

ANALYSE EXERGÉTIQUE D'UN ATELIER INDUSTRIEL DE PRODUCTION D'ACIDE SULFURIQUE

M.R. JEDAY*, K. CHEKIR**

* Département génie des procédés, Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie.

** Ecole normale supérieure d'enseignement technique, Tunis, Tunisie.

(Soumis en décembre 1990, accepté en février 1992)

RESUME

Cet article a pour objet d'analyser exergétiquement un atelier industriel de production d'acide sulfurique. Après une brève description du procédé, nous présentons la procédure générale pour exprimer les différentes irréversibilités. Ensuite, nous élaborons un modèle informatique pour résoudre et calculer tous les bilans de matière et d'énergie. La validation de ce modèle est faite à partir des feuilles de marche de l'unité industrielle. Les résultats obtenus permettent d'identifier les zones les plus dégradantes d'énergie et servent de guide pour des éventuelles opérations d'amélioration des performances énergétiques de l'atelier.

ABSTRACT

This paper presents the exergy analysis of an industrial plant for the production of sulfuric acid. We give a brief description of the process and the general procedure for the calculation of the irreversibilities.

We develop a computer program to solve and calculate all the exergy and mass balances. The validation of this model is done by the utilization of the data of the industrial plant. The results obtained allow us to identify the parts where the energy is mainly degraded and can be used as a guide for future improvements in the plant.

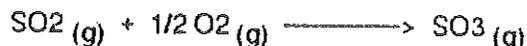
1 - PRESENTATION DE L'ATELIER SULFURIQUE DE LA " SIAPE-USINE 1" DE GABES (ref.1)

Le principe de fonctionnement de l'atelier envisagé est présenté d'une manière schématique sur la figure 1.

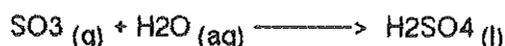
Le soufre solide (1) stocké dans les conditions ambiantes est fondu dans un fondoir par de la vapeur ($P = 7$ bars et $t = 165^{\circ}\text{C}$). Le soufre fondu (2) est pulvérisé dans la chambre de combustion où il brûle en présence de l'air (28) provenant de la tour de séchage. La réaction d'oxydation s'écrit :



Les gaz de combustion (3) (principalement N₂, O₂ et SO₂) sont ensuite refroidis dans la chaudière de récupération (point 7).
 Ces gaz (7) sont envoyés dans un convertisseur à 4 lits catalytiques avec refroidissements intermédiaires entre les lits. La réaction de conversion au niveau de chaque lit se fait en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium (V₂O₅) selon cette équation :



Les gaz (14) sortant du quatrième lit catalytique sont refroidis dans l'économiseur.
 Ils traversent ensuite une colonne d'absorption arrosée par l'acide sulfurique 98,5 % (point 39). La réaction d'absorption est :



L'acide sulfurique 98,5 % ainsi obtenu (point 37) est stocké dans les conditions ambiantes et sert pour la production de l'acide phosphorique dans le même usine. Le tableau 1 donne la liste des différents appareils de l'atelier.

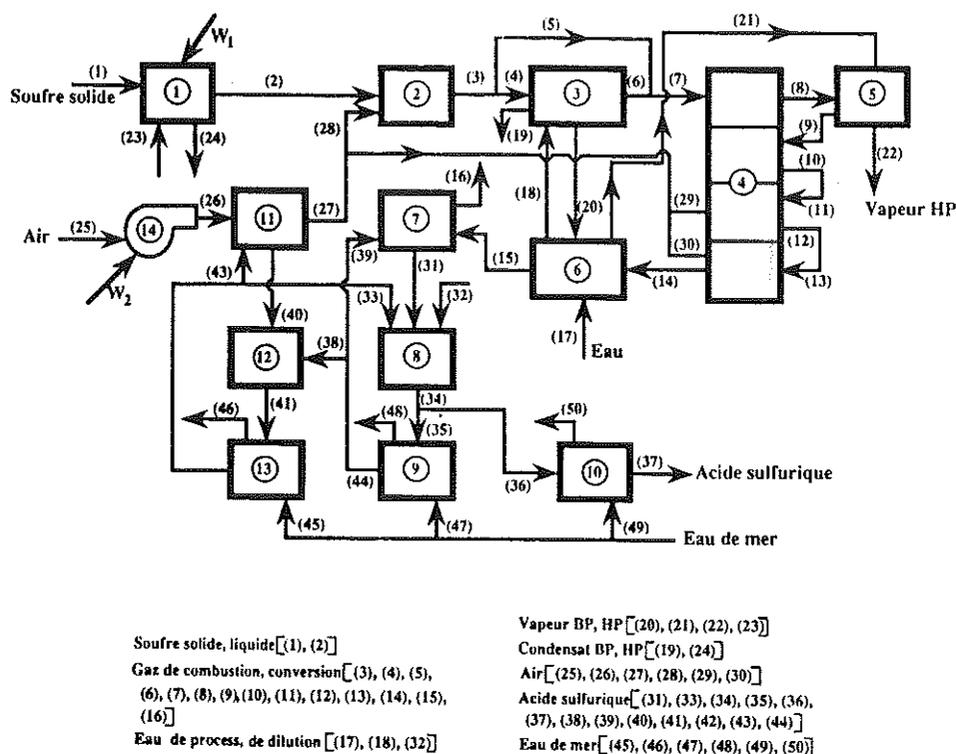


FIGURE 1. Schéma général de l'atelier sulfurique (réf. 1).

Repère	Désignation sur la figure (1)
①	Fondoir du soufre
②	Four de combustion
③	Chaudière de récupération
④	Convertisseur
⑤	Surchauffeur de vapeur
⑥	Economiseur
⑦	Tour d'absorption
⑧	Bac d'absorption
⑨	Echangeur d'absorption
⑩	Echangeur de production
⑪	Tour de séchage
⑫	Bac de séchage
⑬	Echangeur de séchage
⑭	Turbo- soufflante

TABLEAU I. Liste des appareils de l'atelier sulfurique (réf. 1)

2 - PROCEDURE GENERALE POUR LE CALCUL DES PERTES EXERGETIQUES (ref.2,3 et 4)

2.1. Equations de l'appareil

Chacun des appareils de l'atelier est assimilé à une boîte noire qui constitue un système ouvert opérant en régime permanent (figure 2).

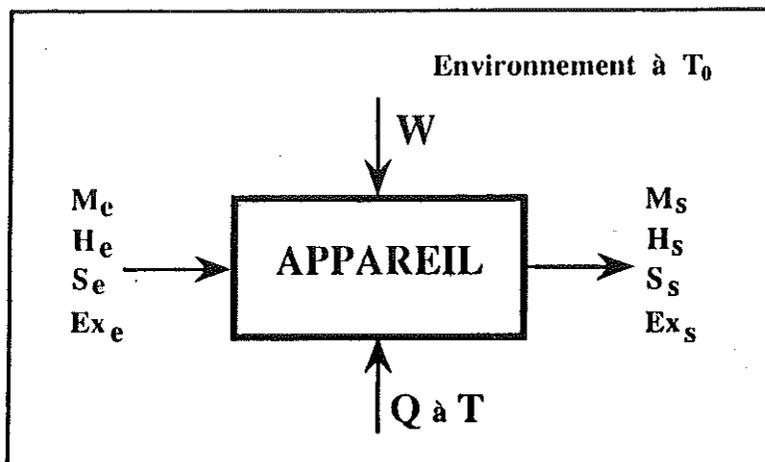


FIGURE 2. Schéma général d'échange de matière et d'énergie dans un appareil N.

Courant n°	Pression (bar)	Température (°C)	Composition (%)	Courant n°	Pression (bar)	Température (°C)	Composition (%)
01	1,013	25	—	26	1,341	75	—
02	16,000	135	—	27	1,302	58	—
03	1,268	1030	10,93*	28	1,300	58	—
04	1,268	1030	10,93*	29	1,100	58	—
05	1,260	1030	10,93*	30	1,100	58	—
06	1,210	330	10,93*	31	2,000	105	99***
07	1,194	425	10,93*	32	1,013	25	—
08	1,180	610	6,70**	33	2,500	60	97,5***
09	1,180	440	6,70**	34	4,000	106	98,5***
10	1,165	516	9,60**	35	4,000	106	98,5***
11	1,165	425	7,00**	36	4,000	106	98,5***
12	1,130	450	8,40**	37	2,500	45	98,5***
13	1,130	423	8,40**	38	2,500	80	98,5***
14	1,090	430	8,07**	39	2,500	80	98,5***
15	1,057	180	8,07**	40	2,000	65	97***
16	1,018	80	0,188*	41	4,000	65	97,5***
17	47,000	105	—	42	3,000	60	97,5***
18	46,900	259	—	43	2,500	60	97,5***
19	46,900	259	—	44	2,500	80	98,5***
20	46,900	259	—	45	2,600	25	—
21	45,000	265	—	46	2,000	36	—
22	44,000	424	—	47	2,600	25	—
23	7,000	165	—	48	2,000	41	—
24	7,000	165	—	49	2,000	36	—
25	1,100	40	—	50	1,200	39	—

* % mol SO₂
** % mol SO₃
*** % mass H₂SO₄

TABLEAU II. Recueil des données opératoires de l'atelier sulfurique (réf. 1)

Dans le cas général, ce système est le siège ou non d'une réaction chimique et échange avec le milieu extérieur une puissance mécanique (ou électrique) et/ou une puissance thermique à une température T.

Les équations des bilans de matière et d'énergie correspondantes sont :

matière

$$A = P + R \quad (1)$$

enthalpie

$$A.H_A + W + Q = P.H_P + R.H_R \quad (2)$$

entropie

$$A.S_A + Q/T + Q_{crée} = P.S_P + R.S_R \quad (3)$$

exergie

$$A.Ex_A + W + Q(1-T_0/T) = P.Ex_P + R.Ex_R + I \quad (4)$$

Dans ces expressions :

- T_0 : température de l'environnement du système ;
- A : le flux massique à l'entrée du système ;
- P : Le flux massique du produit utile à la sortie du système ;
- R : Le flux massique du produit rejeté ;
- H : l'enthalpie massique d'un fluide ;
- S : l'entropie massique d'un fluide ;
- Ex : l'exergie massique d'un fluide ;
- I : les pertes exergetiques dues aux irréversibilités.

Remarques

1. Pour un fluide, l'exergie massique se définit par :

$$Ex = H - T_0.S \quad (5)$$

2. Les pertes exergetiques sont toujours positives ou nulles. Elles désignent les pertes internes de chaque système par opposition aux pertes externes qui sont liées généralement aux flux de matière rejetée dans l'environnement.

L'expression (4) permet de calculer les pertes exergetiques internes (I).

3. Le calcul des pertes exergetiques a été effectué par la base des hypothèses suivantes :

- la base de calcul est 1 kmole de soufre ;
- tous les appareils sont parfaitement calorifugés ;
- la réaction de combustion du soufre liquide est totale ;
- les gaz de combustion et de conversion sont assimilés à des gaz parfaits ;
- les lits 3 et 4 du convertisseur ont été assimilés chacun à un mélangeur de flux suivi d'un réacteur de conversion.

Les détails de calcul des pertes exergetiques par appareil se trouvent dans la référence (5).

A titre indicatif, l'annexe 1 présente les expressions de calcul des grandeurs H, S et Ex pour le four de combustion.

2.2. Expression du critère de qualité

Pour caractériser les performances énergétiques d'un appareil, on utilise habituellement l'efficacité exergetique (Ω) dans sa définition générale, soit le rapport des sommes des exergies sortantes aux exergies entrantes (ref.3).

L'expression du Ω à l'aide des notations de la figure 2, est :

$$\Omega = \frac{M_s Ex_s}{M_o.Ex_o + W + Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)} \quad (6)$$

3 - MODELE INFORMATIQUE : VALIDATION ET COMMENTAIRES

Pour **calculer** toutes les fonctions thermodynamique (H,S et Ex), **résoudre** l'ensemble des équations des bilans et **déterminer** les pertes exergetiques, nous avons élaboré un programme de calcul sur micro-ordinateur.

L'organisation générale de ce programme baptisé "IRREV" est figurée par l'organigramme simplifié (figure 3).

Dans la première partie du programme, l'utilisateur fournit les informations opératoires pour définir le procédé.

Dans la deuxième partie, le programme calcule les échanges de matière et d'énergie par appareil et pour l'ensemble de l'atelier.

Le listing du programme ainsi que les sous-programmes de calcul des propriétés thermodynamiques peuvent être consultés dans la référence (5).

La validation du programme de calcul est faite à partir des feuilles de marche de l'atelier (réf.1). Les paramètres de calcul retenus sont regroupés dans le tableau 2.

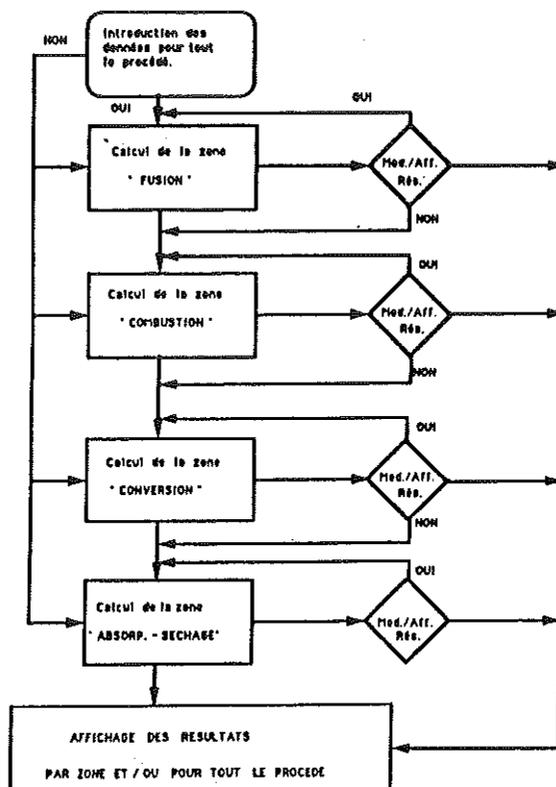


FIGURE 3. Structure simplifiée du programme IRREV
(Mod./Aff. Rés. : modification et/ou affichage des résultats).

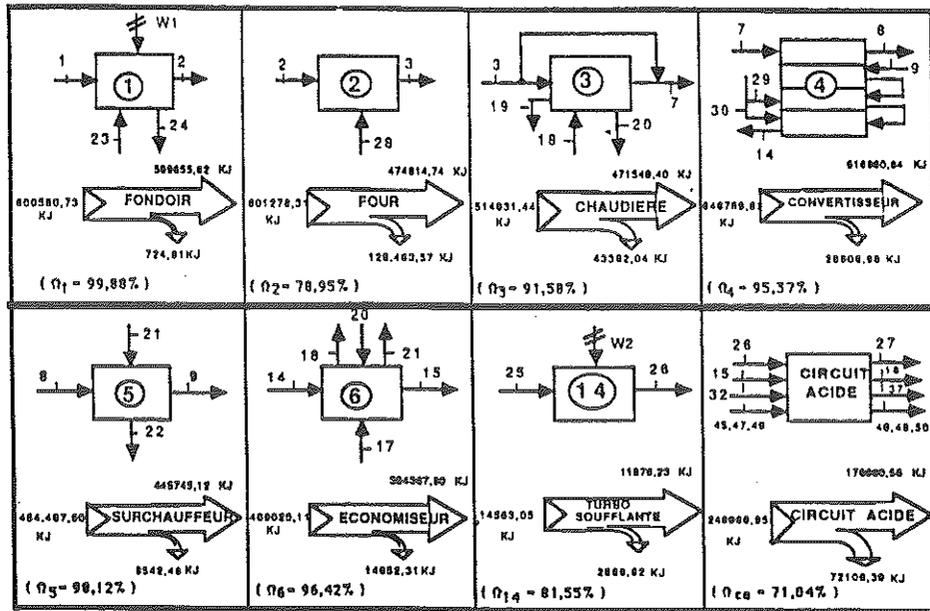


FIGURE 4. Perte d'exergie et efficacité de quelques appareils de l'atelier (réf. 1)

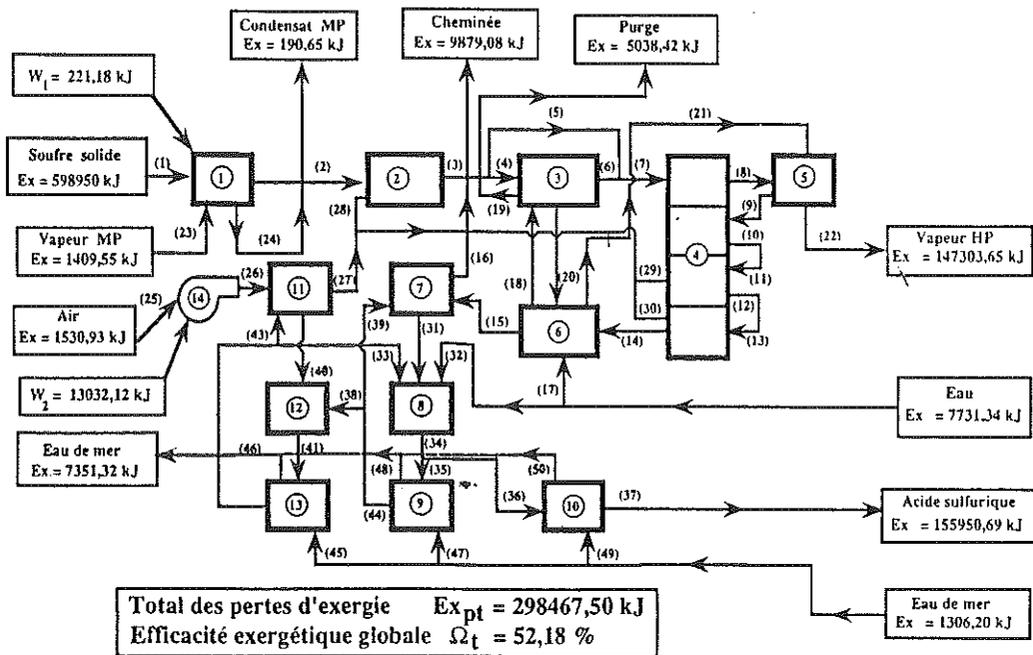


FIGURE 5. Bilan d'exergie dans l'atelier sulfurique (réf. 1).

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de deux tableaux (3 et 4) et de deux figures (4 et 5).

* Les tableaux 3 et 4 donnent les valeurs des pertes exergetiques et des efficacités pour quelques appareils, d'une part, et pour les différentes zones de l'atelier, d'autre part ;

* les figures 4 et 5 montrent respectivement la distribution des pertes exergetiques par appareil et dans tout l'atelier.

APPAREIL n°	$\Sigma Ex_{e,a}$ (kJ)	$\Sigma Ex_{s,a}$ (kJ)	Ex_p (kJ)	Ω_a (%)
①	600580,73	699855,82	724,91	99,88
②	601278,31	474814,74	126463,57	78,95
③	814931,44	471549,40	42382,04	81,58
④	646769,82	616860,84	29888,98	85,37
⑤	454287,60	445745,12	8542,48	98,12
⑥	408020,11	394367,80	14652,31	96,42
①④	14563,05	11876,23	2686,82	81,55

TABLEAU III. Pertes d'exergie et efficacité de quelques appareils de l'atelier sulfurique.

ZONE (Appareil n°)	$\Sigma Ex_{e,z}$ (kJ)	$\Sigma Ex_{s,z}$ (kJ)	Ex_{pz}	
			(kJ)	% Ex_{pT}
FUSION (1)	600580,73	699855,82	724,91	0,24
COMBUSTION (2, 3)	641395,01	471549,40	169845,61	86,90
CONVERSION (4, 5, 6)	473861,62	420757,85	63103,77	17,80
ABSORPTION SECHAGE (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14)	251653,77	176860,56	74793,21	25,06
TOTAL Σ	1867491,13	1669023,63	298467,50	100,

TABLEAU IV. Pertes d'exergie et pourcentages des irréversibilités dans les différentes zones de l'atelier sulfurique.

L'examen comparé de ces résultats, nous conduit à faire les remarques suivantes :

- Les pertes exergetiques dans le four de combustion représentent environ 43 % des pertes totales d'exergie. Elles sont liées aux grand écart de températures entre les produits de combustion et à la réaction irréversible de combustion. Par contre les pertes d'exergie dans le fondoir sont négligeables. Ceci est du essentiellement à l'amélioration du transfert thermique par agitation et ou faible écart de températures dans le fondoir.
- Le convertisseur catalytique intervient pour environ 10 % des pertes totales. Ces pertes sont relativement faibles et sont affectées à la réaction réversible de conversion du SO₂ en SO₃.
- La zone "absorption - séchage" représente environ 22,5 % des irréversibilités dont 15 % sont associées aux échangeurs de refroidissement. Elles dépendent fortement de la qualité des transferts thermiques dans ces échangeurs.
- Le calcul de l'efficacité exergetique globale de l'atelier d'après la l'expression (6) donne, dans les conditions opératoires choisies, la valeur : $\Omega = 0,52$. Elle est relativement faible et peut être améliorée, par exemple par la valorisation des flux thermiques rejetés avec l'eau de mer.

4 - CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des résultats présentés dans cette étude pourrait être exploité comme aide à la classification des zones les plus dégradantes d'exergie. La comparaison des pertes exergetiques montre que les zones "absorption-séchage" et "combustion" représentent environ 82 % des pertes totales d'exergie. Par contre, les pertes dans la zone "fusion" peuvent être négligées. De plus, ces premiers résultats permettant de guider les actions si l'on veut augmenter l'efficacité exergetique globale de l'atelier. Par exemple, on peut envisager l'intégration dans l'atelier d'un procédé "SEVESEM" (réf.6) en vue de valoriser les flux thermiques rejetés avec l'eau de mer.

Les résultats des conséquences énergétiques et économiques de cette proposition feront l'objet d'une publication ultérieure.

Remerciements. Cette étude a pu être réalisée grâce au concours de la société SIAPE - Usine 1 de Gabès.

ANNEXE 1

Expressions des fonctions thermodynamiques et détermination des pertes exergetiques dans le four de combustion.

En considérant le four de combustion adiabatique et en l'absence d'échange d'énergie mécanique avec l'extérieur, l'équation (4) (voir paragraphe 2.1) devient :

$$M_2.Ex_2 + M_{2g}.Ex_{2g} = M_3.Ex_3 + Ex_{p,fc} \quad (7)$$

Les exergies associées aux courants de matière (2), (3) et (28) sont calculées selon la procédure ci-après.

- Pour le **soufre** (point 2) (ref.7)

En considérant les capacités calorifiques à pression constante du soufre solide et liquide constantes dans leurs domaines de variation de température, nous avons donc :

enthalpie

$$H_2 = Cps. (T_f - T_o) + \Delta f + Cpl. (T_2 - T_f) \quad (8)$$

entropie

$$S_2 = Cps.Ln\left(\frac{T_f}{T_o}\right) + \frac{\Delta f}{T_f} + Cpl.Ln\left(\frac{T_2}{T_f}\right) \quad (9)$$

avec :

Cps valeur moyenne entre les températures T_o et T_f de la capacité calorifique du soufre solide.

Cpl valeur moyenne entre les températures T_f et T_2 de la capacité calorifique du soufre liquide.

Δf chaleur latente de fusion du soufre à T_f .

T_f température de fusion du soufre.

L'exergie du soufre au point 2 est définie par :

$$Ex_2 = H_2 - T_o.S_2 \quad (10)$$

soit, en développement :

$$Ex_2 = Cps. (T_f - T_o) + Cpl. (T_2 - T_f) + \Delta f. \left(1 - \frac{T_o}{T_f}\right) - T_o. \left[Cps.Ln\left(\frac{T_f}{T_o}\right) + Cpl.Ln\left(\frac{T_2}{T_f}\right) \right] \quad (11)$$

- Pour l'**air** et les **gaz de combustion** (points 28 et 3) (ref.7)

Nous assimilons l'air (point 28) et les produits de combustion (point 3) à deux gaz parfaits; nous avons donc :

. La variation d'enthalpie :

$$dH = n \cdot \sum_j x_j \cdot C_{pj}(T) \cdot dT \quad (12)$$

. La variation d'entropie :

$$dS = n \cdot \sum_j x_j \cdot \left(C_{pj}(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dx_j}{x_j} \right) \quad (13)$$

avec :

n : nombre total de moles

$C_{pj}(T)$: capacité calorifique molaire à pression constante du j^{ème} constituant

x_j : titre molaire en constituant j

R : constante universelle des gaz parfaits.

Remarque : A la vérité, les fonctions enthalpie (H) et entropie (S) pour un mélange de constituants (j) sont données par les deux relations suivantes :

$$H = n \cdot \sum_j x_j H_j \quad \text{et} \quad S = n \cdot \sum_j x_j S_j \quad (14)$$

avec :

$$H_j = H_j^0 + \int_{T_0}^T C_{pj}(T) dT + H_j^{cp} \quad (15)$$

$$S_j = S_j^0 + \int_{T_0}^T C_{pj}(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{P_j}{P_0} \right) - R \ln I_j x_j \quad (16)$$

Les relations (12) et (13) sont valables dans les conditions suivantes :

- . pression constante : $P_j = P_0$
- . gaz parfaits : $I_j = 1$
- . mélange parfait : $H_j = 0$

L'application des deux relations (15) et (16) aux points (28) et (3) donne :

$$H_{28} = \int_{T_0}^T \left[n_{O_2} \cdot C_{pO_2}(T) + n_{N_2} \cdot C_{pN_2}(T) \right] dT \quad (17)$$

$$S_{28} = \int_{T_0}^T \left[n_{O_2} \cdot C_{pO_2}(T) + n_{N_2} \cdot C_{pN_2}(T) \right] \frac{dT}{T} - R(n_{O_2} \cdot \ln x_{O_2} + n_{N_2} \cdot \ln x_{N_2}) \quad (18)$$

$$H_3 = \int_{T_0}^T \left[n_{O_2} \cdot C_{pO_2}(T) + n_{N_2} \cdot C_{pN_2}(T) + n_{SO_2} \cdot C_{pSO_2}(T) \right] dT \quad (19)$$

$$S_3 = \int_{T_0}^T \left[n_{O_2} \cdot C_{pO_2}(T) + n_{N_2} \cdot C_{pN_2}(T) + n_{SO_2} \cdot C_{pSO_2}(T) \right] \frac{dT}{T} \quad (19)$$

$$-R (n_{O_2} \cdot \ln x_{O_2} + n_{N_2} \cdot \ln x_{N_2} + n_{SO_2} \cdot \ln x_{SO_2}) \quad (20)$$

d'où nous déduisons les expressions de l'exergie (Ex_{28} et Ex_3) et des pertes exergétiques (Ex_{pfc}):

$$Ex_{28} = \int_{T_0}^T [n_{O_2} \cdot C_{PO_2}(T) + n_{N_2} \cdot C_{PN_2}(T)] \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \quad (21)$$

$$+ R \cdot T_0 (n_{O_2} \cdot \ln x_{O_2} + n_{N_2} \cdot \ln x_{N_2})$$

$$Ex_3 = \int_{T_0}^T [n_{O_2} \cdot C_{PO_2}(T) + n_{N_2} \cdot C_{PN_2}(T) + n_{SO_2} \cdot C_{PSO_2}(T)] \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \quad (22)$$

$$+ R \cdot T_0 (n_{O_2} \cdot \ln x_{O_2} + n_{N_2} \cdot \ln x_{N_2} + n_{SO_2} \cdot \ln x_{SO_2})$$

Les pertes exergétiques dans le four de combustion (Ex_{pfc}) sont données par:

Exemple numérique : nous supposons que le soufre et l'air sont introduits dans le four de combustion sous les conditions opératoires suivantes :

. Base de calcul : 1 Kmole de soufre.

. $T_2 = 135^\circ\text{C}$; $T_{28} = 58^\circ\text{C}$ et $T_3 = 1030^\circ\text{C}$

On trouve après calcul :

. l'excès d'air : 1,09 fois la quantité nécessaire

. $H_2 = 729\,154,80$ kJ . $S_2 = 469,47$ kJ/K . $Ex_2 = 589\,252,74$ kJ

. $H_{28} = 13\,886,34$ kJ . $S_{28} = 6,244$ kJ/K . $Ex_{28} = 12\,025,57$ kJ

. $H_3 = 743\,041,14$ kJ . $S_3 = 900,00$ kJ/K . $Ex_3 = 474\,814,74$ kJ

d'où les valeurs respectives des irréversibilités et du rendement exergétique dans le four de combustion :

. irréversibilités (Ex_{pfc}) :

$$Ex_{pfc} = Ex_3 - (Ex_2 + Ex_{28})$$

$$Ex_{pfc} = 126\,463,57 \text{ kJ}$$

. rendement exergétique (Ω_{fc}) :

$$\Omega_{fc} = 78,95 \%$$

BIBLIOGRAPHIE

1. Société SIAPE - Usine 1 de Gabès (Tunisie), Manuel opératoire de l'atelier sulfurique (1986).
2. P. Le Goff, "Le concept d'exergie : définition - signification - application", Cycle de perfectionnement "Economie d'énergie dans les procédés industriels " CPIC - Nancy (France) (1989).
3. K. J. Kostas, "The exergy method of the thermal plant analysis", Ed. Bull worths - London (1985).
4. S. Loiseau, "Analyse et bilan exergétique d'une installation de chauffage à eau chaude par le gaz naturel", Entropie (1989), n° 151, pp. 3-9.
5. M. R. Jeday, Thèse de Doctorat d'Etat Tunisienne en préparation à l'ENIG.
6. P. Le Goff, "Les systèmes "SEVESEM" : Procédés de Stockage Et de Valorisation de l'Energie par Séparation Et Mélangeage", Actualité chimique (1981), n°6, pp. 33 - 39.
7. P. Whuitier, "Raffinage et génie chimique", tomes 1 et 2, Ed. TECHNIP - Paris (1972).