pressions

Soit un liquide constitué de  $n_A$  molécules du corps A et  $n_B$  molécules du corps B ; les fractions molaires sont :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - X_A$$

Pour une température donnée, la vapeur en équilibre au-dessus de ce liquide est un mélange des deux corps A et B aux fractions molaires  $Y_A$  et  $Y_B$  et la pression totale est, suivant la loi de Dalton relative aux vapeurs parfaites :

$$P = p_A + p_B$$

avec  $p_A$  et  $p_B$ , les pressions partielles des constituants A et B, et

$$Y_A = p_A/P \quad Y_B = p_B/P$$

La pression partielle du constituant A dans la vapeur en équilibre avec le liquide ayant la fraction molaire  $X_A$ , à température constante, est donnée par la *loi de Raoult*:

$$p_A = X_A \cdot P_{vA}$$

avec  $P_{vA}$  et  $P_{vB}$  les tensions de vapeur saturante des constituants A (pur) et B à la température d'ébullition du mélange. On obtient:

$$Y_A = X_A (P_{vA}/P) \quad \text{et} \quad Y_B = X_B (P_{vB}/P)$$

Un mélange qui vérifie cette loi est dit mélange idéal.

#### ○ Volatilité relative

La volatilité relative exprime la possibilité de séparation d'un mélange. La volatilité relative d'un corps A par rapport à un corps B est définie par le rapport :

$$\alpha = \frac{Y_A/X_A}{Y_B/X_B} = \frac{k_A}{k_B}$$

Où :  $k_A$  et  $k_B$  sont appelés coefficients d'équilibre

### 2.1.1.2 Diagrammes de phase

La représentation graphique d'un système constitué par un mélange liquide binaire nécessite un diagramme à trois dimensions. Lorsqu'on se fixe l'une des variables, la relation entre les variables restantes peut être représentée par un diagramme plan.

Les différents types de diagramme utilisés sont :

- À température constante :
  - Le diagramme pression – composition (diagramme p – X) ;
- À pression constante :
  - Le diagramme température – composition (diagramme T – X) ;
  - Le diagramme d'équilibre vapeur – liquide (diagramme X – Y).

#### Température d'ébullition :

La température d'ébullition d'un liquide (corps pur ou mélange) est la température à laquelle apparaît la première bulle de vapeur lorsqu'on augmente la température de ce liquide.

#### Température de rosée :

La température de rosée d'une vapeur (corps pur ou mélange) est la température à laquelle apparaît la première goutte de liquide lorsqu'on diminue la température de cette vapeur.

#### Enthalpie :

L'enthalpie est une fonction d'état de la thermodynamique, dont la variation permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation isobare d'un système thermodynamique au cours de laquelle celui-ci reçoit ou fournit un travail mécanique.  $H = U + pV$ , où  $U$  est l'énergie interne,  $p$  la pression et  $V$  le volume.

#### **Diagramme T – X ou Y**

Les trois régions délimitées par les deux isobares (Figure 5) désignent :

- Un mélange liquide, sous la courbe d'ébullition ;
- Un mélange liquide – vapeur, entre les deux courbes ;
- Un mélange entièrement à l'état de vapeur, au-dessus de la courbe de rosée.

Sous la pression  $p$  et à la température  $T$ , le mélange  $M$  donne une phase liquide  $L$  à sa température d'ébullition commençante et une phase vapeur  $V$  à sa température de rosée. Les phases étant en équilibre, ces deux températures sont égales.

Par suite des positions respectives des isobares d'ébullition et de rosée, la volatilité relative  $\alpha$  sera d'autant plus grande que les points  $L$  et  $V$  seront distants.



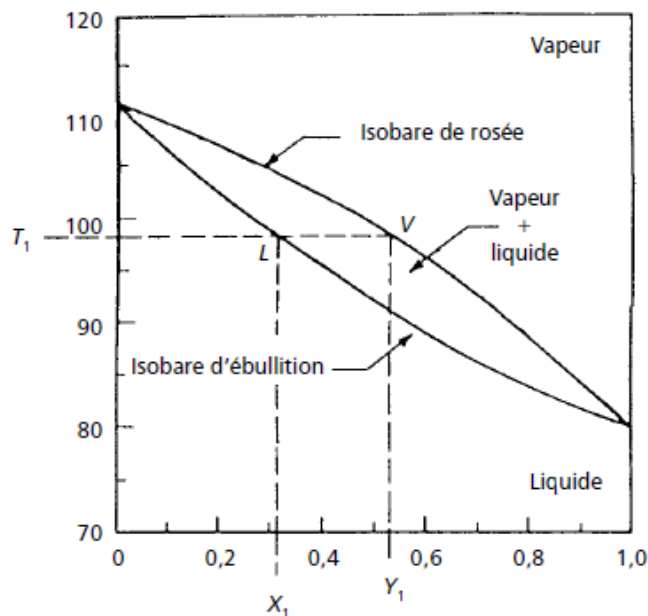


Figure 5 – Équilibre isobare d'un mélange binaire.

### Diagramme X–Y ou diagramme d'équilibre

Cette courbe (Figure 6) est l'isobare d'équilibre liquide – vapeur, ou diagramme X – Y. On la construit en utilisant les valeurs de X et de Y qui se correspondent sur les diagrammes d'ébullition et de rosée, pour différentes valeurs de la température. Si  $\alpha = 1$  la relation  $Y_A = \frac{\alpha X_A}{X_A(\alpha-1)+1}$  devient  $Y = X$ , la courbe représentative est alors la diagonale OB. Dans un tel cas, quelle que soit la température, la composition de la phase vapeur est, sous pression constante, égale à celle de la phase liquide. On ne peut espérer séparer ces constituants par distillation. La possibilité de séparer les constituants augmentent avec  $\alpha$ . Pour de fortes concentrations, la courbe d'équilibre tend à se confondre avec la droite  $Y = X$ .

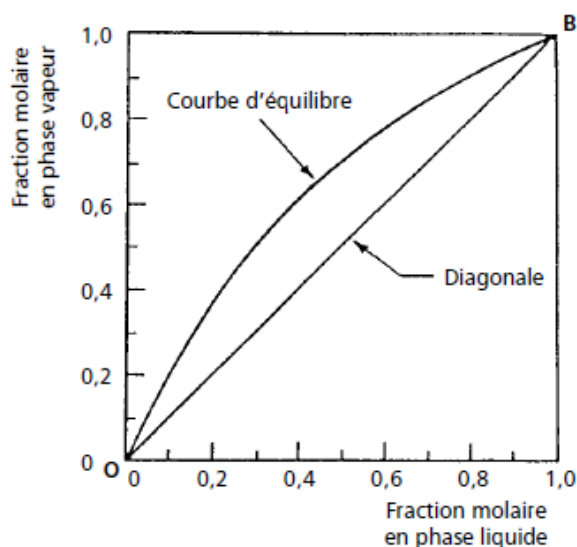


Figure 6 – Diagramme d'équilibre pour le système benzène (A)-toluène (B) à la pression de 1,01 bar (1 atm).

### 2.1.2 Distillation simple

Dans le cas d'une distillation simple, à partir d'un mélange de deux liquides dont la volatilité est différente, un apport de chaleur permet au cours de cette opération de séparer la vapeur produite dès sa formation ; en la condensant, on recueille directement le liquide obtenu sans le laisser retourner dans le bouilleur.

#### ○ Distillation simple à l'équilibre 'flash'

Dans la distillation flash (Figure. 7), on prolonge le contact entre la vapeur et le liquide pendant un temps suffisant pour que l'équilibre s'établisse entre les deux phases que l'on recueille séparément, et de façon à maintenir dans le bouilleur le niveau du liquide.

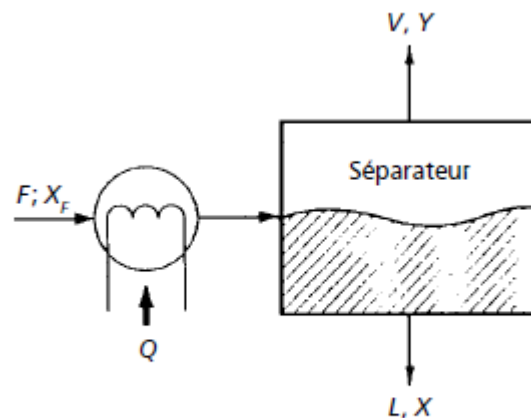


Figure .7 -- Schéma d'une installation flash.

On obtient la quantité de liquide vaporisé à partir du bilan matière total :

$$F = V + L$$

et :

$$FX_F = VY^* + LX$$

où  $F$  est le débit d'alimentation de fraction  $X_F$ ,  $V$  le débit vapeur formée de fraction  $Y^*$  et  $L$  le débit du liquide restant de fraction  $X$ .

Ces bilans sont écrits pour une unité de temps, le régime étant suppose stationnaire.

En explicitant  $Y$ , on en déduit :

$$Y = X_F + (L/V) (X_F - X)$$

#### ○ Distillation simple différentielle 'ou distillation en batch'

Elle a pour but la séparation grossière (partielle) du composé le plus volatil contenu dans un mélange liquide. Elle consiste à introduire une charge du mélange à traiter dans une chaudière (bouilleur) où se produit l'ébullition sous pression constante. La vapeur s'échappant du

bouilleur est condensée, le liquide étant ainsi directement recueilli (Fig. 8). Il est possible de recueillir le distillat en plusieurs fractions ayant chacune une fraction moyenne donnée.

Pour un mélange non idéal, où la volatilité n'est pas constante, la quantité de condensat à recueillir s'obtient en établissant le bilan matière de l'opération.

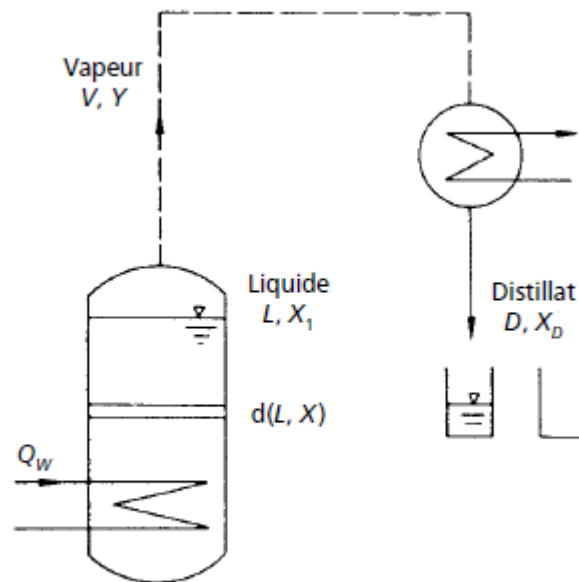


Figure .8 – Schéma de la distillation en batch (distillation simple).

Soient  $L$  et  $X_1$  la quantité et respectivement la fraction de la charge initiale dans la chaudière ; on suppose, à un moment quelconque durant l'opération, qu'une quantité  $dL$  de liquide est vaporisée, la fraction de ce dernier diminue de  $dX$  et il reste dans le bouilleur une quantité  $(L - dL)$  de liquide de fraction  $(X - dX)$ . La vapeur  $dV$  formée est égale à  $dL$ , et comme elle est en équilibre avec le liquide de fraction  $X$  sa fraction est  $Y^*$ .

Le bilan matière en constituant le plus volatil sera :

$$X_1 L = (X_1 - dX_1)(L - dL) + Y^* dL$$

d'où, en négligeant le terme  $dX dL$  et en réarrangeant, on obtient :

$$\frac{dL}{L} = \frac{dX_1}{(Y^* - X_1)}$$

Après intégration entre les limites  $X_1$  et  $X_2$  :

$$\int_{X_1}^{X_2} \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L_1}{L_2}\right) = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX_1}{(Y^* - X_1)}$$

On peut déterminer la fraction moyenne  $X_{mD}$  du distillat, en écrivant le bilan matière en constituant le plus volatil :

$$L_1 X_1 = L_2 X_2 + D X_{mD}$$

d'où :

$$X_{mD} = \frac{L_1 X_1 - L_2 X_2}{L_1 - L_2}$$

### 2.1.3 Distillation avec rectification

La distillation avec rectification est assimilée à une distillation répétée et concerne les mélanges à séparer dont les différences de volatilité sont faibles. Par comparaison à une simple distillation, dans la distillation avec rectification on ne prélève pas la totalité du distillat, car après condensation, une partie retourne dans l'appareil effectuant l'opération.

Du point de vue de sa méthode d'exécution, la distillation avec rectification peut être réalisée en continu ou en discontinu.

#### ○ Distillation avec rectification en discontinu (en batch)

Cette opération consiste à charger dans le bouilleur (Figure. 9), surmonté d'une colonne à distiller, le mélange dont on veut séparer un ou plusieurs constituants et ensuite à vaporiser ceux-ci successivement par ordre de volatilité décroissante. En tête de colonne, les vapeurs passent dans un condenseur ; le condensat est en partie renvoyé dans la partie supérieure de la colonne par l'intermédiaire d'un siphon, le soutirage du distillat de même que le débit de reflux étant contrôlé par un organe de réglage.

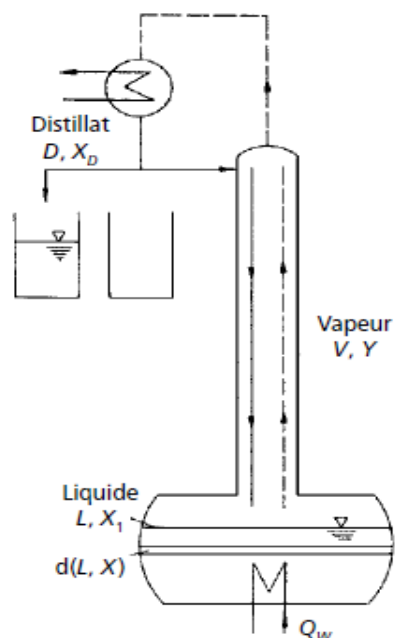


Figure – Schéma de la rectification en discontinu.

Grâce au déplacement à contre-courant de la vapeur ascendante et du liquide descendant, une série de vaporisations et de condensations permettent un échange de matière entre liquide et vapeur.

On détermine la fraction  $X_W$  du mélange à rectifier contenu dans le bouilleur en fonction de la fraction  $X_D$  du distillat avec la relation :

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{X_W}^{X_F} \frac{dX_W}{X_D - X_W}$$

La fraction moyenne du distillat résulte du bilan matière :

$$FX_F = DX_{Dm} + WX_W$$

d'où :

$$X_{Dm} = \frac{FX_F - WX_W}{F - W}$$

où  $X_F$  et  $X_W$  sont les deux limites entre lesquelles se considère le fractionnement.

#### ○ Distillation avec rectification en continu

Les débits du mélange à traiter (alimentation) du distillat et du résidu sont alors constants.

La charge est introduite en un certain point de la colonne appelé plateau d'alimentation, de sorte qu'une partie est volatilisée, et le reste descend avec le reflux. Le composant le plus volatil est concentré en tête de colonne et éliminé dans le condensat. Les parties les moins volatiles peuvent être soutirées de la base de la colonne ou du rebouilleur (Figure 10).

On appelle concentration la zone au-dessus de l'alimentation et épuisement celle qui est au-dessous. Les constituants lourds sont extraits du soubassement sous le nom assez impropre de résidus, par l'intermédiaire d'un siphon ou d'un régulateur de niveau.

Pour établir le bilan matière en concentration entre le condenseur et un plateau de rang  $n$  (compté à partir de la tête), on note :  $V$  le débit molaire de vapeur ;  $L$  le débit molaire de liquide en reflux ;  $D$  le débit molaire de distillat de titre  $Y_D$  (rapporté au constituant léger).

D'après les conditions posées, on a  $V$  et  $L$  constants le long de la colonne de concentration. Le bilan global s'écrit :

$$V = L + D$$

et pour le plateau  $n$  :

$$VY_n = LX_{n+1} + DY_D$$

ou

$$Y_n(L + D) = LX_{n+1} + DY_D$$

d'où :

$$Y_n = \frac{LX_{n+1} - DX_D}{L + D}$$

et en substituant par  $R = L/D$ , on a :

$$Y_n = \frac{RX_{n+1} - Y_D}{L + D}$$

En opérant un bilan semblable en épuisement et en notant que l'alimentation  $F = D + W$  avec  $W$  le débit molaire du résidu de titre  $X_W$ , on a la droite opératoire d'épuisement :

$$Y = \left(\frac{R+A}{R+D}\right)X_{p+1} - \left(\frac{A-D}{R+D}\right)X_W$$

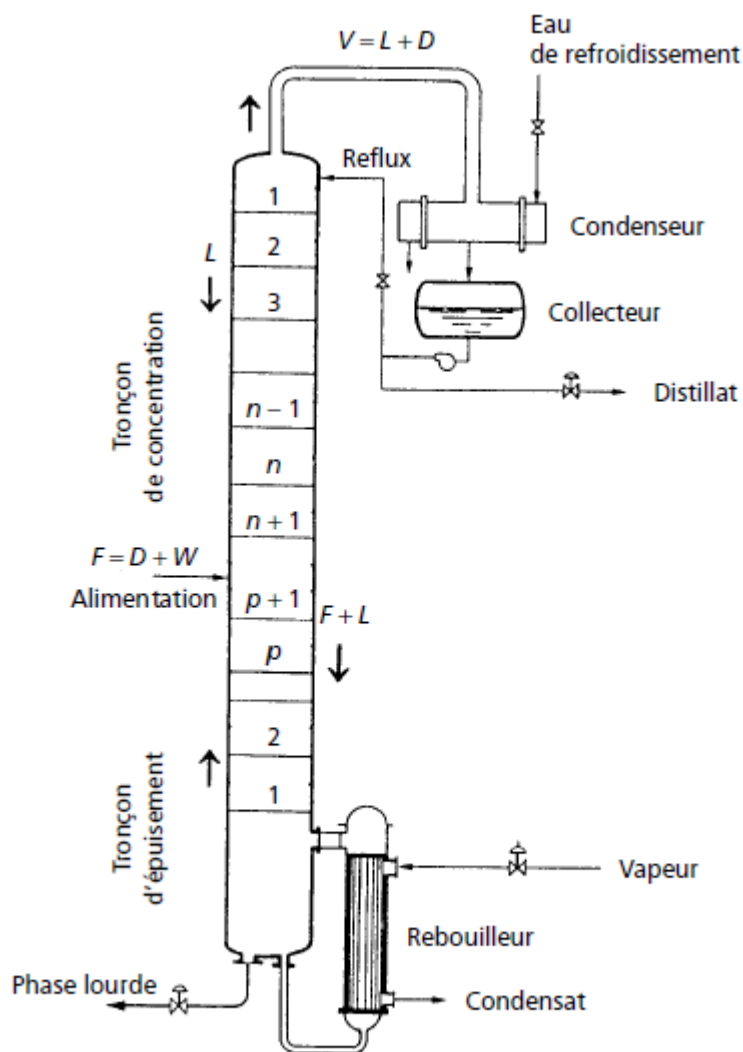


Figure .10 - Schéma d'une colonne de rectification en continu.

## 2.2 Evaporation

Le changement d'état d'un corps (matière), qui passe de la phase liquide à la phase gazeuse (vapeur) définit l'évaporation.

Généralement, on utilise le terme vaporisation quand le but de l'opération est la récupération du solvant et le terme évaporation quand il s'agit de séparer un solide ou d'élever sa concentration.

Il existe deux utilisations principales de l'évaporation. La première a pour objet la séparation d'une phase vapeur et d'une phase liquide (récupération ou élimination d'un solvant). La deuxième utilisation est l'élévation de la concentration d'un solide en solution.

Le solvant vaporisé est le plus souvent de l'eau, ce qui explique que, par la suite, on parlera généralement d'eau évaporée (vapeur de vaporisation).

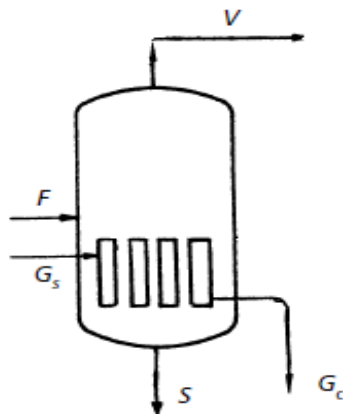


Figure. 11 : Schéma simplifié d'évaporation

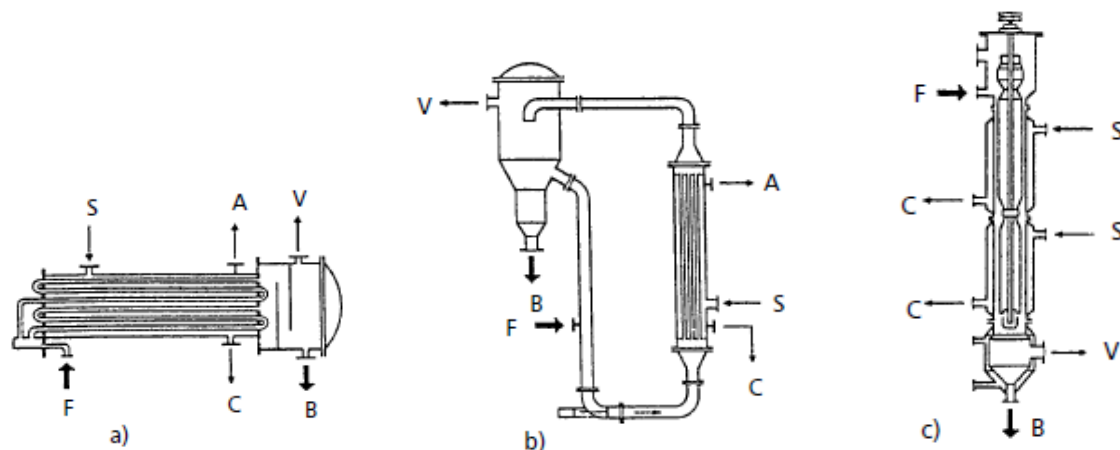
Elle est utilisée dans :

- La concentration du chlore obtenu par électrolyse ;
- La fabrication des engrais (nitrates) ;
- L'élimination de l'eau dans la production de fibres artificielles ;
- La concentration des jus de fruits et du lait ;
- Le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres, ainsi que la production d'eau pure ;
- La cristallisation du sucre ;
- La fabrication de la pâte à papier ;
- La dépollution des eaux résiduaires ;
- La concentration des acides : sulfuriques, phosphorique, etc. ;
- La concentration des bioproduits ;
- L'industrie de l'alumine et hydrométallurgie.

### 2.2.1 Classification et modes d'opération des évaporateurs

Les évaporateurs pour installations de concentration peuvent être classés en deux grandes catégories, les évaporateurs à chauffage direct et les évaporateurs à chauffage indirect, selon

que la source de chaleur se trouve ou non au contact de la solution que l'on veut concentrer. Dans le deuxième cas, la transmission est faite par l'intermédiaire d'une paroi conductrice à laquelle la chaleur est fournie par une flamme, une résistance électrique, un fluide caloporteur et souvent par la vapeur d'eau.



**Figure** – Schémas simplifiés d'évaporateurs à simple effet : a) évaporateur à tubes horizontaux; b) évaporateur à circulation forcée; c) évaporateur à couche mince (film agité). A : évacuation des gaz; B : solution concentrée; C : décharge de la vapeur condensée; F : alimentation; S : vapeur de chauffage; V : vapeur d'évaporation.

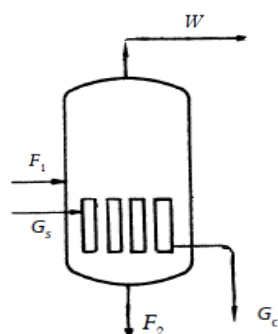
La circulation naturelle dans le rebouilleur est obtenue par vaporisation partielle du mélange alimentant l'échangeur. La baisse de densité moyenne provoque une diminution de la charge hydrostatique, et une mise en circulation du mélange dans l'échangeur. Ce système constitue ce que l'on appelle un rebouilleur thermosiphon.

Dans le cas où la circulation naturelle est insuffisante, on a recours à la circulation forcée au moyen d'une pompe centrifuge, qui est particulièrement indiquée dans le cas des solutions entartrantes et visqueuses ou lorsque la chute de température trop faible ne permet pas à l'évaporateur de fonctionner avec une capacité suffisante.

## 2.2.2 Bilan de matière et thermique de l'évaporation

### ○ Bilan de matière

L'équation du bilan de matière (en masse) pour un évaporateur est relativement simple à établir puisque le débit de la solution d'alimentation est égal à :





$$F_1 = F_2 + W$$

ou, en considérant uniquement le solide dissous :

$$F_1 C_1 = F_2 C_2$$

On aboutit à :

$$W = F_1 [1 - (C_1/C_2)]$$

qui est l'expression du débit massique de solvant à évaporer pour élever la fraction massique de  $C_1$  à  $C_2$ , et dans laquelle  $F$  est le débit d'alimentation de la solution (en kg/s),  $W$  est le débit masse d'eau (solvant) à éliminer par évaporation;  $C$  la concentration (% en masse).

### ○ Bilan thermique

Un bilan thermique offre la possibilité de calculer la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer une évaporation donnée.

La chaleur introduite dans l'évaporateur est composée de celle qui est apportée par la solution à traiter et par la vapeur de chauffage ; la chaleur évacuée comprend celle qui est emportée respectivement par la vapeur d'évaporation, par la solution concentrée, par le condensat, ainsi que par la chaleur cédée dans le milieu ambiant.

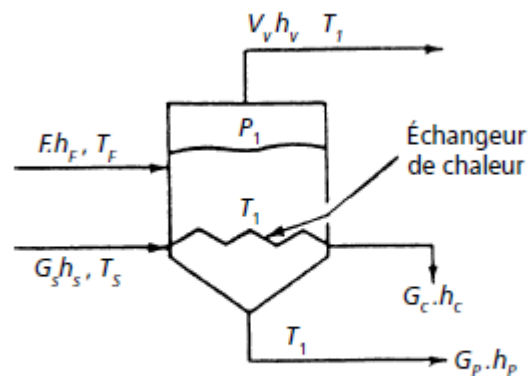


Figure – Schéma symbolique du bilan thermique.

En supposant qu'il n'y a pas de pertes de chaleur dans le milieu ambiant par convection ou rayonnement, l'équation de bilan thermique ayant comme contour l'évaporateur se présente sous la forme :

$$F h_F + G_s h_s = G_p h_p + V_v h_v + G_c h_c$$

Si l'apport thermique de la vapeur est uniquement l'enthalpie de vaporisation, alors :

$$q_v = h_s - h_c$$

et l'équation (13.11), en tenant compte que  $G_s = G_c$ , devient :

$$G_s q_v + F h_F = V_v h_v + G_p h_P$$

d'où :

$$G_s = \frac{V_v h_v + G_p h_P + F h_F}{q_v}$$

Relation qui donne le débit masse de vapeur de chauffage nécessaire pour effectuer une certaine opération d'évaporation.

Dès lors, la valeur du flux thermique apporté par la vapeur de chauffage sera :

$$Q = G_s q_v = V_v h_v + G_p h_P - F h_F$$

ou encore, puisque  $G_p = F - V_v$  :

$$Q = V_v (h_v - h_P) + F (h_P - h_F)$$

Dans les relations précédentes,  $G_p$  est le débit masse de produit concentré à la sortie de l'évaporateur, qui est aussi égal à  $F_2$  ;  $V_v$  est le débit masse de vapeur produite par l'évaporation, qui est aussi égale avec le débit  $W$  quand il s'agit d'une évaporation simple ;  $h_s$  et  $h_c$  sont les enthalpies de la vapeur de chauffage, respectivement du condensat,  $h_F$  et  $h_P$  les enthalpies des solutions à l'entrée, respectivement à la sortie de l'évaporateur.  $h_v$  est l'enthalpie de la vapeur d'évaporation,  $q_v$  la chaleur latente de condensation de la vapeur de chauffage à la température de saturation.

## 2.3 Cristallisation

La cristallisation est une opération de séparation et de purification, parmi les plus efficaces utilisées dans l'industrie.

Au sens général du terme, la cristallisation est le changement d'état dans un milieu liquide (substance fondue ou solution) ou gazeux (vapeur) qui conduit à la formation d'une phase solide cristalline, caractérisée par une structure géométrique régulière.

Deux phases sont primordiales dans l'apparition du solide par cristallisation, à savoir :

- La nucléation ou germination, qui concerne la formation de germes (naissance des cristaux),
- La croissance, relatif à la formation et au développement des cristaux.

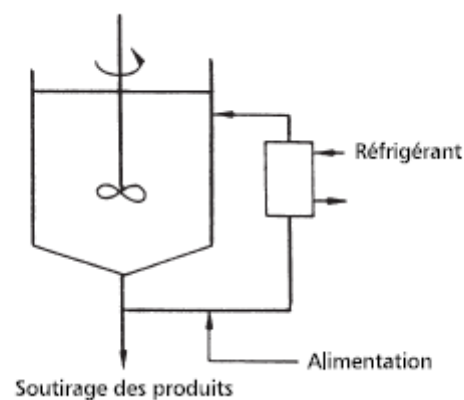


Figure. 12 : schéma simplifié e cristallisation

### 2.3.1 Cristallisation simple

Dans le cas d'un système à deux constituants, le soluté et le solvant (on néglige les impuretés éventuellement présentes), la cristallisation est dite simple si elle a pour but la récupération du soluté.

Dans les appareils industriels, il est courant de combiner évaporation et refroidissement ; en évaporant sous vide tout ou partie du solvant, on refroidit la solution tout en la concentrant. Le solide est alors séparé par filtration ou sédimentation, et la solution restante, appelée solution mère peut alors être recyclée.

### 2.3.2 Cristallisation fractionnée

On entend par cristallisation fractionnée (ou purifiante) les procédés mis en œuvre pour cristalliser progressivement des composants ou des fractions à partir de milieux fondus jusqu'à obtention du degré de pureté souhaité.

La séparation des cristaux obtenus et leur lavage conduisent à un produit d'excellente pureté chimique, comme les cristaux résultés à partir d'une solution.

Industriellement, les trois procédés suivants sont utilisés selon les caractéristiques du produit, la capacité de l'installation et le degré de pureté requis.

- Cristallisation par refroidissement sur paroi raclée
- Cristallisation statique
- Cristallisation en film tombant

### 2.3.3 Bilan thermique et de matière

Afin de calculer la quantité de cristaux résultée lors d'une cristallisation simple en continu, on doit écrire pour l'opération le bilan global en matière.

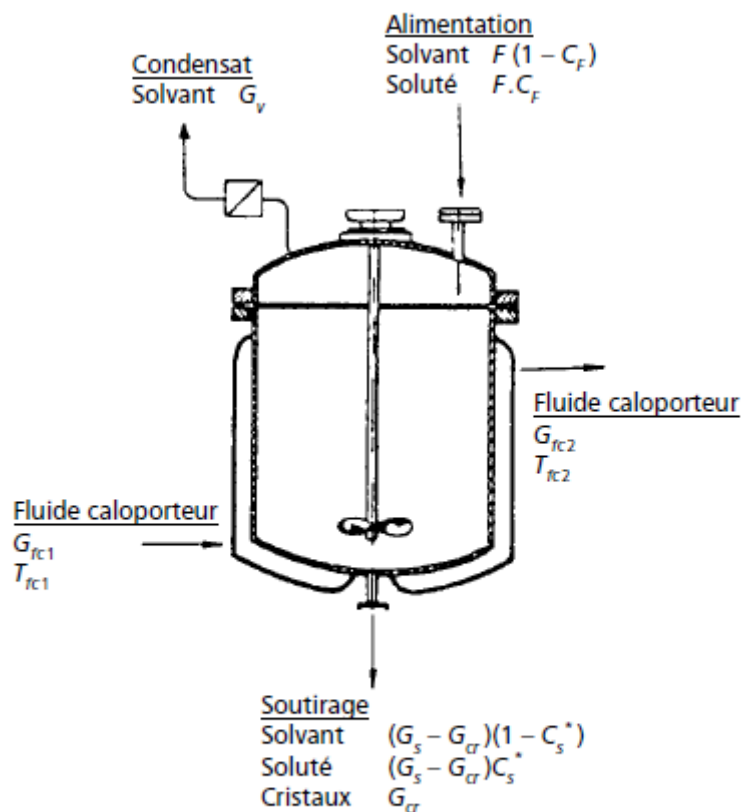


Figure – Bilan thermique et de matière pour un cristalliseur en continu parfaitement agité.

Les différents flux thermiques et de matière pour le cristalliseur en continu sont illustrés sur la Figure 14.4.

$$F = G_s + G_v$$

En supposant que le solide formé est pur et que la solution est en équilibre à la fin de l'opération, ce qui est généralement le cas, le bilan de soluté nous donne :

$$F \cdot C_F = G_{cr} + (F - G_s - G_v) \cdot C_s$$

## 2.4 Sédimentation et décantation

### 2.4.1 Définition

La sédimentation consiste dans le dépôt des particules solides en suspension dans les fluides (liquides et gaz), sous l'effet d'un champ de forces qui peut être gravimétrique, centrifuge ou électrique.

La décantation (également appelée précipitation) est une opération unitaire, parmi les techniques de séparation liquide-solide fondées sur le phénomène de sédimentation, ayant pour but de séparer les particules en suspension dans un liquide, par dépôt sous l'action de leur poids (décantation gravimétrique) ou de la force centrifuge (décantation centrifuge).

Cette opération permet par exemple d'obtenir une boue concentrée à partir d'une suspension initiale diluée (épaississement) ou au contraire un liquide clair à partir d'une suspension peu concentrée en particules solides (clarification).

### 2.4.2 Principe de la décantation

Le phénomène de sédimentation peut se manifester différemment selon la concentration de la suspension, les caractéristiques propres des particules et les interactions possibles entre elles.

On distingue deux types de matière décantable :

- Les particules grenues, qui se sédimentent indépendamment les unes des autres, avec une vitesse de chute constante ;
- Les particules plus ou moins floculées, qui résultent d'une agglomération naturelle ou provoquée des matières colloïdales en suspension.

### 2.4.3 Appareillage et procédure de dimensionnement

Les décanteurs sont des appareils qui servent à séparer un solide présent en suspension sous la forme de fines particules. Il s'agit de récipients (cuves) de forme et de taille variables dans lesquels la décantation s'opère avec le temps sous l'effet de la gravité. Chaque appareil comporte deux orifices de sortie, un dans la partie supérieure pour l'écoulement du liquide clair (surverse) et, l'autre dans la partie inférieure, pour l'évacuation de la matière épaissie (sousverse). La suspension à traiter est, le plus souvent, introduite dans la cuve à un point situé au-dessous du niveau supérieur de départ du liquide et éloigné de celui-ci. La plupart des dispositifs actuels sont des appareils fonctionnant en continu ou en semi-continu.

Le processus de décantation dépend de plusieurs facteurs, tels que : la qualité de la suspension, la surface disponible, le débit, le temps de passage, la charge superficielle, le sens d'écoulement, etc. Dès lors, la construction des décanteurs est très diversifiée.

Il existe deux types de décanteurs : décanteurs rectangulaires et décanteurs circulaires.

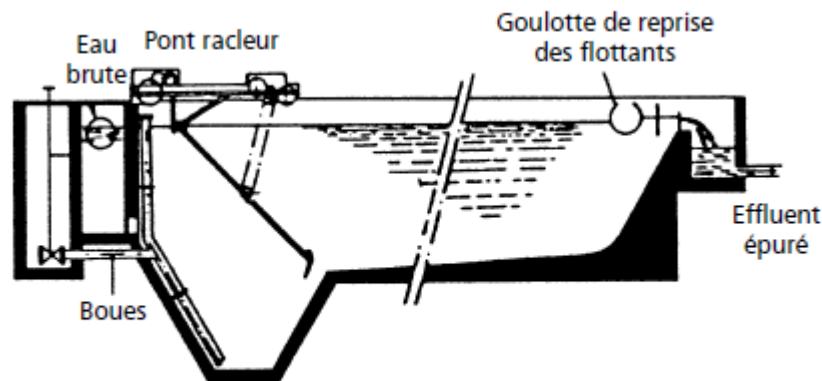


Figure 1 – Décanteur rectangulaire à pont.

Le décanteur rectangulaire est constitué d'une cuve dans laquelle la section d'écoulement est beaucoup plus élevée que dans la conduite d'amenée. La boue se dépose sur le fond du bassin et est poussée par un racler vers une fosse. L'eau clarifiée s'échappe par des ouvertures ménagées dans la paroi opposée à l'admission.

Les décanteurs circulaires sont les plus répandus dans la technique d'épuration ; leur conception dérive du type rectangulaire auquel on a fait faire une rotation de la section longitudinale. Les dispositifs de raclage sont solidaires d'un pont mobile qui se déplace le long d'un chemin de roulement placé à la périphérie du bassin. La suspension à traiter est alimentée au centre du bassin, et le liquide clarifié s'écoule par des ouvertures prévues à la périphérie.

## B. Cas d'un procédé industriel : Procédé de traitement des eaux usées de la raffinerie

### 1. Nature des effluents

L'eau est indispensable aux multiples activités d'une raffinerie. En fait, il faut un baril d'eau douce pour traiter deux barils de pétrole brut. Quant aux effluents rejetés, ils sont de différentes natures : les eaux usées des procédés de raffinage, les eaux de réfrigération atmosphérique, les eaux provenant d'activités connexes et les eaux pluviales ayant circulé sur le site.

Les eaux de procédé entrent directement en contact avec les substances traitées au cours des processus de séparation, de conversion et d'amélioration des produits pétroliers. Il s'agit des eaux de dessalage, des condensats de distillation (vapeur servant de support pour le transport des produits distillés), des eaux acides ou sour waters (vapeur d'entraînement utilisée dans le craquage catalytique et l'hydrotraitement), des rejets de vapocraquage, des eaux provenant de l'alkylation catalytique et du soufflage du bitume. Ces eaux contiennent des hydrocarbures, composés azotés, sulfurés et oxygénés, soit les éléments que l'on retrouve à l'état naturel dans le pétrole. On peut aussi y retrouver diverses substances chimiques utilisées dans les procédés (solvants, soudes, acides, amines, détergents, inhibiteurs de corrosion, etc.) de même que des sous-produits dérivés des réactions thermiques et chimiques (phénols, ammoniac, etc.) et de la corrosion des équipements (oxydes métalliques, MES).

Les eaux de réfrigération atmosphérique sont utilisées pour refroidir plusieurs unités de traitement, les principales étant les tours de distillation. Ces unités nécessitent des volumes importants en eau, particulièrement lorsque la raffinerie fonctionne en circuit ouvert, alors que l'eau n'effectue qu'un seul passage avant d'être rejetée. Ainsi, l'eau d'appoint n'est prélevée que pour compenser les pertes dues à l'évaporation, aux fuites et aux purges effectuées périodiquement. L'eau de purge qui en résulte est particulièrement chargée en sels dissous qui se sont concentrés dans le système à la suite de l'évaporation. On y retrouve également des additifs chimiques tels que des inhibiteurs de corrosion, des produits oxydants, des algicides et bactéricides. Malgré tout, cette eau est très peu contaminée, car elle n'entre pas en contact avec les matériaux traités.

D'autres eaux usées sont générées par des activités connexes : eaux de lavage des sols, eaux de déballastage et nettoyage des pétroliers, eaux de purge des chaudières, éluats de régénération des échangeurs d'ions, eaux de laboratoire et eaux domestiques. Parmi les plus contaminées, on retrouve les eaux de ballasts qui servent à la stabilité des navires (NaCl, hydrocarbures, MES). Les eaux de nettoyage des navires contiennent des détergents et quelquefois de la soude, alors que les eaux de drainage des unités de stockage contiennent des hydrocarbures et des phénols. Ainsi, mis à part les eaux domestiques rejetées et traitées à l'égout sanitaire, la majorité de ces eaux est contaminée et nécessite un traitement in situ préalablement à son rejet.

Parmi les eaux qui circulent sur les sols de la raffinerie, il y a celles drainant les aires dallées où se trouvent les unités de traitement, les pompes, les postes de chargement, les unités de stockage de brut et des produits raffinés. Ces eaux, composées d'eaux de lavage et d'eaux pluviales, sont habituellement contaminées par des hydrocarbures et des phénols.

Finalement, les eaux pluviales tombées sur le terrain, à l'extérieur des aires dallées, peuvent représenter des volumes considérables en raison des importantes superficies couvertes par le terrain des raffineries. Bien que peu ou aucunement contaminées, elles comportent néanmoins des risques de pollution accidentelle en situation de fortes pluies. Pour cette raison, il est indispensable de les capter et de les traiter avant leur rejet dans le milieu.

## 2. Procédés de traitement des effluents

Les raffineries de pétrole traitent leurs eaux usées de façon semblable. La chaîne de traitement habituelle est représentée de façon schématique à la Figure 27. Elle consiste en :

- un traitement à la source des eaux acides (épuisement des eaux acides)
- un traitement primaire (I) dans des séparateurs d'huile
- un traitement intermédiaire pour parachever l'enlèvement des huiles et graisses
- un traitement secondaire (II) biologique
- une clarification de l'effluent.

L'épuisement des eaux acides est un prétraitement situé en amont du système d'épuration proprement dit. Il sert principalement à réduire la concentration des sulfures et de l'ammoniaque et, à un moindre degré, la teneur en phénols dans les eaux usées en provenance des unités d'hydrotraitement et de craquage. Le procédé généralement utilisé est le stripage à la vapeur : dans une tour à plateaux ou à garnissage, on chauffe l'eau acide pour en récupérer les gaz. Les eaux acides épuisées peuvent réintégrer le système en passant par l'unité de dessalage où, au contact du pétrole brut, elles se déchargent davantage des phénols encore présents.

Les eaux usées, constituées d'eaux de procédé et d'autres eaux contaminées (eaux de purges, eaux de déballastage, eaux accidentellement contaminées, eaux pluviales non conformes au Règlement, etc.) sont ensuite acheminées vers l'unité de traitement primaire (I) pour enlever les matières en suspension grossières (sable et alluvions) et une fraction des huiles et graisses. Les eaux circulent d'abord dans des séparateurs d'huile où sédimentent les particules et où flottent les huiles libres qui sont récupérées dans le procédé de raffinage. Par la suite, un flottateur à air (ou à azote) dissous ou induit permet d'éliminer presque toutes les huiles libres en réduisant leurs concentrations à des niveaux de l'ordre de 10 mg/l. Un bassin d'égalisation contribue ensuite à régulariser le débit et sert également à équilibrer le pH avant le traitement secondaire.



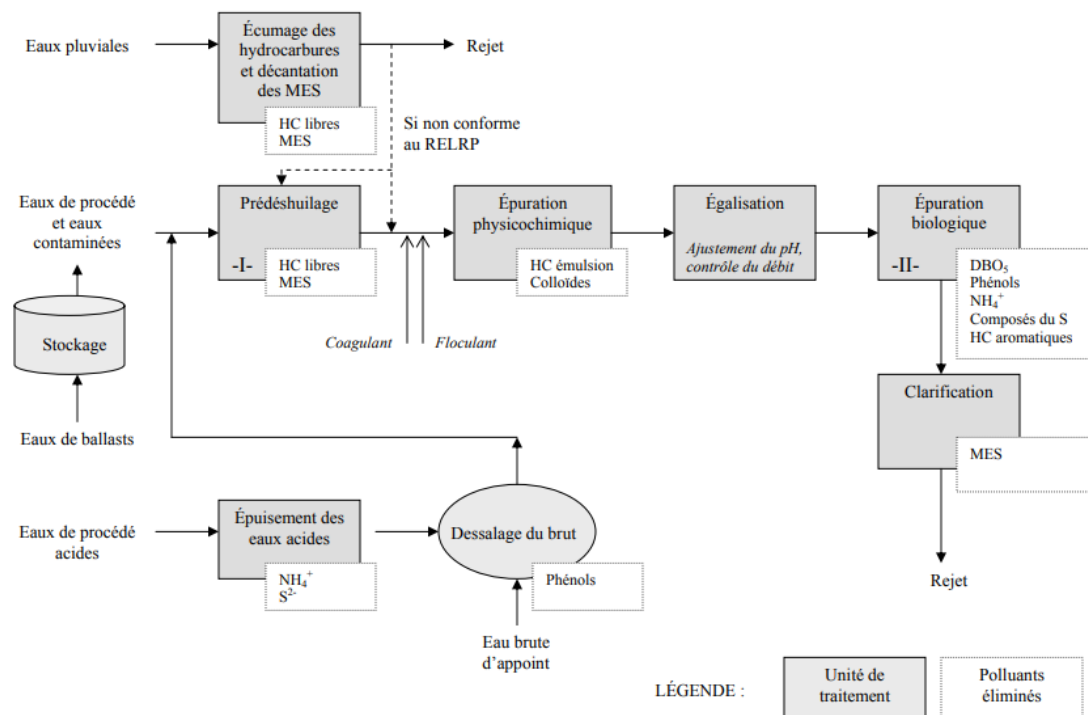


Figure : Schéma général du système de traitement des effluents

Comme traitement secondaire (II), les raffineries utilisent des systèmes d'épuration biologique différents : le système à deux réacteurs à lits bactériens, le système à boues activées et le système d'étang d'aération. Le traitement biologique permet d'enlever les éléments dissous biodégradables : composés oxygénés (acides, aldéhydes, phénols, solvants), composés sulfurés, hydrocarbures aromatiques (en partie), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (nitrification-dénitrification). Ces trois systèmes sont suivis d'un décanteur secondaire, lequel complète le traitement biologique en réduisant la teneur en MES de l'effluent final. Les eaux usées ainsi traitées sont mesurées et échantillonnées avant d'être rejetées.

Dans le secteur du raffinage et de la pétrochimie, on peut également rencontrer en aval de l'épuration biologique des systèmes de traitement tertiaires qui visent soit à satisfaire à des normes de rejet plus sévères (COT, MES, DCO, N-NH<sub>4</sub>, P, phénols, germes bactériens), soit à recycler l'eau. Pour ce faire, les établissements utilisent différents types de traitement : chloration, adsorption sur charbon actif, épuration physicochimique par l'utilisation de coagulants minéraux, oxydants divers, filtration directe, etc.

Par ailleurs, la gestion des eaux pluviales des raffineries est considérablement différente. Il y a des raffineries qui acheminent séparément l'eau pluviale tombant sur les aires dallées vers le système de traitement des eaux de procédé, alors que l'eau tombant à l'extérieur des aires dallées est acheminée vers le système de traitement des eaux pluviales, ou vers le système biologique lorsqu'elle ne répond pas aux exigences réglementaires. D'autres raffineries recueillent la totalité de ses eaux pluviales pour les traiter de façon primaire dans des bassins conçus à cet effet, ne les dirigeant qu'au besoin vers le système de traitement biologique. Enfin, des raffineries qui dirigent toutes ses eaux pluviales ainsi que ses eaux de procédé vers la chaîne

complète de traitement, tant que la capacité hydraulique du système biologique le permet. Ainsi, en situation de fortes pluies, soit quelques jours par année seulement, la portion des eaux pluviales ne pouvant être traitée par le système biologique ne subit qu'un traitement primaire

### Exercices Corrigés :

#### Série N°1 : Principales conversions, la loi de Dalton et la loi de Raoult

##### Exercice N°1 :

Soit un mélange binaire d'eau et de méthanol composé de 30 mol d'eau et 10 mol de méthanol. Déterminer la fraction molaire en eau de ce mélange.

$M_A = 18 \text{ g/mol}$  et  $M_B = 32 \text{ g/mol}$

##### Solution :

La fraction molaire en méthanol est

$$X_{\text{MeOH}} = \frac{10}{10 + 30} = \frac{10}{40} = \frac{1}{4} = 0,25 \text{ soit } 25\%$$

La fraction molaire en eau est

$$X_{\text{eau}} = \frac{30}{10 + 30} = \frac{30}{40} = \frac{3}{4} = 0,75 \text{ soit } 75\%$$

##### Exercice N°2 :

Soit un mélange binaire d'eau et de méthanol composé de 10 g d'eau et 90 g de méthanol. Déterminer la fraction massique en eau de ce mélange.

##### Solution :

La fraction massique en méthanol est

$$W_{\text{MeOH}} = \frac{90}{10 + 90} = \frac{90}{100} = \frac{9}{10} = 0,9 \text{ soit } 90\%$$

La fraction massique en eau est

$$W_{\text{eau}} = \frac{10}{10 + 90} = \frac{10}{100} = \frac{1}{10} = 0,1 \text{ soit } 10\%$$

##### Exercice N°3 :

Soit un mélange ternaire contenant de l'eau, du méthanol et de l'acide éthanoïque (acide acétique  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ). Le mélange contient au total 1000 mol. La fraction molaire en eau est de 0,55 et la fraction molaire en méthanol est égale à 0,15. Déterminer le nombre de mole de l'acide acétique.

##### Solution :

$$X_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{total}}} \text{ donc}$$

$$n_{\text{eau}} = X_{\text{eau}} \times n_{\text{total}}$$

A.N :

$$n_{\text{eau}} = 1000 \times 0,55 = 550 \text{ mol}$$

$$n_{\text{méthanol}} = 1000 \times 0,15 = 150 \text{ mol}$$

$$n_{\text{acide éthanóïque}} = (1 - 0,15 - 0,55) \times 1000 = 300 \text{ mol}$$

$$\text{ou } n_{\text{acide éthanóïque}} = n_{\text{total}} - n_{\text{eau}} - n_{\text{acide éthanóïque}} = 1000 - 550 - 150 = 300 \text{ mol}$$

#### Exercice N°4 :

Soit un mélange binaire contenant de l'eau (H<sub>2</sub>O) et du méthanol (CH<sub>3</sub>OH). La fraction molaire en eau est de 0,3. Déterminer la fraction massique en eau de ce mélange.

$$M_A = 18 \text{ g/mol et } M_B = 32 \text{ g/mol}$$

#### Solution :

On a :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{m_A}{m_A + m_B}}{\frac{m_A}{m_A + m_B} + \frac{m_B}{m_A + m_B}}$$

$$X_A = \frac{X_A^\circ / M_A}{X_A^\circ / M_A + X_B^\circ / M_B}$$

On trouvera :

$$X_A^\circ = \frac{X_A / M_B}{(1 - X_A / M_A) + X_A / M_B}$$

$$\text{Doc : } X_A^\circ = 0,19$$

#### Exercice N°5 :

Soit un mélange ternaire contenant de l'eau, du méthanol et de l'acide éthanóïque avec un débit horaire massique de 200 kg/h. La fraction massique en eau est de 0,55 et la fraction massique en méthanol est égale à 0,15. Déterminer le débit massique de l'acide éthanóïque.

Rmq : On peut utiliser les fractions molaire et massique pour des process en continu (débit horaire massique et molaire).

#### Solution :

$$W_{\text{eau}} = \frac{Q_{\text{eau}}}{Q_{\text{total}}} \text{ donc}$$

$$Q_{\text{eau}} = W_{\text{eau}} \times Q_{\text{total}}$$

AN :

$$Q_{\text{eau}} = 200 \times 0,55 = 110 \text{ kg/h}$$

$$Q_{\text{méthanol}} = 200 \times 0,15 = 30 \text{ kg/h}$$

$$Q_{\text{acide éthanóïque}} = (1 - 0,15 - 0,55) \times 200 = 60 \text{ kg/h}$$

$$\text{ou } Q_{\text{acide éthanóïque}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{eau}} - Q_{\text{acide éthanóïque}} = 200 - 110 - 30 = 60 \text{ kg/h}$$

### Exercice N°6 : (la loi de Dalton)

Un ballon contient un mélange de 36 g de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et de 6,0 moles de diazote ( $\text{N}_2$ ). La pression totale du système est de 253 kPa. Quelle est alors la pression partielle de chacun de ces gaz ?

#### Solution :

1. Identification des données du problème:

$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{36g}{44g/mol} = 0,82 \text{ mol de } \text{CO}_2$$

$$n_2 = 6,0 \text{ mol de } \text{N}_2$$

$$n_{\text{total}} = (0,82 + 6,0) \text{ mol} = 6,82 \text{ mol}$$

$$P_{\text{totale}} = 253 \text{ kPa}$$

2. Calcul de la pression partielle du  $\text{CO}_2$ :

$$P_1 = P_{\text{totale}} \times \frac{n_1}{n_{\text{total}}}$$

$$P_1 = 253 \text{ kPa} \times \frac{0,82 \text{ mol}}{6,82 \text{ mol}}$$

$$P_1 = 30,4 \text{ kPa}$$

3. Calcul de la pression partielle du  $\text{N}_2$ :

$$P_2 = P_{\text{totale}} \times \frac{n_2}{n_{\text{total}}}$$

$$P_2 = 253 \text{ kPa} \times \frac{6,0 \text{ mol}}{6,82 \text{ mol}}$$

$$P_2 = 222,6 \text{ kPa}$$

4. Vérification de la pression totale:

$$30,4 \text{ kPa} + 222,6 \text{ kPa} = 253 \text{ kPa}$$

### Exercice N°7 : (la loi de Raoult)

Le mélange liquide heptane/octane peut être considéré comme idéal. Calculer la pression de vapeur saturante à 40°C d'une solution renfermant 2,0 mol d'heptane et 3,0 mol d'octane, sachant que les pressions de vapeur saturante des deux substances pures valent respectivement 92 mmHg et 31 mmHg.

#### Solution :

$$X_{heptane} = \frac{2}{5}$$

$$X_{octane} = \frac{3}{5}$$

$$P = \frac{2}{5} 92 + \frac{3}{5} 31 = 55,4 \text{ mmHg}$$

**Exercice N°8 : (la loi de Raoult)**

Le mélange liquide méthanol/éthanol peut être considéré comme idéal.

- a) Calculer la pression de vapeur saturante à 20°C d'un mélange renfermant 20 g de méthanol CH<sub>3</sub>OH et 100g d'éthanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, sachant que les pressions de vapeur saturante des deux substances pures y valent respectivement 94mmHg et 44mmHg
- b) Calculer les fractions molaires des deux substances en phase vapeur
- c) Calculer les pourcentages en volume des deux substances en phase vapeur

**Solution :**

a)

$$n_{CH_3OH} = \frac{20}{32}$$

$$n_{C_2H_5OH} = \frac{100}{46}$$

$$P_{CH_3OH} = \frac{\frac{20}{32}}{\frac{20}{32} + \frac{100}{46}} = 21 \text{ mmHg}$$

$$= \frac{\frac{100}{46}}{\frac{20}{32} + \frac{100}{46}} = 34 \text{ mmHg}$$

$$P = 21 + 34 = 55 \text{ mmHg}$$

b)

En phase vapeur, les fractions molaires sont:

$$Y_{CH_3OH} = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CH_3OH} + P_{C_2H_5OH}} = 0,38$$

$$Y_{C_2H_5OH} = \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{CH_3OH} + P_{C_2H_5OH}} = 0,62$$

c)

En phase vapeur, les pourcentages en volume sont ( $k = \frac{RT}{P}$ ):

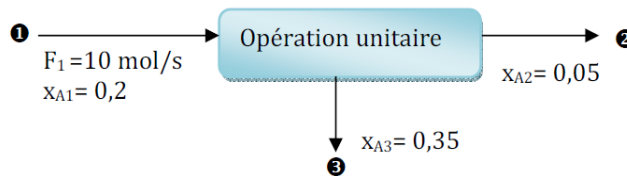
$$\%CH_3OH = \frac{V_{CH_3OH}}{V_{CH_3OH} + V_{C_2H_5OH}} \cdot 100 = \frac{kn_{CH_3OH}}{kn_{CH_3OH} + kn_{C_2H_5OH}} \cdot 100 = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CH_3OH} + n_{C_2H_5OH}} \cdot 100 = Y_{CH_3OH} \cdot 100 = 38$$

$$\%C_2H_5OH = \frac{V_{C_2H_5OH}}{V_{CH_3OH} + V_{C_2H_5OH}} \cdot 100 = \frac{kn_{C_2H_5OH}}{kn_{CH_3OH} + kn_{C_2H_5OH}} \cdot 100 = \frac{n_{C_2H_5OH}}{n_{CH_3OH} + n_{C_2H_5OH}} \cdot 100 = Y_{C_2H_5OH} \cdot 100 = 62$$

**Série N°2 : Les bilans**

**Exercice N°1 :**

Soit une opération unitaire mettant en jeu un mélange binaire (A, B) et fonctionnant en régime stationnaire et sans aucune réaction chimique telle que :



Compléter le tableau suivant :

Constituant \ Flux	①		②		③	
	Fraction molaire	Débit molaire mol/s	Fraction molaire	Débit molaire mol/s	Fraction molaire	Débit molaire mol/s
A	$x_{A1}=0,2$	$F_{A1}$	$x_{A2}=0,05$	$F_{A2}$	$x_{A3}=0,35$	$F_{A3}$
B	$x_{B1}$	$F_{B1}$	$x_{B2}$	$F_{B2}$	$x_{B3}$	$F_{B3}$
Total	$x_1$	$F_1=10$	$x_2$	$F_2$	$x_3$	$F_3$

**Solution :**

▪ **Calcul des débits molaires :**

Le bilan de matière global :  $F_1=F_2+F_3$  donc :  $10=F_2+F_3$  (1)

Le bilan de matière partiel (exemple l'élément A) :  $x_{A1}.F_1=x_{A2}.F_2+x_{A3}.F_3$  donc :

$2=0.05x F_2+0.35x F_3$  (2)

A partir de l'équation (1) on peut écrire :  $F_2=10-F_3$

Donc :  $2=0.05x (10-F_3)+0.35x F_3$  on trouve  $2=0.5-0.05F_3+0.35F_3=0.5+0.3F_3$

On trouve donc :  **$F_3=5.45$  mol/s**

et d'après l'équation (1), on trouve  $F_2=10-F_3=10-5.45$  donc  **$F_2=4.55$  mol/s**

▪ **Déduire des débits molaires de chaque élément :**

$F_{A1}=x_{A1}.F_1$  donc  **$F_{A1}=0.2x10=2$  mol/s**

$F_{A2}=x_{A2}.F_2$  donc  **$F_{A2}=0.05x4.55=0.22$  mol/s**

$F_{A3}=x_{A3}.F_3$  donc  **$F_{A3}=0.35x5.45=1.9$  mol/s**

$x_{B1}=x_1-x_{A1}=1-0.2=0.8$  donc  **$F_{B1}=0.8x10=8$  mol/s**

$x_{B2}=x_2-x_{A2}=1-0.05=0.95$  donc :  **$F_{B2}=0.95x4.55=4.32$  mol/s**

$x_{B3}=x_3-x_{A3}=1-0.35=0.65$  donc :  **$F_{B3}=0.65x5.45= 3.54$  mol/s**

**On peut vérifier le bilan global :**

**$F_{A1}+F_{B1}= (F_{A2}+F_{B2}) + (F_{A3}+F_{B3})$**

**$2+8=0.22+4.32+1.9+3.54$**

$10=4.54+5.44=10$

**Exercice N°2 :**

On désire séparer avec une colonne de distillation l'éthanol contenu dans 1000 kg/h de mélange (eau – éthanol) à 25% poids en éthanol. On obtient un distillat à 90% d'éthanol et un résidu à 6.45% d'éthanol (compositions en poids).

- 1- Faire un schéma de principe en indiquant les notations usuelles données ci-dessous et les données de l'exercice.
- 2- Remplir le tableau ci-dessous en répondant aux questions suivantes :
  - Déterminer les débits massiques du distillat et du résidu.
  - En déduire les débits massiques de chacun des constituants du mélange dans chacun des flux de matière.
  - Déterminer les titres molaires de l'alimentation, du distillat et du résidu de chacun des constituants.
  - Déterminer les débits molaires de chacun des constituants du mélange dans l'alimentation.

Données :  $M_{\text{éth}}=46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{eau}}=18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

NB: [g .mol-1]~[ kg .kmol-1]

**On note :**

F, D et W les débits molaires respectifs de l'alimentation, du distillat et du résidu.

$m_F$ ,  $m_D$  et  $m_W$  respectivement les débits massiques de l'alimentation, du distillat et du résidu.

Flux Constituant	Alimentation				Distillat			Résidu		
	Fraction massique	Débit massique	Fraction molaire	Débit molaire	Fraction massique	Débit massique	Fraction molaire	Fraction massique	Débit massique	Fraction molaire
Ethanol										
Eau										
Total		1000 kg/h								

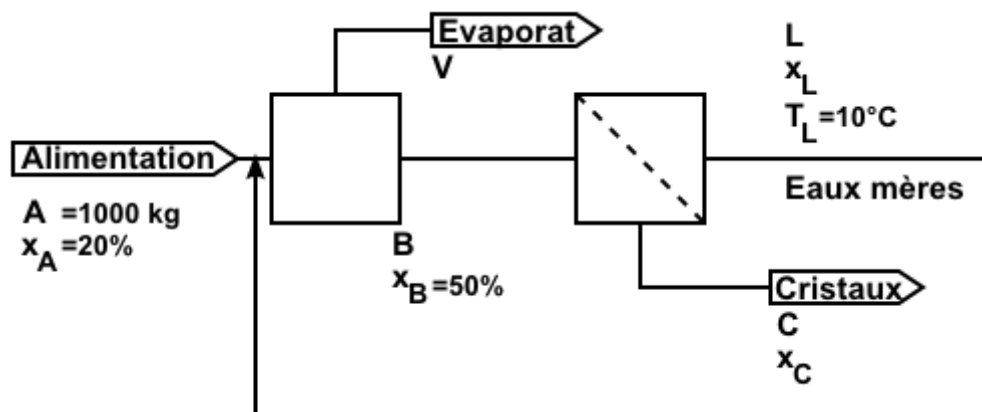
**Solution :**

- 1- Le schéma de principe :

**Exercice N°3 :**

Une alimentation d'appoint de 1 tonne.h<sup>-1</sup> de nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>) à 20% dans l'eau est introduite dans un évaporateur continu de façon à concentrer cette solution à 50% de KNO<sub>3</sub>. Le concentrât est ensuite introduit dans un cristalliseur où la solution est refroidie à 10 °C. La filtration permet de séparer du KNO<sub>3</sub> solide contenant 4% d'eau et de recycler le filtrat (solution contenant 21 g de KNO<sub>3</sub> Dans 100 g d'H<sub>2</sub>O).

- 1- Faire un schéma de principe avec notations
- 2- Etablir le bilan massique de chaque courant et calculer le débit massique :
  - a) de cristaux filtrés ;
  - b) du courant de recyclage ;
  - c) d'eau évaporée. (Toutes les fractions sont des fractions massiques).

**Solution :****1- Schéma de principe avec notations****2- Le bilan massique de chaque courant**

Le bilan global sur l'ensemble de l'installation donne  $A=V+C$

les équations de bilan global et en sel autour de l'évaporateur :  $Ax_A+Lx_L=Bx_B$ , et  $A+L=B+V$ ,  
d'où  $B=A+L-V$

Le bilan en KNO<sub>3</sub> sur l'ensemble de l'installation donne donc  $Ax_A=Cx_C$

**3- Calcul de débit massique de :**

a) Cristaux filtrés :

Le filtrat étant recyclé intégralement vers l'évaporateur, le nitrate ne peut sortir que sous forme cristallisée.

Le bilan en KNO<sub>3</sub> sur l'ensemble de l'installation donne donc  $Ax_A=Cx_C$ ,  
soit  $C=Ax_A/x_C=1000 \times 0.20/0.96=208.3 \text{ kg.h}^{-1}$ .

Le titre  $x_C=0.96$  car le nitrate de potassium solide contient 4% d'eau.

b) Eau évaporée.

Le bilan global sur l'ensemble de l'installation donne  $A=V+C$ , d'où  $V=A-C=1000-208.3=791.7 \text{ kg.h}^{-1}$ .

Le titre des eaux mères (ou filtrat) est  $x_L=21/121=17.36\%$ .

c) Courant de recyclage :



Le débit du courant de recyclage, égal au débit d'eaux mères L, peut être obtenu en écrivant les équations de bilan global et en sel autour de l'évaporateur:

$$Ax_A + Lx_L = Bx_B, \text{ et } A + L = B + V, \text{ d'ou } B = A + L - V$$

En éliminant B de la 1<sup>ère</sup> équation, on obtient  $Ax_A + Lx_L = Ax_B + Lx_B - Vx_B$ , soit encore  $L(x_B - x_L) = Vx_B - Ax(x_B - x_A)$ , d'ou  $L = [791.7 \times 0.5 - 1000 \times (0.5 - 0.2)] / (0.5 - 0.1735) = \mathbf{293.6 \text{ kg.h}^{-1}}$ .

Le débit de concentrats est donc  $B = A + L - V = 1000 + 293.6 - 791.7 = \mathbf{501.9 \text{ kg.h}^{-1}}$ .