

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Année 2019

Département de Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

**Etude théorique et expérimentale de la réduction des oxydes
d'azote (NO_x) rejetés par l'unité de fabrication de l'acide
nitrique de FERTIAL-Annaba**

Présentée par :

Berre hail Hadjer

Kraimia Amira

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Zerdaoui Mostefa, Professeur, Université Badji Mokhtar- Annaba

Devant le jury :

Président : ZERDAOUI Mostefa, Professeur, Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : GUILANE Sarah, Docteur, Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : SAYOUD Nassim, Docteur, Université Badji Mokhtar-Annaba

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Année 2019

Département de Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

**Etude théorique et expérimentale de la réduction des oxydes
d'azote (NO_x) rejetés par l'unité de fabrication de l'acide
nitrique de FERTIAL-Annaba**

Présentée par :

Berre hail Hadjer

Kraimia Amira

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Zerdaoui Mostefa, Professeur, Université Badji Mokhtar- Annaba

Devant le jury :

Président : ZERDAOUI Mostefa, Professeur, Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : GUILANE Sarah, Docteur, Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : SAYOUD Nassim, Docteur, Université Badji Mokhtar-Annaba

Remerciements

Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre travail et qui nous ont aidés lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions dans un premier temps remercier Notre directeur de mémoire Pr. ZERDAOUI MOSTFA pour sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous tenons à remercier tous les enseignants du département Génie des Procédés pour qui nous beaucoup de respects et gratitude pour nous avoir aider à apprendre plein de choses.

Nous remercions également toute l'équipe de l'entreprise FERTIAL responsables de notre stage spécialement Mr. MAIFIA HAMDANE et Mr. BENCHIKH KHALED pour avoir fourni tous les conseils et documents nécessaire pour l'avancement de notre travail.

Nous voudrions aussi remercier le responsable de laboratoire centrale de l'entreprise FERTIAL, Mr. NACER EDDINE BOUSTIHA responsable du laboratoire central et Mr. ABDERAZAK DOUDENE pour nous avoir aidé et nous fournit toute informations et documents nécessaire pour établir notre partie expérimentale.

Nous remercions nos chers parents qui ont été toujours là pour nous.

Résumé

Résumé

Les émissions des NO_x dans la production de l'acide nitrique est un problème majeur dû à la combustion qu'il faut traiter. Dans ce cadre, nous avons vu le procédé de fabrication de l'acide nitrique et la méthode utilisée pour réduire ces émissions ainsi que le suivi des concentrations des NO_x afin d'évaluer l'efficacité de cette méthode de réduction et la conformité des valeurs aux normes.

Mots clés : émissions, NO_x , acide nitrique, réduction, concentrations, conformité.

Table de matière

Table des matières

Remerciements

Résumé

| | |
|------------------------------|-----|
| Table des matières | I |
| Liste des illustrations..... | IV |
| Liste des abréviations | IIV |
| Introduction générale..... | 2 |

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique.

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction..... | 5 |
| I.2. Présentation de l'entreprise FERTIAL | 5 |
| I.3. L'importance de l'acide nitrique..... | 7 |
| I.4. Description du procédé de fabrication de l'acide nitrique | 8 |
| I.4.1. Filtration et compression de l'air | 9 |
| I.4.2. Evaporation de l'ammoniac et mélange air/ammoniac | 10 |
| I.4.3. Filtration du mélange et conversion de l'ammoniac | 11 |
| I.4.4. Chaudière de récupération (groupe de génération de vapeur)..... | 13 |
| I.4.5. Absorption- Oxydation et Blanchiment | 15 |
| I.5. La réduction des gaz de queue | 18 |
| I.6. L'analyseur en ligne..... | 20 |
| I.7. La production de l'acide nitrique dans le monde..... | 21 |
| I.8. Conclusion | 22 |

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote.

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 24 |
| II.2. Raisons de la lutte contre les émissions des oxydes d'azote dans l'atmosphère | 24 |
| II.2.1. Caractéristiques générales..... | 24 |
| II.2.2. Effets sur la santé | 26 |
| II.2.3. Effets sur l'environnement..... | 27 |

Table de matière

| | |
|---|----|
| II.2.4. Impact sur le changement climatique et l'appauvrissement de la couche d'ozone ... | 28 |
| II.2.6. Les principales sources des oxydes d'azotes | 29 |
| II.3. Les émissions des oxydes d'azote selon le secteur en Algérie | 30 |
| II.3.1. Emissions de protoxyde d'azote | 31 |
| II.3.2. Emissions d'oxyde d'azote NO _x | 31 |
| II.4. Enjeux futurs..... | 32 |
| II.5. Législation sur les oxydes d'azote | 32 |
| II.6. Conclusion | 33 |

Chapitre III : Les méthodes de réduction des

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 36 |
| III.2. La réduction sélective non-catalytique des oxydes d'azote | 36 |
| III.2.1. Description du processus | 36 |
| III.2.2. Chimie de réduction..... | 36 |
| III.2.3. Les réactifs..... | 37 |
| III.2.4. Les paramètres de performance de la SNCR..... | 39 |
| III.3. La réduction sélective catalytique | 43 |
| III.3.1. Description de processus | 43 |
| III.3.2. La chimie de la réduction | 43 |
| III.3.3. Réactifs et catalyseurs | 44 |
| III.3.4. Les paramètres de performance | 48 |
| III.4. La réduction par ré-combustion | 59 |
| III.4.1. Le principe de la méthode | 59 |
| III.4.2. Caractéristiques de la méthode | 60 |
| III.5. La ré-combustion avancée..... | 61 |
| III.6. Conclusion..... | 62 |

Table de matière

Chapitre IV : La partie expérimentale.

| | |
|--|----|
| IV.1. Introduction | 64 |
| IV.2. La méthode d'analyse manuelle : Dosage en retour | 64 |
| IV.2.1. Echantillonnage | 64 |
| IV.2.2. Le dosage en retour | 66 |
| IV.3. Le contrôle des rejets atmosphériques | 67 |
| IV.3.1. Les modes de contrôle | 67 |
| IV.4. La méthode d'absorption et colorimétrie : | 68 |
| IV.4.1. Principe de la méthode | 68 |
| IV.5. Les concentrations des oxydes d'azote | 69 |
| IV.5.1. Le facteur de correction du volume et la concentration des oxyde d'azote | 69 |
| IV.5.2. L'évolution des émissions des Oxydes d'azote NO _x | 72 |
| IV.9. Conclusion : | 73 |
| Conclusion générale : | 75 |
| BIBLIOGRAPHIE | 78 |
| Annexes | 80 |

Liste des illustrations

Liste des illustrations

La liste des figures :

| Chapitre I : | | |
|-----------------------|---|------|
| Figure | Titre de la figure | Page |
| Fig. (I.1) | La molécule de l'acide nitrique. | 05 |
| Fig. (I.2) | Schéma du procédé de fabrication de l'acide nitrique. | 07 |
| Fig. (I.3) | Filtres d'air. | 09 |
| Fig. (I.4) | Compresseur de l'air. | 10 |
| Fig. (I.5) | Evaporateurs. | 11 |
| Fig. (I.6) | Filtre à cartouches. | 11 |
| Fig. (I.7) | Réacteur de conversion. | 13 |
| Fig. (I.8) | Groupe générateur de vapeur. | 15 |
| Fig. (I.9) | Schéma de la colonne d'absorption-oxydation-blanchiment. | 16 |
| Fig. (I.10) | La colonne d'absorption-oxydation-blanchiment. | 18 |
| Fig. (I.11) | Diagramme de la réduction catalytique des gaz de queue. | 20 |
| Fig.(I.12) | Niveaux de production de l'acide nitrique dans certains pays européens en (1997 et 2003). | 22 |
| Chapitre II : | | |
| Fig. (II.1) | La transformation chimique des NO _x de l'atmosphère. | 27 |
| Fig. (II.2) | Emissions des protoxyde d'azote par secteur d'activité (année 2000). | 31 |
| Fig. (II.3) | Emissions des oxydes d'azote par secteur d'activité (année 2000). | 31 |
| Chapitre III : | | |
| Fig. (III.1) | L'effet de la température sur la réduction des NO _x . | 40 |
| Fig. (III.2) | L'influence de temps de séjour sur la réduction des NO _x . | 41 |
| Fig. (III.3) | L'impact des NO _x non contrôlés sur la réduction des NO _x . | 42 |

Liste des illustrations

| | | |
|----------------------|---|----|
| Fig. (III.4) | L'influence de NSR sur la réduction des NO _x . | 43 |
| Fig. (III.5) | Elimination des NO _x en fonction de la température. | 49 |
| Fig. (III.6) | Le changement de volume de catalyseur en fonction de la température. | 50 |
| Fig. (III.7) | Désactivation typique du catalyseur selon l'équation (III.9) avec K ₀ = 24.12 et τ= 55000. | 55 |
| Fig. (III.8) | Pas pour une configuration en nid d'abeille. | 56 |
| Fig. (III.9) | Plan de gestion de catalyseur typique. | 59 |
| Fig. (III.10) | Principe de la ré-combustion par le gaz naturel. | 60 |
| Fig. (III.11) | Schéma de procédé de la ré-combustion avancée. | 61 |
| Chapitre IV : | | |
| Fig. (IV.1) | Ballon pour la collection de l'échantillon. | 65 |
| Fig. (IV.2) | Pompe à vide et le flacon laveur. | 65 |
| Fig. (IV.3) | La neutralisation de l'eau oxygénée et le titrage par le HCl. | 66 |
| Fig. (IV.4) | L'appareil de dräger. | 69 |
| Fig. (IV.5) | Le tube dräger. | 69 |
| Fig. (IV.6) | L'évolution des concentrations des NO _x et NH ₃ en 2018 | 73 |

Liste des illustrations

Liste des tableaux :

| Chapitre I : | | |
|-----------------------|---|------|
| Figure | Titre du tableau | Page |
| Tab. (I.1) | Les quantités des différents produits fabriqués | 6 |
| Tab. (I.2) | Les caractéristiques des catalyseurs Pt-Rh | 12 |
| Chapitre II : | | |
| Tab. (II.1) | Evolution des émissions des GES (effet indirect) par type de gaz et secteur d'activité | 30 |
| Chapitre III : | | |
| Tab. (III.1) | Les propriétés de l'ammoniac et de l'urée | 38 |
| Tab. (III.2) | Les propriétés des réactifs ammoniacaux | 45 |
| Tab. (III.3) | Caractéristiques opérationnelles des différents catalyseurs SCR | 46 |
| Chapitre IV : | | |
| Tab. (IV.1) | Valeurs et fréquences d'auto contrôle des rejets atmosphériques-unité acide nitrique | 68 |
| Tab. (IV.2) | Les paramètres utilisés pour le calcul | 70 |
| Tab. (IV.3) | Tableau représentant des chiffres clés concernant les moyennes des émissions des NO _x au cours de la période (2017-2019) | 72 |

Liste de abréviations

Liste des abréviations

CCNUCC : Convention Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique.

CH₄ : Méthane.

CO : Monoxyde de Carbon

CO₂ : Dioxyde de Carbone.

COVNM : Composés Organiques Volatils Non Métalliques.

CUII : Centrale d'Utilité II

GES : Gaz à Effet de Serre.

HCl : Acide chlorhydrique.

HCN : Cyanure d'Hydrogène.

HFC : Hydrofluorocarbure.

HNO₃ : Acide Nitrique.

mmHg : Millimètres de Mercure

MoO₃ : Trioxyde de Molybdène.

N₂ : Azote moléculaire.

NaNO₃ : Nitrate de Sodium.

NaOH : Hydroxyde de Sodium.

NO_x : Oxydes d'azote.

NSR : Rapport Stœchiométrique Normalisé.

OFEV : Office Fédéral de l'Environnement.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

PAN : Peroxy-acétyl-nitrate.

Liste des abréviations

P_{atm} : Pression atmosphérique.

PFC: Per-fluorocarbure.

PGC/PMC : Plan de Gestion de Catalyseur.

ppm : "Partie par million.

PRP : Potentiel de Réchauffement Planaire.

Pt : Platine.

P_{ve} : Pression de vapeur d'eau.

Rh : Rhodium.

S°_{gaz} : Entropie standard du gaz.

SCR : Réduction sélective Catalytique.

SNCR : Réduction Sélective Non Catalytique.

TiO_2 : Oxyde de Titane.

V_2O_5 : Oxyde de Vanadium.

WO_3 : Tungstène.

$\Delta H^{\circ}_{f\,gaz}$: Enthalpie standard de fusion du gaz.

Les échangeurs :

NH 2002 : Evaporateur d'ammoniac.

NE 2004 : Surchauffeur d'ammoniac.

NE 2011 : Réfrigérant intermédiaire du compresseur d'air.

NB 2045 A & B : Chaudière de récupération.

NB 2046 : Chaudière de récupération.

NE 2048 : Refroidisseur des gaz nitreux

Liste des abréviations

NE2049 : Refroidisseur d'air secondaire.

NE 2057 : Refroidisseur des gaz de queue épurés.

NE 2060 : Réchauffeur des gaz de queue.

Les réacteurs :

NR 2042 : Convertisseur d'ammoniac (Réacteur de conversion).

NR 2066 : Réacteur de réduction.

Colonne :

NC 2050 : Colonne d'oxydation – absorption.

Pompes, compresseurs et turbines :

NZ 2010 : Compresseur d'air.

NZ 2015 : Turbine de vapeur.

NZ 2020 : Turbine à gaz.

NP 2033 a/b : Pompe d'extraction de condensât turbine.

NP 2052 a/b : Pompe de circulation acide faible.

NP 2054 a/b : Pompe à eau de procédé.

NP 2073 a/b : Pompe alimentaire

NP 2074 a/b : Pompe de circulation eau de chaudière.

Bâches, capacités et séparateurs :

NV 2016 : Bâche à huile.

NV 2053 : Bâche à eau de procédé.

NV 2070 : Bâche alimentaire.

NV 2075 : Ballon de vapeur.

Liste des abréviations

Filtres et équipements spéciaux :

NF 2001 a/b : Filtre ammoniacque liquide.

NF 2040 : Mélangeur d'air – ammoniac.

ND 2041 : Filtre à mélange air – ammoniac.

NX 2061 : Mélangeur gaz de queue – ammoniac.

NX 2068 : Cheminée d'évacuation des gaz de queue.

ND 2006 : Pré filtre pour l'air.

ND 2007 : Filtre finisseur pour l'air.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La pollution atmosphérique est essentiellement due aux émissions de polluants gazeux. L'inventaire de ces émissions polluantes est donc une étape essentielle pour connaître la nature des polluants émis et par la suite les réduire.

Les mesures de réduction des rejets atmosphériques des industries de la production chimique peuvent être directes, agissant à des dispositifs techniques, ou, indirectes à l'aide d'actions visant à modifier le comportement des acteurs.

Les dispositifs techniques aspirent à améliorer les combustibles utilisés ainsi que les installations de combustion. Dans ce cadre, le suivi et le contrôle des émissions s'avèrent essentiels pour toute stratégie de réduction des rejets gazeux polluants [1].

L'un des rejets atmosphériques qui sont très toxiques est les oxydes d'azote (les NO_x). Il est donc obligatoire, dans le cadre de la protection de l'environnement, de mettre en place les dispositifs nécessaires afin de minimiser autant que possible leurs émissions dans l'atmosphère.

Le sujet de notre mémoire de Master traité de la réduction de ces polluants. Dans ce cadre nous avons effectués un stage de 45 jours dans l'unité d'acide nitrique de FERTIAL ainsi que dans son laboratoire central. Les problématiques auxquelles nous allons nous intéresser sont :

Les rejets des NO_x provoqués par la fabrication de l'acide nitrique sont-ils dans la mesure de l'acceptable ?

Comment trouver un bon compromis pour une réduction optimale de ces taux de rejets ?

Pour cela, nous allons dans le premier chapitre, effectuer des recherches bibliographiques pour mieux comprendre l'importance de l'acide nitrique, son procédé de fabrication ainsi que la méthode de réduction des gaz de queues provenant de sa production.

Nous allons dans le deuxième chapitre aborder les caractéristiques des NO_x , leurs effets (sur la santé, l'environnement et le changement climatique), leurs principales sources et leurs émissions, et les enjeux futurs qui sont mis en jeu pour les réduire.

Le troisième chapitre concerne les méthodes de réductions des NO_x (Méthode sélective catalytique, méthode sélective non catalytique, ré-combustion, ré-combustion avancée).

Introduction générale

Le dernier chapitre est consacré à l'analyse des rejets atmosphériques de l'unité de l'acide nitrique de FERTIAL afin de mesurer la quantité des rejets des oxydes d'azote (NO_x) avant qu'une opération de réduction de ses rejets ne soit faite. Nous avons ensuite comparé ces résultats avec ceux des mesures des mêmes rejets, après que, cette fois-ci, une réduction soit faite. Nous allons, après obtention des résultats, voire d'une part, si effectivement cette réduction est efficace, et d'autre part, si celle-ci ne provoquerait pas des problèmes secondaires tels que les émissions d'autres rejets polluants.

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique.

I.1. Introduction

L'acide nitrique est l'un des acides minéraux les plus courants dans l'industrie chimique. Il est produit par l'oxydation à température élevée de l'ammoniac avec de l'oxygène, catalysée par contact avec du rhodium/platine produisant de l'acide nitrique aqueux avec une concentration allant jusqu'à 68 % en poids. La majeure partie de cet acide nitrique est utilisée pour la production de fertilisants. D'autres procédés tels que la production d'explosifs, de pigments, de propergol ou de polyuréthanes nécessitent de l'acide nitrique à concentration plus élevée. Pour la concentration, on doit considérer que l'acide nitrique et l'eau forment un azéotrope à 60 % en poids d'acide nitrique [2].

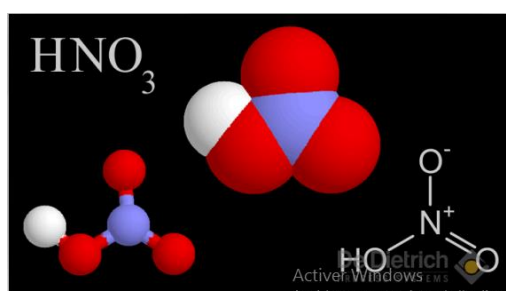


Fig. (I.1): la molécule de l'acide nitrique [2].

L'acide nitrique anhydre et pur est difficilement maniable et très instable, ses caractéristiques physico-chimiques sont donc sujettes à discussion. A 15°C , la concentration moyenne et la densité retenues sont : $[\text{HNO}_3]$ pur = $24,2 \text{ mol. L}^{-1}$ et $D = 1,5241$ [3].

I.2. Présentation de l'entreprise FERTIAL

FERTIAL, Société des Fertilisants d'Algérie, est une société issue d'un partenariat signé en Août 2005, entre le Groupe algérien ASMIDAL et le Groupe espagnol Grupo Villar Mir. Installé dans les sites industriels d'Annaba et d'Arzew, l'entreprise a une capacité annuelle d'un million de tonnes d'ammoniac. Une partie de cette production est réutilisée pour la production d'une large gamme d'engrais azotés et phosphatés.

Située dans la zone industrielle d'Annaba, l'usine s'étend sur une superficie de 103 hectares et emploie 700 personnes.

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

Capacités de production annuelle :

Les différents produits fabriqués sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tab. (I.1) : Les quantités des différents produits fabriqués [4].

| Unités | Capacité de fabrication (tonnes/an) |
|--|-------------------------------------|
| Engrais phosphatés (NPK- TSP) | 550.000 |
| Super simple phosphate (SSP) | 40.000 |
| Ammoniac NH ₃ | 330.000 |
| Acide nitrique HNO ₃ | 264.000 |
| Nitrate d'ammonium NH ₄ NO ₃ | 330.000 |
| Urée Ammonitrate UAN à 32% d'azote | 240.000 |
| Calcium Ammonitrate CAN à 27% d'azote, | 220.000 |

Le marché intérieur :

FERTIAL est leader en matière de production d'ammoniac et de fertilisants en Algérie. FERTIAL augmente constamment ses parts de marché intérieur qu'elle approvisionne à hauteur de 68%. La courbe des parts de marché de FERTIAL continue sans cesse de grimper depuis 2005.

- Produits commercialisés sur le marché intérieur :
- Les engrais complexes NPKs 15.15.15 base sulfate.
- Les engrais complexes NPKc 15.15.15 base chlore.
- Les engrais complexes NPKs 10.10.10 à base Sulfate.
- Les engrais complexes PK 4.20.25 base sulfate.
- Les engrais phosphatés Triple Super Phosphate (TSP) 46% P₂O₅.
- Les engrais Simple Super Phosphate (SSP) 20% P₂O₅+ 12% de Soufre.
- Le Sulfazot 26% d'azote+35% SO₃ :
- L'Urée 46 % d'azote.
- Le Sulfate Ammonium 21% d'azote.

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

- L'Urée Ammonium Nitrate (UAN) 32% d'azote.

Le marché extérieur :

FERTIAL se positionne confortablement comme le premier exportateur d'ammoniac dans le pourtour méditerranéen. Ses exportations constituent aussi 21.86% des exportations d'ammoniac dans le monde arabe, ce qui lui confère la deuxième position dans cette région après l'Arabie Saoudite. Les clients de FERTIAL sur le marché extérieur se trouvent dans différentes régions du monde notamment en Europe, en Etats-Unis, en Amérique Latine, en Afrique du nord et en Asie Occidentale. A noter que depuis 2010, FERTIAL a lancé l'exportation du CAN 27% [4].

I.3. L'importance de l'acide nitrique

L'acide nitrique tient une place de premier plan dans l'industrie des engrais (nitrate d'ammonium en particulier), son rôle demeure considérable dans le domaine des explosifs (poudre noire, T.N.T., mélinite) et ses implications en industrie organique sont multiples (parfums artificiels, industrie de l'aniline, etc.) [5].

L'acide nitrique est extrêmement utile pour les traitements passivant et de décapage de l'acier inoxydable disponible sur le marché car l'utilisation des acides moins oxydants favorisent la formation de la couche passive.

L'acide nitrique est utilisé, généralement sous forme de solution aqueuse, dans :

- La fabrication d'engrais
- L'industrie des explosifs
- Certains procédés d'oxydation
- Certains procédés de nitration
- La fabrication de produits pharmaceutiques
- La fabrication de produits photographiques
- L'industrie des produits textiles
- La préparation des nitrates organiques et sels métalliques
- La fabrication de colorants
- Les réactifs analytiques [6].

I.4. Description du procédé de fabrication de l'acide nitrique

L'unité actuelle de production est faite pour produire 800 t/j d'acide nitrique en deux lignes (400t/j par ligne, la ligne 1000 et la ligne 2000).

Elle comprend cinq sections :

- Section filtration et compression de l'air ;
- Section d'évaporation de l'ammoniaque et le mélanger avec l'air ;
- Section de conversion de l'ammoniac ;
- Section d'oxydation- absorption- blanchiment ;
- Section de réduction des gaz de queue.

Dans les deux premières sections se fait la préparation de la matière première, l'air et l'ammoniac.

La troisième et la quatrième section sont destinées à la fabrication de l'acide nitrique proprement dite.

Quant à la dernière section, elle permet la réduction et la surveillance des émissions du gaz nitreux vers l'atmosphère.

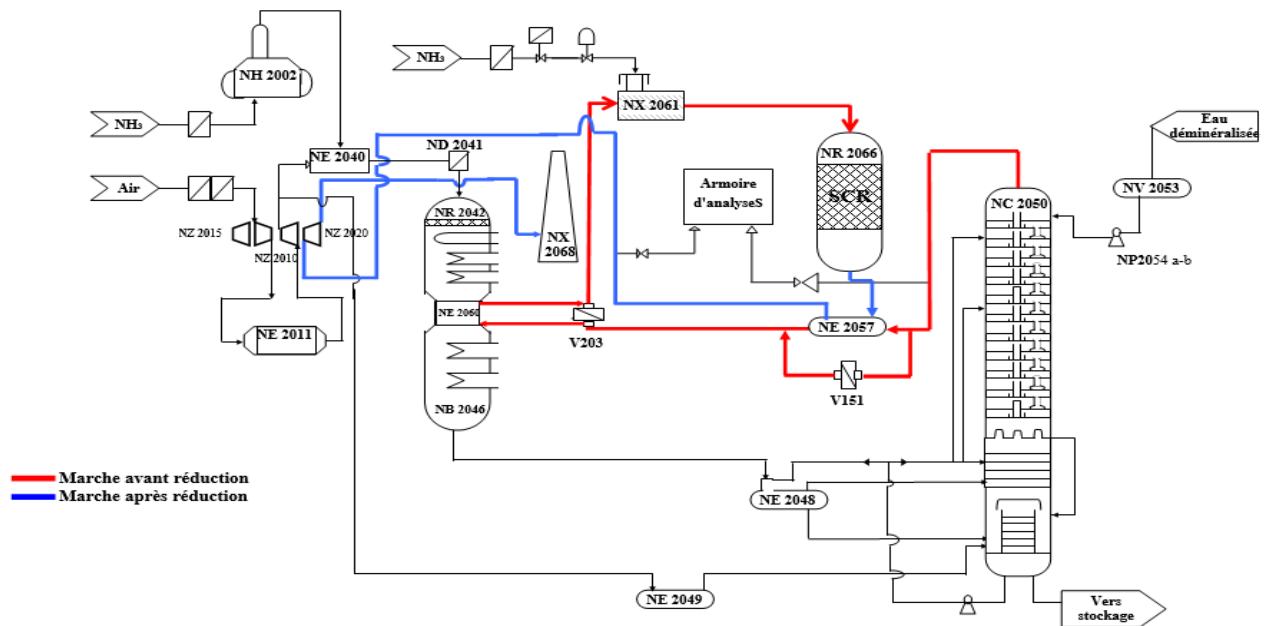


Fig. (I.2) : schéma de procédé [7].

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

I.4.1. Filtration et compression de l'air

Avant la compression de l'air, l'air doit passer par un filtre composé d'un préfiltre à déroulement automatique pour retenir les particules dont la taille est supérieure à 03 microns. Et un filtre finisseur à poche qui retient au minimum 80% des particules dont la taille est supérieure à 1 micron.

L'air requis pour la conversion de l'ammoniac et pour l'oxydation du monoxyde d'azote est aspiré de l'atmosphère à une température de 25°C, puis il est comprimé par un compresseur bi-étagé à refroidissement intermédiaire. Ce compresseur est entraîné par une turbine à vapeur et une turbine de détente des gaz de queue.

La pression du 1^{er} étage croit jusqu'à 3.4 bars abs et 165°C. L'air sortant du 1^{er} étage est refroidi, par l'eau de refroidissement, à 85°C. la pression finale au 2^{eme} étage s'élève à 7.95 bars abs et une température de 210°C.

A la sortie du compresseur, l'air est divisé en deux parties :

- L'air primaire : qui représente 87% en volume du débit total qui est utilisé à la conversion de l'ammoniac.
- L'air secondaire : qui représente 13% en volume du débit total dont 2% de cette quantité sont utilisé pour l'absorption- l'oxydation dans le sommet de la colonne d'absorption et le reste est utilisé pour blanchir l'acide brut en fond de la colonne.



Fig. (I.3) : les filtres de l'air.



Fig. (I.4) : compresseur de l'air.

I.4.2. Evaporation de l'ammoniac et mélange air/ammoniac

L'ammoniac liquide est stocké dans une sphère de stockage de capacité de 1000 tonnes à une température entre -2 et 6 °C et une pression d'environ 13 bars abs, elle contient 0.5% d'eau et 5 ppm d'huile.

L'ammoniac liquide traverse un filtre pour éliminer l'huile et les particules solides, puis elle est évaporée à une pression d'environ 9 bars abs et une température de 24°C au niveau de l'évaporateur par l'eau déjà réchauffée. Toutes les particules non retenues par le filtre sont accumulées au fond de l'évaporateur.

Afin d'éviter l'entraînement des gouttelettes d'ammoniac et d'eau, l'ammoniac gazeux traverse un surchauffeur où il est légèrement surchauffé de 24°C jusqu'à environ 35°C par une vapeur basse pression puis il est envoyé vers le mélangeur.

Entre l'évaporateur et le mélangeur ; il y a deux vannes :

- Une vanne de contrôle réglant la quantité d'ammoniac envoyée au mélangeur en fonction du débit d'air afin que le rapport ammoniac/ air soit entre 9.6 et 11.5.
- Une vanne de sécurité utilisée pour couper l'alimentation en ammoniac si ce rapport devient très élevé à fin d'éviter un mélange ammoniac-air explosif.



Fig. (I.5) : Evaporateurs.

L'ammoniac est mélangé à l'air au moyen d'un mélangeur air- ammoniac du type en ligne. La température du mélange s'élève à environ 200°C et une pression de 7 bars abs.

La concentration d'ammoniac de ce mélange est maintenue à environ 10,5% volume et les variations sont corrigées par un régulateur proportionnel.

I.4.3. Filtration du mélange et conversion de l'ammoniac

Le mélange gazeux ayant une température de 195°C et une pression de 6.4 à 7 bars abs est filtré par un filtre comportant 09 cartouches pour retenir les particules de rouilles qui peuvent se former dans les conduites.



Fig. (I.6) : Filtre à cartouche.

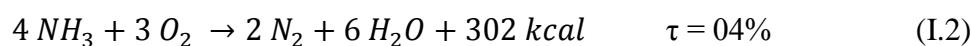
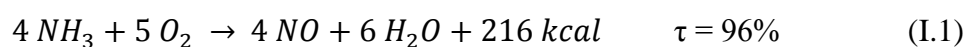
Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

La conversion de l'ammoniac se fait dans un réacteur catalytique ayant 11 toiles de catalyseur de Platine-Rhodium, ayant les caractéristiques suivantes :

Tab. (I.2) : Les caractéristiques du catalyseur Pt-Rh [7].

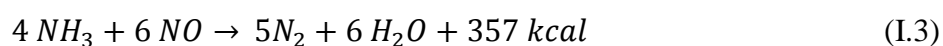
| Caractéristiques | Valeurs |
|--------------------------|-----------------------|
| Composition de l'alliage | 90% de Pt – 10% de Rh |
| Diamètre des toiles | Total 2170 mm |
| Diamètre du fil | 0.076 mm |
| Mailles | 1024 cm ² |
| Poids d'une toile | 2110 g environ |

Le mélange gazeux est distribué sur les toiles de catalyseur à l'aide d'une plaque perforée, la conversion de l'ammoniac s'effectue au niveau des toiles en formant du gaz de monoxyde d'azote et de la vapeur de l'eau à une température de 800°C à 915°C, selon les réactions suivantes :

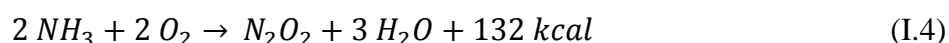


Pour débiter la réaction le convertisseur est équipé d'une rampe d'allumage pivotante alimentée en hydrogène, cette dernière peut couvrir environ 80% de la surface de la toile, les 20% restant s'allument spontanément. Une torche avec une bougie d'allumage est également installée.

L'ammoniac non converti traversant la toile peut réagir avec le monoxyde d'azote selon la réaction suivante :



Sous une température plus basse que 800°C, les réactions suivantes peuvent se produire :



Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

Pour cela on utilise le catalyseur à base des toiles (Pt- Rh) pour éviter la formation de l'azote selon ces deux réactions.

Dans le réacteur de conversion, s'effectue aussi la réaction suivante :



Fig. (I.7) : Réacteur de conversion.

I.4.4. Chaudière de récupération (groupe de génération de vapeur)

Le réacteur de conversion de l'ammoniac est composé de trois modules :

- Chaudière de récupération A : composée du 1^{er} évaporateur, surchauffeur et du 2^{ème} évaporateur.
- Chaudière de récupération B : composée d'un échangeur gaz-gaz qui sert pour réchauffer les gaz de queue et le 3^{ème} évaporateur.
- Economiseur.

Ainsi que :

- Des tubes écrans (tapissage inférieur et supérieur).
- Un ballon vapeur.
- Des pompes alimentaires.
- Des pompes de circulation eau de chaudière A et B.

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

La chaleur dégagée de la réaction de conversion de l'ammoniac dans le réacteur de conversion est utilisée pour la génération de la vapeur dans la chaudière de récupération existant dans le réacteur.

L'eau de chaudière nécessaire pour la génération de la vapeur est une eau déminéralisée fournie par une centrale utilité CUII et stockée dans un bac de stockage de capacité de 500m³, puis elle est pompée vers la bêche à condensat. Ensuite, elle va être envoyée par des pompes vers la bêche alimentaire où elle est chauffée par de la vapeur basse pression jusqu'à 120°C, à travers des pompes alimentaires l'eau de chaudière est envoyée vers l'économiseur à une pression d'environ 52 bars abs puis vers le ballon de vapeur. La température des gaz issus de la conversion augmente à environ de 255°C.

L'eau est envoyée vers les trois évaporateurs par les pompes de circulation est une eau de chaudière où à la sortie vers le ballon de vapeur, elle devient une vapeur saturée, par un transfert de chaleur.

Le surchauffeur de vapeur, une chaudière à circulation forcée, transforme la vapeur saturée quittant le ballon de vapeur à une pression de 42 bars abs par le sommet en une vapeur surchauffée à 500°C.

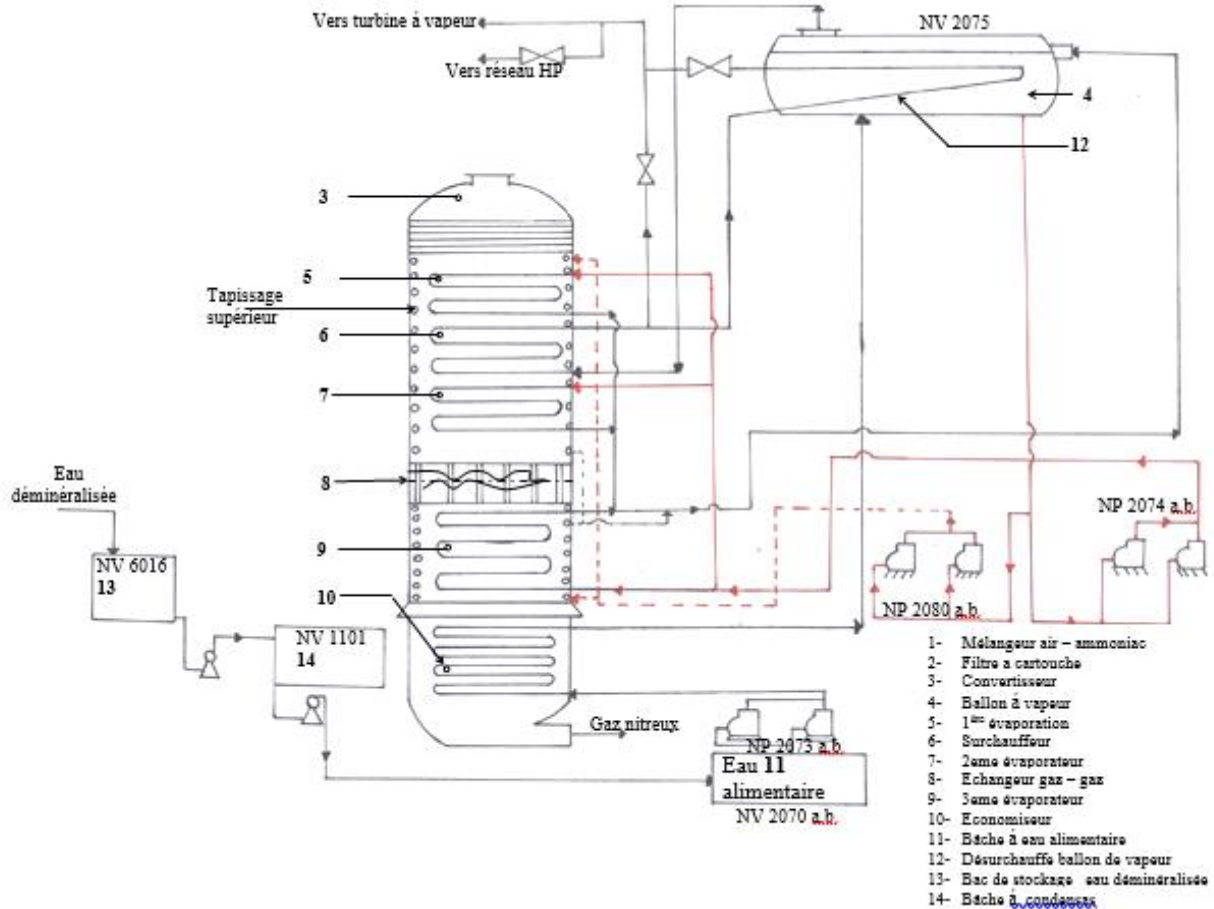
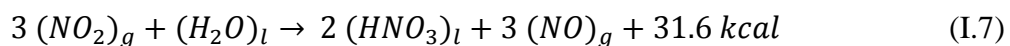


Fig. (I.8) : Groupe générateur de vapeur [7].

I.4.5. Absorption- Oxydation et Blanchiment

Les gaz nitreux quittant la chaudière de récupération à une température de 200°C arrivent au refroidisseur de gaz pour les refroidir par l'eau de refroidissement et les ramener à 55°C.

En conséquence, la plus grande partie de la vapeur d'eau contenue dans les gaz de conversion se condense et se combine avec le dioxyde d'azote déjà formé pour produire de l'acide nitrique faible dans le fond du refroidisseur ayant une concentration de 35 à 39% selon la réaction suivante :



En allant de bas vers le haut, la colonne peut être divisée en trois zones (comme le montre la figure (I.9) ci-dessous) :

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

- Le fond de la colonne : comporte deux parties
 - Section de blanchiment contient : 05 plateaux perforés de 500mm de diamètre.
 - La zone de décantation de l'acide faible.
- Zone d'oxydation : comporte 04 plateaux perforés.
- La zone d'absorption : comporte 20 plateaux perforés.

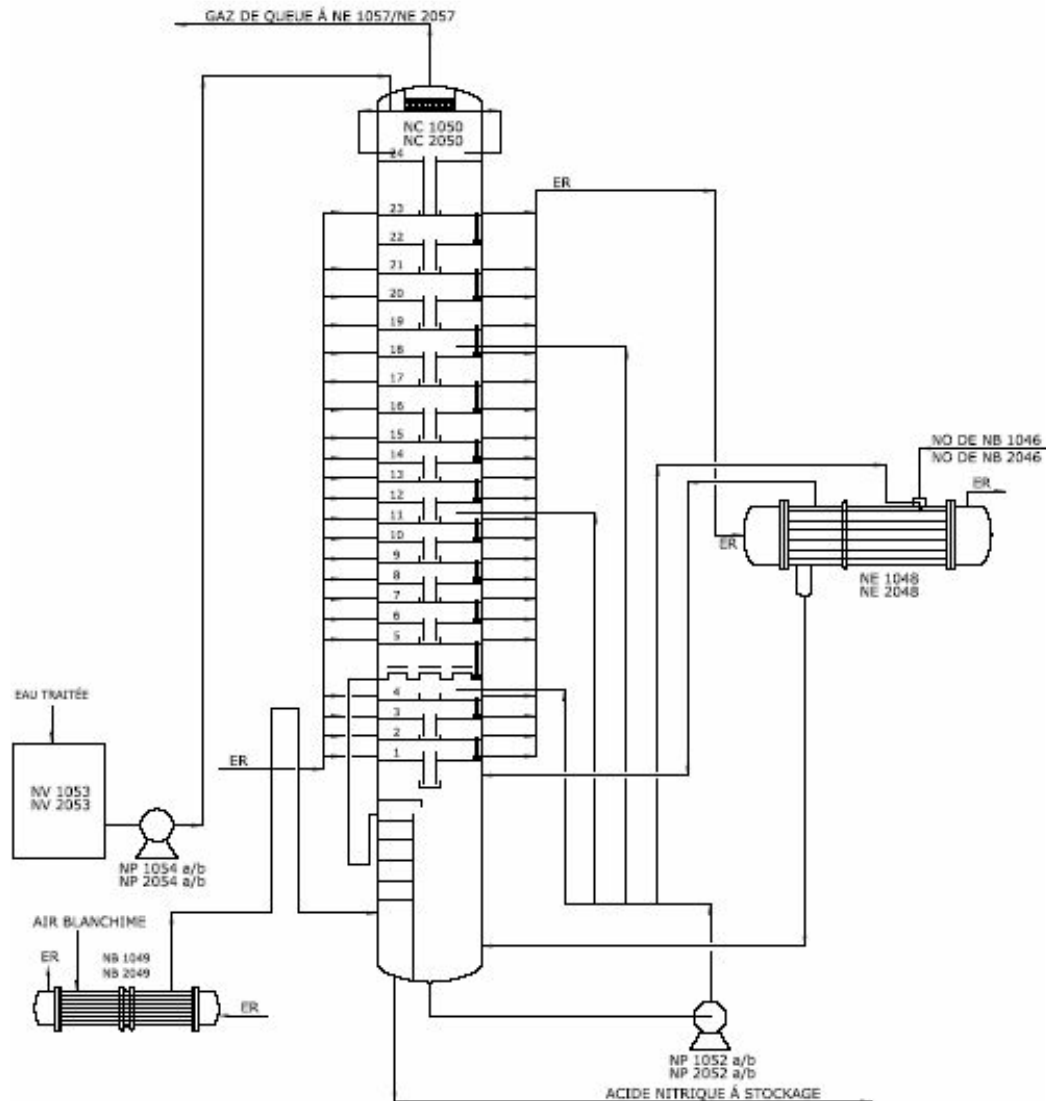


Fig. (I.9) : schéma de la colonne d'absorption-oxydation-blanchiment [7].

Les deux dernières zones sont délimitées par le plateau de soutirage où l'acide brut est dirigé vers la zone de blanchiment.

L'eau nécessaire pour l'absorption des gaz et la formation de l'acide provient de la bache à eau de procédé d'où elle est pompée jusqu'au sommet de la colonne.

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

L'air secondaire ayant servi au blanchiment se mélange avec les gaz nitreux juste en dessous de la zone d'oxydation. Afin de favoriser celle-ci le mélange gazeux traverse de bas en haut les 4 plateaux d'oxydation, entre lesquels le temps de séjour permet à l'oxydation exothermique du NO en NO₂ de se réaliser.

Sur les plateaux perforés eux-mêmes les gaz sont refroidis au contact du liquide plus froid couvrant ces plateaux.

Le refroidissement et la circulation d'acide du fond de la colonne à travers la zone d'oxydation favorisent l'absorption du NO₂, qui a lieu sur chacun des plateaux avec un écoulement radial et une direction qui s'inverse d'un plateau à un autre, et d'oxydation du NO en NO₂ qui s'effectue en phase gazeuse dans l'espace entre-plateaux.

Le gaz nitreux pénètre dans la zone d'absorption sous le 5^{ème} plateau est collecté au plateau de soutirage à travers des cheminées, d'où il s'écoule par gravité vers la zone de blanchiment située au fond de la colonne

L'eau du procédé venant du bac correspondant est introduite au moyen d'une pompe au plateau 24 et son débit est régulé par une vanne de contrôle, le gaz et le liquide s'écoulent à contre-courant dans la zone d'absorption.

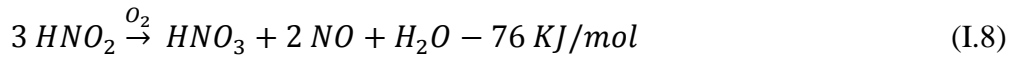
La teneur des NO_x décroît au fur et à mesure de leur montée dans la colonne, alors que la concentration en acide augmente au fur et à mesure de sa descente.

Au sommet de la colonne est installé un brouilleur servant à retenir les gouttelettes susceptibles d'être entraînées avec les gaz de queue, ceux-ci sont dirigés vers la section de réduction des NO_x.

L'acide provenant du plateau de soutirage de la colonne absorption-oxydation, s'écoule par gravité vers le plateau perforé supérieur de la zone de blanchiment, se mélange avec l'air secondaire refroidi auparavant dans le refroidisseur d'air secondaire, l'acide s'écoulant à contre-courant, est introduit par le plateau supérieur à une température d'environ 40°C et sera réchauffé à environ 45°C par l'air de blanchiment.

L'acide nitrique contenant encore des gaz dissout sous forme NO_x qui lui donne une couleur rouge jaunâtre. L'acide nitreux est donc blanchi selon la réaction suivante :

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique



L'acide nitrique au fond de la colonne est constitué essentiellement de l'acide faible provenant du refroidisseur de gaz et est partiellement recyclé à la zone d'oxydation afin d'être refroidi (pour favoriser l'oxydation).

Le fond de la colonne de blanchiment est utilisé comme volume tampon pour l'acide HNO_3 produit qui est évacué vers les réservoirs de stockage par la pression du système.



Fig. (I.10) : la colonne d'absorption-oxydation et blanchiment.

I.5. La réduction des gaz de queue

Les gaz de queue quittant le sommet de la colonne d'absorption ayant une concentration d'environ 3300ppm, une température de 40°C et une pression comprise entre (6.1 et 6.5) bars, sont envoyés vers le réacteur de réduction et sont réduits par l'intermédiaire d'un catalyseur à base d'un mélange d'oxyde de Vanadium, Titane et de Tungstène qui a une fonction catalytique sélective.

Les gaz de queue sont préchauffés en deux étapes pour obtenir une température à l'entrée du réacteur entre (260 et 270 °C) :

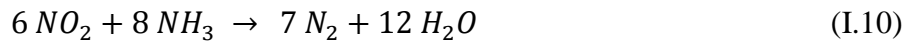
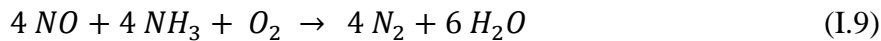
- Ils sont chauffés par un préchauffeur qui amène leur température de 40°C jusqu'à une température de 115 °C.

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

- Puis, à l'aide d'un échangeur de chaleur existant dans le réacteur de conversion qui amène la température de 115 °C à la température de l'entrée du réacteur.

Après le préchauffage, les gaz bruts sont mélangés avec de l'ammoniac fournie par l'évaporateur/surchauffeur à une pression de 09 bars et une température de 35°C, ce mélange est acheminé à travers un mélangeur vers le plateau du catalyseur sous forme homogénéisée adéquate où la température doit être régler à 260°C.

Le réacteur de réduction est du type tubulaire à lit fixe constitué d'un mélange d'oxyde de vanadium – titane – tungstène, où se déroulent les réactions exothermiques de réduction, suivantes :



Les gaz de queue épurés grâce au catalyseur quittent le réacteur à une température d'environ 300°C pour s'acheminer vers l'échangeur thermique, qui permet de réduire leur température jusqu'à 230°C. Ces gaz purifiés sont ensuite acheminés vers la turbine de détente où ils seront détendus à une pression de (1,1–1,3) bars abs et une température de (85 – 90) °C, après détente les gaz sont envoyés vers l'atmosphère par la cheminée d'évacuation avec un taux de gaz NO_x inférieur ou égal à 150 ppm (environ 300 mg/Nm³).

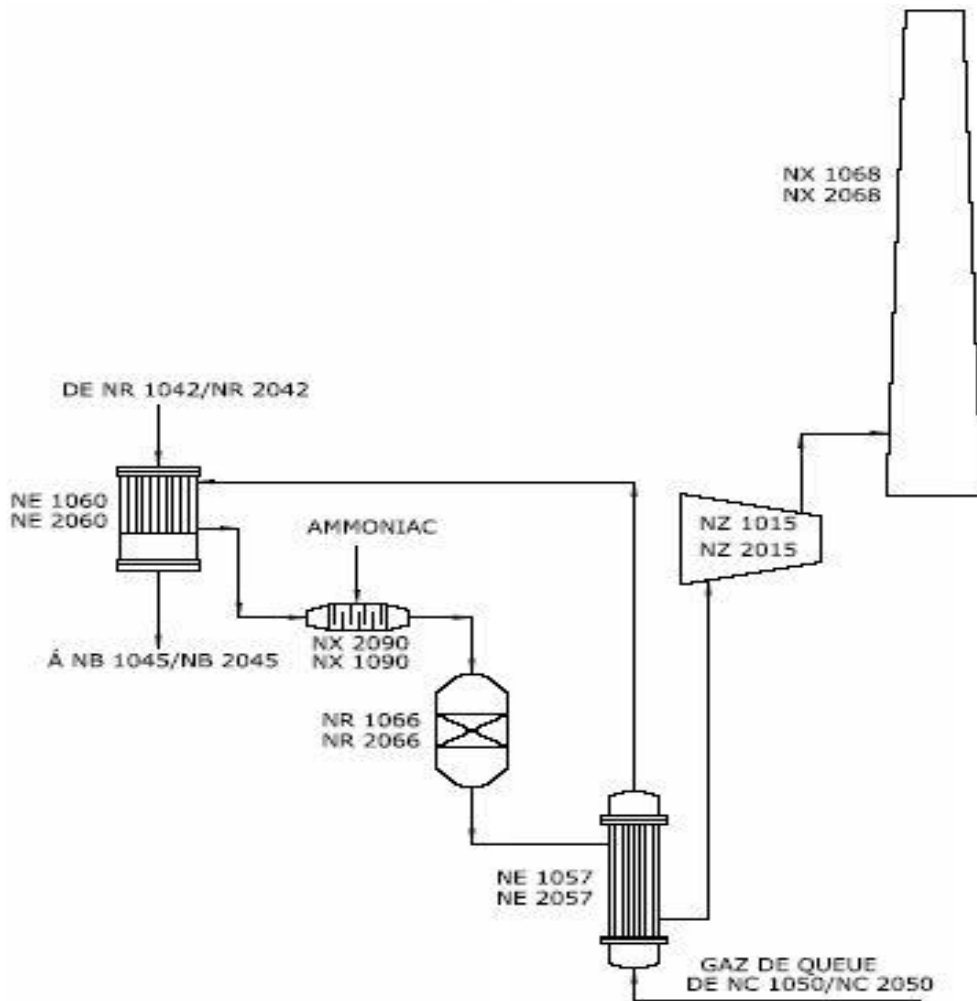


Fig. (I.11) : Diagramme de réduction catalytique des gaz de queue [7].

I.6. L'analyseur en ligne

Le nouveau système de réduction est équipé d'une armoire d'analyse où un analyseur de NO a été prévu fonctionnant avec une analyse infrarouge basée sur un simple principe de comparaison entre l'échantillon et le gaz d'étalonnage (NO_x pur). L'analyse des gaz de queue se fait en continu dans cette armoire tant que le processus est opérationnel.

Il y a deux prélèvements de gaz: l'un à la sortie du pré chauffeur vers le réacteur de réduction et c'est le gaz brut, le second à l'entrée de l'échangeur et c'est le gaz purifié ou réduit.

Le système est contrôlé par un "DCS" (Digital control System) qui affiche en continu les résultats d'analyse en temps réel et stock toutes les variations des paramètres de marche et les

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

différentes informations telles que les alarmes, les anomalies sur le procédé de réduction et les causes de l'arrêt de l'armoire d'analyse pendant toute une année et même plus.

Selon l'analyse voulue avant ou après réduction en cliquant dans l'armoire d'analyse au niveau du DCS sur l'un des clapets les gaz sont acheminés dans des gaines de prise d'échantillon où ils sont détendus à une pression d'environ 1,2 bars et chauffés à une température d'environ 122°C, ils sont ensuite refroidis par de l'air dans un refroidisseur ventilé où la vapeur d'eau condensée est pompée hors l'armoire par les pompes aussitôt; les gaz sont filtrés dans un premier lieu dans un filtre acide puis dans un filtre de fines avant d'être dirigés vers le convertisseur.

L'analyseur ne contrôle que les concentrations de NO, O₂ et NH₃ ; c'est pour cela que le constructeur a mis en place un convertisseur de NO₂ constitué d'une chambre de préchauffage à (400 – 410) °C pour convertir les NO₂ en NO suivant la réaction endothermique :



Après le convertisseur les gaz sont dirigés vers l'analyseur qui déterminera la teneur de chaque constituant et en fonction de la teneur en NO ce dernier agira directement sur la vanne de contrôle de débit d'ammoniac pour ne laisser échapper vers l'atmosphère qu'une quantité de NO inférieur ou égal à 150 ppm (300 mg).

I.7. La production de l'acide nitrique dans le monde

L'acide nitrique est l'un des produits chimiques industriels les plus importants et de manière quantitative, il est l'un des dix premiers. La production a atteint un palier dans les années 1990 à cause de l'utilisation plus importante de l'urée produite en aval. En 2003, 16,6 millions tonnes de HNO₃ furent produites en Europe.

Dans l'Europe de 25, en Suisse et en Norvège, environ 100 usines européennes d'acide nitrique sont exploitées en 2006. La capacité s'étend de 150 à 2 500 tonnes/jour [22].

Chapitre I : La fabrication de l'acide nitrique

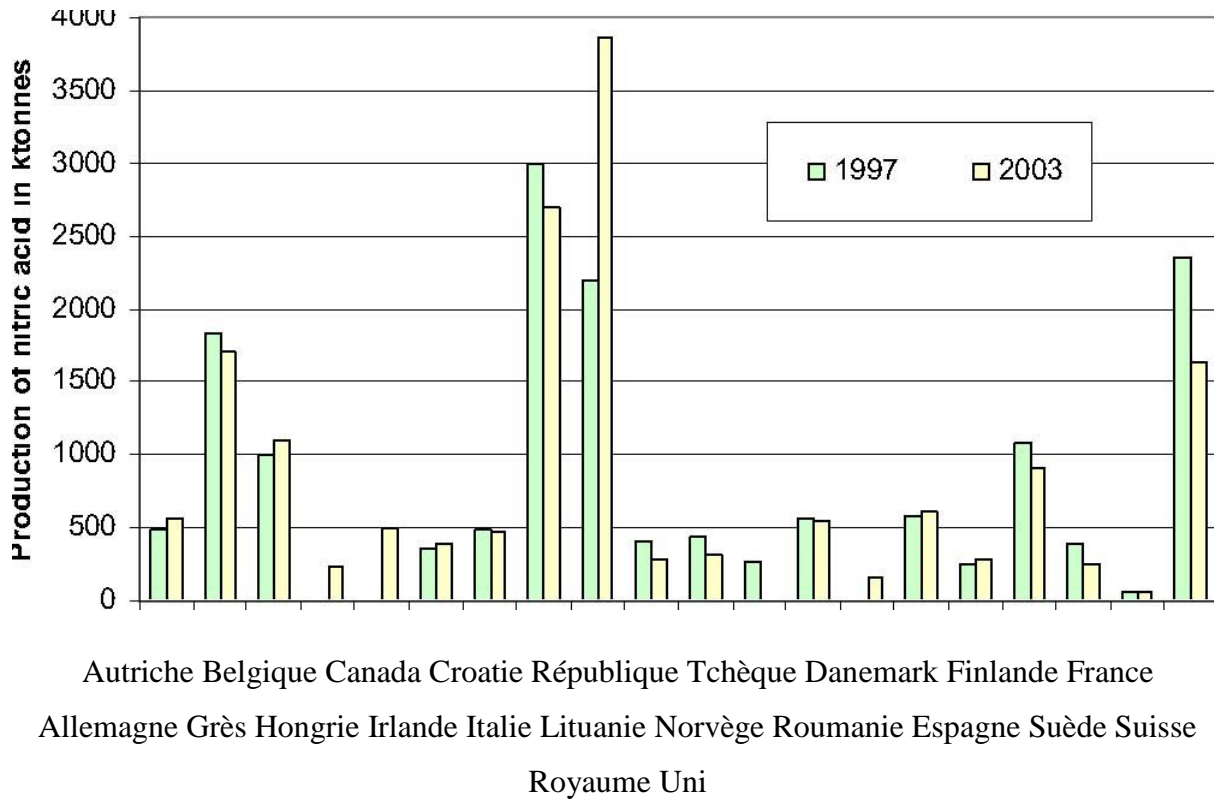


Fig. (I.12) : Niveaux de production de HNO₃ dans certains pays européens en 1997 et 2003.

I.8. Conclusion

Dans ce premier chapitre du mémoire, nous avons vu le procédé fabrication de l'acide au niveau de l'usine de FERTIAL à Annaba, ainsi que les émissions de NO_x qui font partie des rejets toxiques émis au cours de la fabrication de l'acide nitrique. Ils contribuent aux phénomènes de pollution environnementale.

Les récentes directives européennes deviennent de plus en plus strictes concernant les plafonds d'émission et vise à diminuer les valeurs réglementaires [8].

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

II.1. Introduction

La prise en compte de l'impact des rejets polluants sur l'environnement nécessite la mise en place de normes de plus en plus contraignantes afin de limiter les émissions de ces polluants. Dans ce cadre, les oxydes d'azote font l'objet d'une attention soutenue de la part des instances réglementaires nationales et internationales.

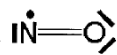
Les NO_x constituent une source de pollution conséquente car ils sont responsables de phénomènes tels que par exemple : la pollution photochimique, les pluies acides, l'effet de serre et la formation de l'ozone troposphérique qui ont un impact sanitaire et environnementale [9].

II.2. Raisons de la lutte contre les émissions des oxydes d'azote dans l'atmosphère

II.2.1. Caractéristiques générales

II.2.1.1. L'oxyde nitrique, ou monoxyde d'azote, NO

La structure électronique du monoxyde d'azote est la suivante :



L'oxyde nitrique est un gaz sans couleur et comburant avec une légère odeur. Bien qu'il soit peu toxique, son odeur est insuffisante pour prévenir du danger.

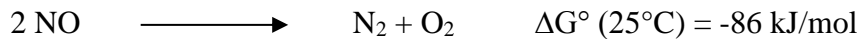
Sa température de fusion est de $-163,6\text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition normale est égale à $-51,8\text{ }^\circ\text{C}$.

Comme principales données thermodynamiques, l'enthalpie de formation standard (à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et 1 bar), $\Delta H_f^\circ_{\text{gaz}}$ est égale à $90,29\text{ kJ/mol}$ et l'entropie molaire standard à la même température S°_{gaz} est égale à $210,76\text{ J/(mol.K)}$.

La décomposition de NO en N_2 et O_2 est thermodynamiquement favorisée à basse température, cependant son énergie d'activation est très élevée (364 kJ/mol).

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

Une température supérieure à 800 °C est généralement nécessaire pour activer la décomposition thermique de NO



II.2.1.2. Le dioxyde d'azote

La structure électronique du dioxyde d'azote est la suivante :



Le dioxyde d'azote est un gaz brun rougeâtre, ininflammable, avec une odeur discernable. Dans des concentrations significatives il est fortement toxique, endommageant sérieusement les poumons avec un effet retardé.

Sa température de fusion est de -11,2 °C et sa température d'ébullition normale est égale à 21,1 °C.

Comme principales données thermodynamiques le ΔH_f° gaz est de 33,10 kJ/mol, et le S° gaz est de 240,04 J/ (mol. K)

II.2.1.3. Le protoxyde d'azote

La structure électronique du protoxyde d'azote est la suivante :



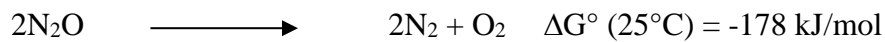
Aussi connu sous le nom de gaz hilarant ou oxyde nitreux, il a de nombreuses utilisations, aussi bien en anesthésie (dans un mélange à 50% d'oxygène) que comme oxydant dans certains moteurs fusés ou encore dans les bonbonnes de crème chantilly. Il peut aussi servir comme comburant de l'acétylène pour certains appareils d'analyses (spectrométrie d'absorption atomique).

Sa température de fusion est de -91°C, et sa température d'ébullition normale est égale à -88 °C.

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

Comme principales données thermodynamiques le ΔH_f° gaz est de 82,05 kJ/mol, et le S° gaz est de 219,96 J/(mol.K) .

L'examen de la variation d'enthalpie libre standard montre que la décomposition thermique de N_2O est favorisée à basse température, cependant son énergie d'activation élevée (250 kJ/mol) nécessite de travailler à des températures supérieures avoisinant 600 °C [10].



II.2.2. Effets sur la santé

Les oxydes d'azote provoquent des maladies ou aggravent des symptômes existants qui affectent les poumons et les voies respiratoires. Les impacts négatifs du NO_2 touchent particulièrement les personnes qui travaillent en plein air ou y pratiquent des activités.

Ils affectent le système respiratoire et cause des inflammations dans le cas d'une forte concentration sur un laps du temps court.

Dans le cas d'une forte exposition ou une faible concentration avec une exposition prolongée, ils causent :

- Les maladies chroniques par inhalation ;
- Cancer des poumons ;
- Maladies cardiovasculaires ;
- Accidents vasculaires cérébraux ;
- Malformation chez les nouveau-nés.

Ainsi que les décès prématurés : Selon l'OMS, le NO_2 cause environ 72000 décès précoces chaque année en Europe.

L'OFEV (l'Office Fédéral de l'Environnement) a déterminé que l'état actuel de l'air (pollution atmosphérique en général), en Suisse, a les conséquences suivantes:

- 300 décès d'un cancer des poumons;
- Plus de 2000 personnes hospitalisées chaque année;
- 20000 jours d'hospitalisation par an en raison de maladies respiratoires et du système cardiovasculaire;

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

- Cumul de 4500000 jours (= 12328 ans), chaque année, pendant lesquels des personnes ne peuvent exercer leur activité habituelle à cause de la pollution atmosphérique;
- Frais de santé supérieur à 4 milliards de francs (environ 5% du total des coûts de la santé en Suisse) [11].

II.2.3. Effets sur l'environnement

La déforestation de l'hémisphère nord par dépérissement des arbres est parmi les problèmes écologiques les plus actuels. Les pluies acides en sont certainement la cause la plus probable et la plus importante. Le pH des pluies acides est compris entre 4,5 et 5 (conséquence de la présence de SO_2 et de NO_2 dans l'atmosphère) alors que normalement il est compris entre 5 et 6. Les oxydes d'azote ont un rôle primordial dans la photochimie de la troposphère et de la stratosphère. La transformation des oxydes d'azote est résumée sur la Figure (II.1) [12].

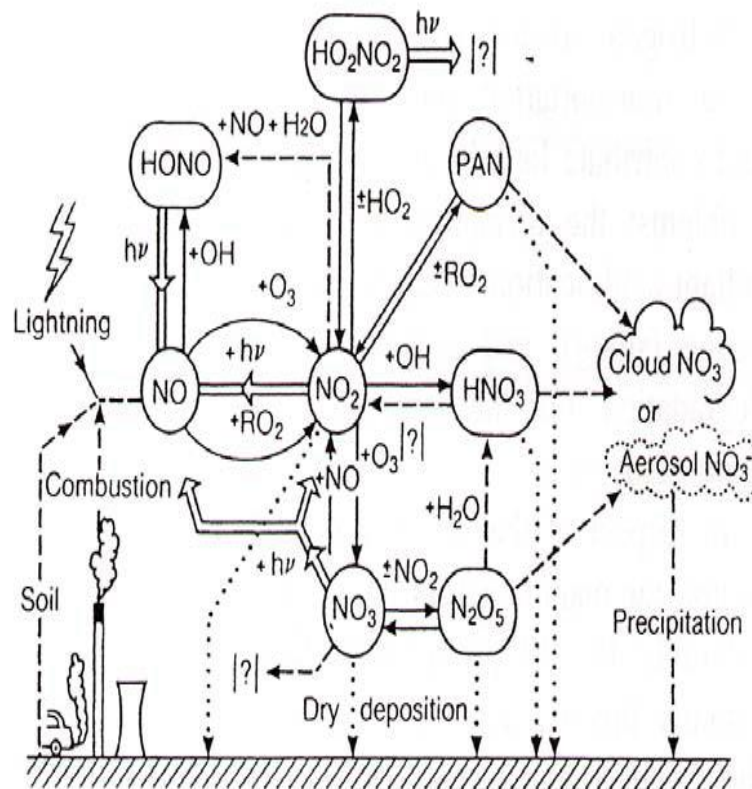


Fig. (II.1) : La transformation chimique des NOx de l'atmosphère [12].

Les oxydes d'azote sont divisés en deux catégories : les espèces actives (NO_x) et les espèces réservoirs : peroxy-acétyl-nitrate (PAN). Ces derniers peuvent se transformer à nouveau en

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

NO₂ et en espèces stables (HNO₃, nitrates organiques) qui ne contribueront plus à une transformation photochimique car elles se déposent facilement sur le sol.

Pendant l'hiver, les PAN sont stables et sont transportés dans la haute troposphère. En été, la durée de vie des PAN est courte (quelques heures), c'est pourquoi leur concentration reste basse malgré une forte activité photochimique qui favorise leur formation. Ainsi la température affecte directement le partage des oxydes d'azote sur notre planète. L'oxyde nitrique est rapidement oxydé par l'ozone alors que des radicaux tels que : OH[·] et HO₂ se transforment rapidement et contribuent à la formation de NO₂, HNO₂ et HO₂NO₂. Les pluies acides se forment habituellement au-dessus des nuages, dans un environnement où les oxydes d'azote réagissent avec l'eau, l'oxygène ou les autres oxydants. Les oxydes d'azote sont transformés en acide nitrique ce qui acidifie les pluies. Les précipitations acides perturbent gravement les écosystèmes aquatiques et causent la mort biologique des lacs et des rivières [12].

II.2.4. Impact sur le changement climatique et l'appauvrissement de la couche d'ozone

Les oxydes d'azote participent à l'accroissement de l'effet de serre de manière directe et indirecte. Phénomène naturel, l'effet de serre maintient une température moyenne de 15°C qui permet la vie sur terre. Mais la pollution engendrée par les activités humaines augmente les concentrations des gaz à effet de serre. Au cours de XX^{ème} siècle, un réchauffement général de la planète de 0.5°C a été observé. Si ce phénomène persiste, ce réchauffement pourrait entraîner la fonte des glaciers et une élévation du niveau moyen des mers. La contribution directe de l'effet de serre provient de N₂O, gaz qui a les propriétés d'absorber les rayonnements infrarouges. Les concentrations de N₂O augmentent en moyenne de 0.25% par an ce qui a contribué pour environ 6% au forçage radiatif pour la période 1980-1990.

Les oxydes d'azote ont des effets directs sur l'équilibre atmosphérique surtout dans les deux régions, la troposphère (10 à 15 Km) où la température peut atteindre 240 K et la stratosphère (15 à 50 Km) où la température peut atteindre 270 K. En effet le NO participe à la formation de l'ozone dans la troposphère (smog photochimique) et à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. En bref, NO crée l'ozone là où il ne faut pas et détruit l'ozone là où il est nécessaire.

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

L'ozone est l'un des principaux facteurs de dégradation de la qualité de l'air dans les pays industrialisés. Dans la troposphère, NO_2 est la molécule la plus facilement photolysable. Cette photodissociation est à l'origine de la formation de l'ozone de la troposphère. Le dioxyde d'azote se dissocie produisant le monoxyde d'azote NO et de l'oxygène atomique dans son état électronique fondamental. L'oxygène atomique réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner l'ozone, qui peut ensuite ré-oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. On obtient ainsi un ensemble de réactions constituant un équilibre dynamique entre NO , NO_2 et O_3 appelé cycle de Chapman [9].

II.2.6. Les principales sources des oxydes d'azotes

Les oxydes d'azote proviennent essentiellement de procédés de combustion. Une grande part des émissions est due au transport routier (55%), à l'industrie manufacturière (14%) et au résidentiel/ tertiaire (10%). Le reste provient de l'agriculture et la sylviculture (9%) la transformation d'énergie (8%) et les autres transports 4%. Les sources principales d'oxydes d'azote sont les véhicules et les installations de combustion (centrales thermiques, chauffages...).

De par leur origine, ils sont surtout présents dans l'atmosphère des villes et des zones industrielles. Près des axes routiers, les concentrations en NO sont généralement plus élevées que les concentrations en NO_2 , l'oxydation du NO émis par les véhicules n'étant pas immédiate. À l'inverse, dans les zones urbaines éloignées des voies de circulation, la pollution par le dioxyde d'azote est plus forte que celle par le monoxyde d'azote.

Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont également présents à l'intérieur des locaux (habitations surtout) où fonctionnent des appareils au gaz tels que gazinières, chauffe-eau, poêles à pétrole, bois ou essence... Ils sont aussi produits par la fumée de cigarette.

Les oxydes d'azote sont enfin produits en quantité importante dans certains milieux de travail impliquant la fabrication, la réduction et la manipulation d'acide nitrique, le décapage de soudage (soudage à l'arc et au chalumeau); la combustion du gaz naturel en présence d'oxygène. Ils se retrouvent également dans les silos de céréales (décomposition des nitrites et des nitrates) [13].

II.3. Les émissions des oxydes d'azote selon le secteur en Algérie

Les Gaz à Effet de Serre sont des gaz qui absorbent une partie des rayons solaires en les redistribuant sous la forme de radiations au sein de l'atmosphère terrestre, phénomène appelé effet de serre.

Afin de contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique, l'Algérie a ratifié, en 1993, la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) et a adhéré au protocole de Kyoto en 2005.

Dans ce cadre, l'Algérie a réalisé son premier inventaire national des émissions de gaz à effet de serre (GES) en 1994 et le deuxième inventaire a été réalisé pour l'année 2000. Ce dernier a couvert l'ensemble des Gaz à Effet de Serre (GES) à effet direct sont: le Dioxyde de carbone (CO₂), le Méthane (CH₄), le Protoxyde d'azote (N₂O), l'Hydrofluorocarbures (HFC), le Per fluorocarbures (PFC) et l'Hexafluorure de soufre (SF₆) ainsi que les GES à effet indirect : les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils hors méthane (COVNM) et le dioxyde de soufre (SO₂) [14].

Tab. (II.1) : Evolution des émissions des GES (à effet indirect) par type de gaz et secteur d'activité [14].

| Type de gaz | Secteur d'activité | 1994 | 2000 | Taux de croissance |
|---------------------------------------|-----------------------|-------|--------|--------------------|
| Protoxyde d'azote N ₂ O | Energie | 0.3 | 0.51 | 70 |
| | Procédés industriels | 1 | 0.95 | -5 |
| | Agriculture et forets | 28.87 | 8.68 | -69.90 |
| | Déchets | / | 10.91 | / |
| | Total | / | 21.14 | / |
| Oxydes d'azote NO _x | Energie | 238 | 278,87 | 17,2 |
| | Procédés industriels | 2 | 1,3 | -35 |
| | Agriculture et forets | 6 | 3.04 | -49.3 |
| | Déchets | 0 | 0 | / |
| | Total | 246 | 283,21 | 15,13 |

II.3.1. Emissions de protoxyde d'azote

La répartition des émissions du N₂O en 2000 indique la prédominance du secteur des déchets suivis par le secteur de l'agriculture et forêt. Ce dernier a enregistré une diminution de près de 70% des rejets par rapport à 1994, soit un taux d'accroissement annuel moyen de -18,2%. Par contre le secteur de l'énergie a connu une évolution de 70% avec un taux de croissance annuel moyen de 9,2%

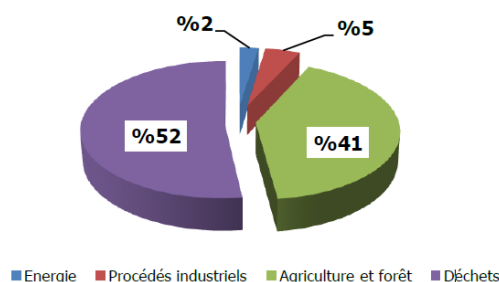


Fig. (II.2) : Emissions de Protoxyde d'azote par secteur d'activité (Année 2000) [14].

II.3.2. Emissions d'oxyde d'azote NO_x

Le secteur de l'énergie occupe une place prépondérante dans les émissions du NO_x. En effet, plus de 98% de ce type d'émissions sont générés par ce secteur. Il a enregistré une évolution de 17,2% en 2000 comparativement à 1994, soit un taux d'accroissement annuel moyen de 2,7%. Par contre les secteurs des procédés industriels et l'agriculture, ont enregistré des réductions moyennes annuelles de 6,9% et 10,7% respectivement au cours de la même période (1994-2000).

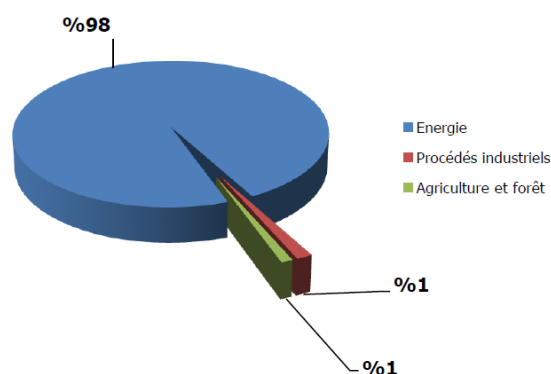


Fig. (II.3) : Emissions d'oxyde d'azote par secteur d'activité (Année 2000) [14].

II.4. Enjeux futurs

L'Algérie a réitéré à Amman (Jordanie) son engagement à réduire ces émissions de gaz à effet de serre (GES) à l'horizon de 2020-2030 en vertu de l'accord de Paris sur le climat adopté en 2015 lequel vise à maintenir la hausse de la température moyenne de la terre en dessous de 2 °C. Participant à la 6^{ème} réunion du comité de pilotage du projet « climasouth » (projet européen sur les changements climatiques), tenue le 29 et 30 mars dans la capitale jordanienne, le point focal Algérien auprès du projet climasouth a rappelé que l'Algérie a, à ce titre, soumis, en 2015, sa contribution nationale prévoyant de réduire 7 % et 22% de ses émissions de GES.

Selon la contribution Algérienne, l'Algérie s'engage à réduire ses émissions de GES de 7% à partir de 2020 en utilisant des moyens nationaux à travers des actions visant à opérer une transition et une diversification économique.

Toutefois, cette réduction de GES pourrait atteindre 22% pour peu que l'Algérie reçoive le soutien international nécessaire, à l'horizon 2030[23].

II.5. Législation sur les oxydes d'azote

Les autorités Européennes se sont engagées, dans le cadre de plusieurs conventions et protocoles internationaux relatifs à la pollution atmosphérique et au changement climatique, à limiter ou à réduire les quantités de certaines substances, émises dans l'air et plus particulièrement les NO_x. Les engagements actuels s'inscrivent dans les contextes suivants :

- **La Convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (dite Convention Climat ou CCNUCC) :** comporte les dispositions relatives à la communication des informations portant sur les émissions de gaz à effet de serre direct et à effet indirect. Le Protocole de Kyoto, adopté le 10 décembre 1997 est entré en vigueur le 16 février 2005. La France et l'Union européenne l'ont approuvé le 31 mai 2002.
- **La Convention sur le transport de la pollution atmosphérique à longue distance (CEE-NU) :** est placée sous l'égide de la Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies. Elle a été adoptée à Genève le 13 novembre 1979 et est entrée en vigueur le 28 janvier 1988. Plusieurs protocoles ont été adoptés en vue de réduire les

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

émissions dans l'air du dioxyde de soufre (SO₂), des oxydes d'azote (NO_x), des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) et de l'ammoniac (NH₃).

- **La Directive Plafonds d'Émissions Nationaux (NEC)** : du 23 octobre 2001 fixe des plafonds d'émissions pour quatre substances qui sont presque identiques que celles concernées par le Protocole de Göteborg, dont les NO_x (810 kt).
- **La Directives Grandes Installations de Combustion (GIC)** : du 23 octobre 2001 réglemente les émissions de SO₂, NO_x et poussières des Grandes Installations de Combustion entrant dans le champ de la directive pour chacun des États membres.
- **La Directive sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution (IPPC)** : Cette directive vise à réduire la pollution provenant des installations industrielles, telles que les activités énergétiques, la production et transformation des métaux, l'industrie minérale (cimenteries, verre et céramiques, bitumes et enrobés), l'industrie chimique (industrie pharmaceutique, fabrication d'acide nitrique, ...), la gestion des déchets. Les décisions d'autorisation comportent des exigences concrètes et fixent notamment des valeurs limites d'émission (VLE) de polluants atmosphériques. Ces valeurs limites d'émissions doivent se baser sur les meilleures techniques disponibles (MTD ou BAT en anglais), élément central de l'approche intégrée IPPC. La valeur limite d'émission à appliquer dépend également de la puissance thermique de l'installation considérée et correspond à un « plafond d'émission ». Pour les chaînes d'agglomération, le niveau d'émission associé aux meilleures techniques disponibles pour les oxydes d'azote (NO_x), exprimés en dioxyde d'azote (NO₂), doit être <500mg/Nm₃ en moyenne journalière, dans le cas des mesures intégrées aux procédés, <250mg/Nm₃ dans le cas du procédé au charbon actif régénéré et <120mg/Nm₃ dans le cas de la réduction catalytique sélective (Décision n°2012/135/UE, d'exécution au 28/02/12). Pour le site particulier d'Arcelor Mittal Dunkerque, les émissions de NO_x représentaient entre 300 et 500mg/Nm³ en 2007.

Les récentes directives européennes deviennent de plus en plus strictes concernant les plafonds d'émission et vise à diminuer les valeurs réglementaires [8]

II.6. Conclusion

Au travers de ce que nous avons discuté auparavant, il a été mis en évidence la nécessité d'éliminer les oxydes d'azote, de par leur nuisance sur la santé et l'environnement (pluies

Chapitre II : Généralités sur les oxydes d'azote

acides, effet de serre, destruction de l'ozone stratosphérique, smogs photochimiques...). Provenant des industries, qui sont responsables d'une partie importante des émissions de NO_x , des normes sont imposées par l'Union Européenne afin d'en limiter les rejets. L'élimination des oxydes d'azotes est un défi difficile à relever, les techniques utilisées pour réduire les NO_x sont discuté dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

III.1. Introduction

Dans cette troisième partie, nous présentons les mécanismes de réduction des NO_x . Rappelons qu'en terme de polluants atmosphériques, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont regroupés sous l'appellation NO_x dans laquelle NO prédomine largement.

Afin de limiter les émissions des NO_x et de respecter la législation, plusieurs stratégies sont mises en œuvre par les industries.

III.2. La réduction sélective non-catalytique des oxydes d'azote

La réduction sélective non catalytique (SNCR) des NO_x est une des techniques de réduction des NO_x qui présente le meilleur rapport coût/ performance. En effet elle est effectuée à haute température ce qui évite d'avoir recours à un catalyseur. Elle consiste à un traitement des fumées par un réactif qui, par décomposition thermique, génère des radicaux NH_i capables de réduire les NO_x en N_2 [9].

III.2.1. Description du processus

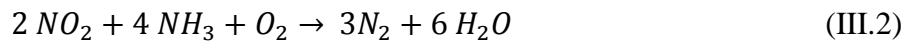
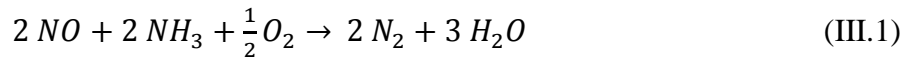
La base de la technologie SNCR est une réaction chimique non-catalytique utilisant un réactif à base d'ammoniac (tel que l'urée ou l'ammoniac) pour réduire les NO_x en N_2 et de la vapeur d'eau H_2O en injectant ce réactif dans le flux de gaz à une température entre 870 et 1320°C. Cependant, la réaction de réduction des NO_x est favorisée par rapport aux autres processus de réaction chimiques pour une plage de température spécifique et en présence d'oxygène; par conséquent, il est considéré comme un processus chimique sélectif [15].

III.2.2. Chimie de réduction

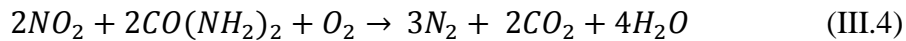
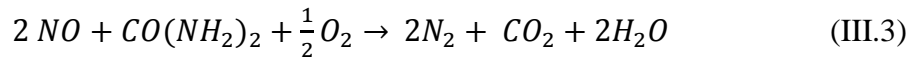
La SNCR est un processus chimique relativement simple. Le processus débute par la vaporisation d'un réactif à base d'ammoniac, l'ammoniac (NH_3) ou l'urée [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]. Dans l'aire de température appropriée, l'urée ou l'ammoniac en phase gazeuse se décompose ensuite en radicaux libres, notamment NH_3 et NH_2 . Après une série de réactions, les radicaux ammoniacaux entrent en contact avec les NO_x et les réduisent en N_2 et H_2O .

Étant donné que les NO_x incluent NO et NO_2 , les réactions globales avec l'urée et l'ammoniac sont les suivantes:

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote



Les équations des réactions de l'urée sont :



Les équations (III.1) et (III.3) sont les réactions prédominantes car 90 à 95% des NO_x dans les gaz de combustion des unités de combustion sont du NO. La réaction se produit comme un processus en deux étapes dans lequel l'ammoniac réagit avec les radicaux hydroxyles disponibles pour former des radicaux amine et de l'eau:



Les radicaux amines se combinent avec les oxydes d'azote pour former de l'azote et de l'eau :



Le sous-produit principal formé dans les systèmes de SNCR à base d'ammoniac ou d'urée est l'oxyde nitreux (N₂O). Le N₂O est un destructeur d'ozone et de gaz à effet de serre. La réduction à base d'urée génère beaucoup plus de N₂O que les systèmes à l'ammoniac; jusqu'à 30% des NO_x peuvent être transformés en N₂O. Dans une étude, les émissions de N₂O ont été mesurées entre 0 et 7 μmol / mol dans la SNCR à base d'ammoniac et jusqu'à 27,8 μmol / mol dans la SNCR à base d'urée. La quantité de N₂O formée dépend du débit de réactif et de la température, et une formation accrue de N₂O est en corrélation avec une réduction accrue des NO_x. Des additifs exclusifs sont disponibles pour le procédé SNCR à base d'urée afin de réduire la formation de N₂O.

III.2.3. Les réactifs

Les coûts des réactifs représentent actuellement une grande partie des dépenses d'exploitation annuelles associées à cette technologie, et cette partie augmente avec le temps. L'ammoniac est généralement moins coûteux que l'urée, car l'urée provient de l'ammoniac. Cependant, le choix du réactif dépend non seulement du coût, mais également des propriétés physiques et

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

des considérations opérationnelles. Les propriétés de l'urée et de l'ammoniac en solution aqueuse sont présentées dans le tableau (III. 1).

Tab. (III. 1) : Les propriétés de l'ammoniac et de l'urée [15].

| Propriétés | Solution de l'urée | L'ammoniac |
|--|--|--|
| Formule chimique | CO(NH ₂) ₂ | NH ₃ |
| La masse molaire du réactif | 60.06 | 17.03 |
| Liquide ou gaz à température ambiante | Liquide | Liquide |
| Concentration de réactif normalement fournie | 50% en masse | 19.0% en masse |
| Rapport de NH ₃ à la solution | 28.3% par masse de NH ₃ | 19.0% par masse de NH ₃ |
| Densité de la solution à 60°F | 71 lb/ft ³ | 28 lb/ft ³ (26 lb/ft ³ pour 29.4 %) |
| La pression de vapeur à 80°F | < 1 psia | 14.8 psia |
| Température de cristallisation | 64°F | -110°F |
| Valeur limite d'exposition (effet santé) | Pas spécifiée | 25ppm |
| Odeur | Légère semblable à l'ammoniac | Odeur piquante à 5 ppm |
| Matériaux acceptables pour le stockage | Plastique, acier ou acier inoxydable (sans cuivre ni alliages à base de cuivre ni accessoires en zinc/aluminium) | Cuve en acier, capable de supporter une pression d'au moins 25 psig (sans cuivre ni alliages à base de cuivre, etc.) |

L'ammoniac peut être fourni sous forme aqueuse ou anhydre. L'ammoniac anhydre est un gaz à la température atmosphérique normale et doit être transporté et stocké sous pression, ce qui pose des problèmes de sécurité et augmente les coûts de transport. L'ammoniac aqueux est généralement transporté et stocké à une concentration de 29,4% d'ammoniac dans de l'eau. À des concentrations supérieures à 28%, le stockage de l'ammoniac peut nécessiter un permis;

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

par conséquent, certaines applications de la SNCR utilisent des solutions aqueuses d'ammoniac à 19%. Par exemple, la plupart des cimenteries américaines utilisent une solution contenant 19 à 20% de réactif ammoniacal, tandis que certaines cimenteries européennes utilisent des solutions à 25% d'ammoniac. L'ammoniac peut être injecté sous forme de vapeur ou de solution aqueuse. Fournir une quantité suffisante de vapeur d'ammoniac aux injecteurs nécessite un vaporisateur, même si la solution à 29,4% à une pression de vapeur importante aux températures ambiantes normales.

L'urée est généralement stockée sous forme d'une solution aqueuse à 50%. À cette concentration, la solution d'urée doit être chauffée et circulée dans des climats froids en raison de son point de congélation bas, 18 ° C (64 ° F). L'urée est injectée dans la chaudière sous forme de solution aqueuse et vaporisée par la chaleur de la chaudière. L'urée peut également être transportée sous forme de pellets, ce qui minimise les besoins en transport, ou peut être transportée à une concentration supérieure, ce qui réduit les coûts de transport en raison du poids et du volume plus faibles de la solution. Cependant, pour produire de l'urée aqueuse à utiliser dans le système SNCR, il faut ensuite mélanger l'urée à l'eau de l'installation pour la diluer dans la solution aqueuse à 50%. Pour les pastilles d'urée, ce procédé de dissolution, de dilution et de mélange est généralement d'un coût prohibitif, sauf pour les sites distants.

III.2.4. Les paramètres de performance de la SNCR

Les facteurs opérationnels du design affectants la réduction des NO_x sont :

- Température de réaction
- Temps de séjour (lieu d'injection du réactif)
- Concentration de NO_x non contrôlée (NO_x de départ)
- Rapport du réactif injecté aux NO_x non contrôlés (quantité de réactif injectée);
- Déchets d'ammoniac (fortement influencés par le rapport réactif injecté / NO_x non contrôlé)

Les figures (III.1) à (III.4) de cette section présentent des représentations graphiques de l'effet de ces facteurs sur les réductions de la SNCR. Les graphiques illustrent les tendances et les effets relatifs des facteurs décrits dans le texte, mais ils ne sont pas basés sur des données de test.

III.2.4.1. La température

La réaction de réduction des NO_x se produit dans une plage de températures spécifique pour un réactif sélectionné - à des températures plus basses, la cinétique de la réaction est lente: à des températures plus élevées, le réactif s'oxyde et des NO_x supplémentaires sont générés. La figure (III.1) montre l'efficacité de réduction des NO_x pour l'urée et l'ammoniac à différentes températures de chaudière. Pour l'ammoniac, la plage de température optimale est comprise entre 870 et 1100°C (1600–2000°F), le pic d'élimination se produisant généralement à 950°C (1750°F). Pour l'urée, la plage de température optimale est comprise entre 900 et 1150°C (1650 et 2100°F), l'élimination maximale étant généralement réalisée à 1010°C (1850°F).

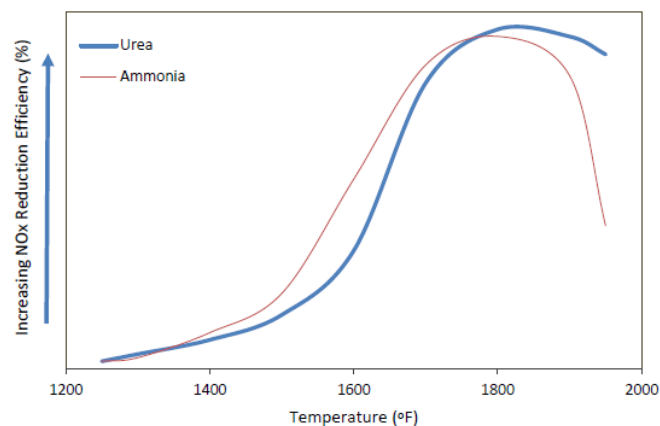


Fig. (III.1) : l'effet de la température sur la réduction des NO_x [15].

III.2.4.2. Le temps de séjour

Par définition, le temps de séjour est la durée pendant laquelle les réactifs sont présents dans un réacteur chimique. Plus le temps de séjour est long, plus la conversion obtenue est grande. La zone supérieure du four est la zone de réaction du procédé SNCR, la vitesse des gaz de combustion déterminant le temps de séjour dans cette zone fixe; Cependant, la conception de la chaudière établit la vitesse des gaz de combustion. L'augmentation du temps de séjour disponible pour le transfert de masse et les réactions chimiques augmente généralement l'élimination des NO_x . De plus, lorsque la fenêtre de température pour la réaction est réduite, un temps de séjour plus long est requis pour atteindre le même niveau de réduction des NO_x . Le temps de séjour peut varier de 0,001 à 10 secondes. Cependant, le gain de performance pour des temps de séjour supérieurs à 0,5 seconde est généralement minime et une dégradation des performances est observée pour des temps de résidence inférieurs à 0,2

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

seconde. La figure (III.2) montre l'effet du temps de séjour et de la température sur la réduction des NO_x .

Ces paramètres de conception sont optimisés pour la génération de vapeur et empêchent l'érosion du tube d'eau. Par conséquent, le temps de séjour n'est pas toujours idéal pour le processus de SNCR.

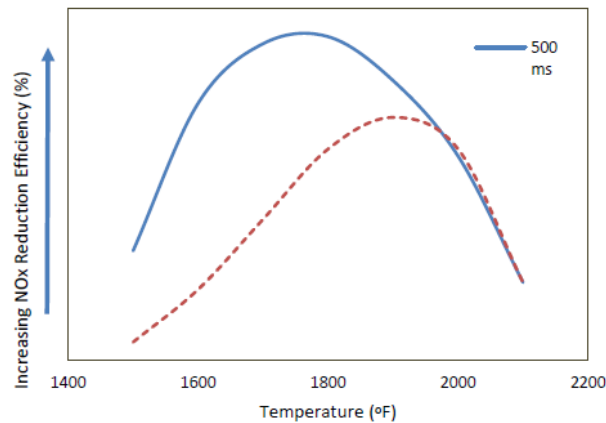


Fig. (III.2) : L'influence du temps de séjours sur la réduction des NO_x [15].

III.2.4.3. Les oxydes d'azote non contrôlés

La concentration des réactifs affecte également la vitesse de réaction du processus de réduction des NO_x . La cinétique de la réaction diminue à mesure que la concentration des réactifs diminue. Ceci est dû à des considérations thermodynamiques qui limitent le processus de réduction à de faibles concentrations de NO_x . Pour des concentrations d'entrée de NO_x inférieures, la température optimale pour la réaction est inférieure; par conséquent, le pourcentage de réduction des NO_x est inférieur. La figure (III.3) montre l'efficacité de la réduction des NO_x en fonction de la température pour plusieurs niveaux de NO_x non contrôlés.

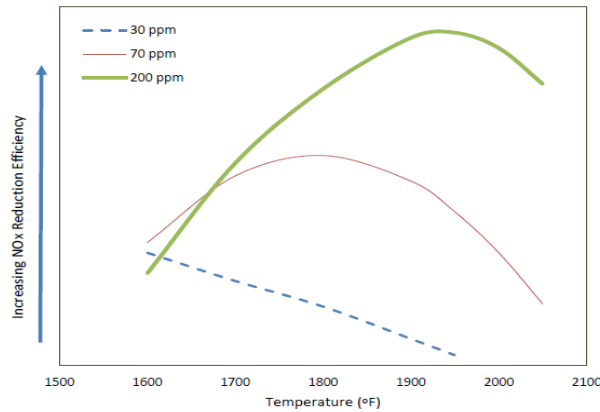


Fig. (III.3) : L'impact des NO_x non contrôlés sur la réduction des NO_x [15].

III.2.4.4. Le rapport stœchiométrique normalisé

Le rapport stœchiométrique normalisé (RSN) définit la quantité de réactif nécessaire pour atteindre la réduction de NO_x visée. Étant donné que les NO_x sont principalement composés de NO (environ 95%), le RSN théorique pour les NO_x est proche d'une mole d'ammoniac par mole de NO_x et de 0,5 mole d'urée par mole de NO_x.

En pratique, il faut injecter plus que la quantité théorique de réactif dans les gaz de combustion de la chaudière pour obtenir un niveau spécifique de réduction des NO_x. Cela est dû à la complexité des réactions chimiques réelles impliquant les NO_x et le réactif injecté et aux limites de mélange entre le réactif et les gaz de combustion. Les valeurs typiques de RSN sont comprises entre 0,5 et 3 moles d'ammoniac par mole de NO_x. Étant donné que les coûts d'investissement et d'exploitation dépendent de la quantité de réactif consommée, il est essentiel de déterminer le RSN approprié. Les facteurs qui influencent la valeur de la RSN sont les suivants:

- Pourcentage de réduction des NO_x;
- Concentration non contrôlée de NO_x ;
- Température et temps de résidence disponibles pour les réactions de réduction des NO_x;
- Étendue possible du mélange dans la chaudière;
- Glissement admissible d'ammoniac et Taux de réactions chimiques en compétition [15].

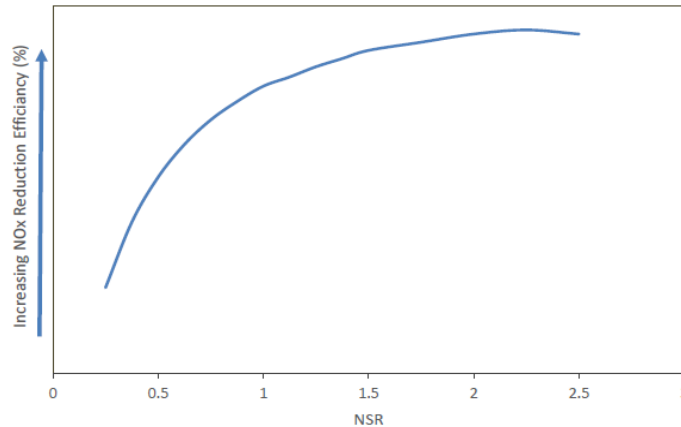


Fig. (III.4) : L'influence de la NSR sur la réduction des NO_x [15].

III.3. La réduction sélective catalytique

Ce principe de réduction de oxydes d'azote consiste à introduire un additif qui va initier une chaîne de réactions qui, sous certaines conditions, va conduire à réduire le NO en azote moléculaire N₂. Quand le procédé fait intervenir un catalyseur adéquat, on parlera de technique de « Réduction Catalytique Sélective SCR » [9].

III.3.1. Description de processus

Comme la SNCR, la SCR est un processus de réduction chimique des NO_x. L'utilisation d'un catalyseur présente deux avantages principaux du procédé SCR par rapport à la SNCR. Le principal avantage est l'efficacité de réduction des NO_x plus élevée. De plus, les réactions de RCS se produisent dans une plage de température plus basse et plus large. Cependant, la diminution de la température de réaction et l'augmentation de l'efficacité s'accompagnent d'une augmentation significative des coûts d'investissement et d'exploitation.

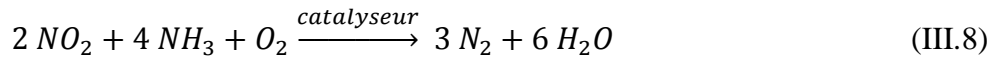
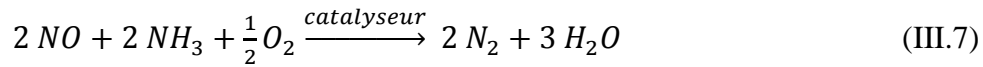
III.3.2. La chimie de la réduction

L'agent réducteur employé par la majorité des systèmes SCR est l'ammoniac en phase gazeuse (NH₃) car il pénètre facilement dans les pores du catalyseur [17], on parle alors de SCR-NH₃ [9].

L'ammoniac, sous forme anhydre ou forme aqueuse, est vaporisé avant injection par un vaporisateur. Dans la température appropriée l'ammoniac en phase gazeuse se décompose ensuite en radicaux libres, notamment NH₃ et NH₂. Après une série de réactions, les radicaux

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

ammoniacaux viennent en contact avec le NO_x et le réduisent en N_2 et H_2O . Les NO_x englobant NO et NO_2 , les réactions globales avec l'ammoniac sont les suivantes [16]:



Les équations indiquent qu'une mole de NH_3 est nécessaire pour éliminer une mole de NO et deux moles de NH_3 sont nécessaires pour éliminer une mole de NO_2 . Cependant, l'équation (III.7) est la réaction prédominante car 90 à 95% des NO_x dans les gaz de combustion des unités de combustion sont du NO . Il faut donc environ une mole de NH_3 pour éliminer une mole de NO_x . Le catalyseur réduit l'énergie d'activation requise pour la réaction de réduction et augmente la vitesse de réaction. Dans la réaction catalytique, les sites activés sur le catalyseur adsorbent rapidement l'ammoniac et le NO en phase gazeuse pour former un complexe activé. La réaction catalytique, représentée par les équations (III.7) et (III.8), conduit à de l'azote et de l'eau.

La température élevée des gaz de combustion convertit l'ammoniac en radicaux libres et fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction. La réaction nécessite également un excès d'oxygène, généralement de 2 à 4%, pour être complétée. La réduction des NO_x avec l'ammoniac est exothermique, entraînant un dégagement de chaleur. Cependant, étant donné que la concentration de NO_x dans les gaz de combustion à l'entrée du SCR est généralement de 0,01 à 0,02% en volume, la quantité de chaleur dégagée est par conséquent faible. L'équilibre thermodynamique n'est pas un facteur limitant de la réduction des NO_x si les gaz de combustion se situent dans la plage de température requise [16].

III.3.3. Réactifs et catalyseurs

III.3.3.1. Les réactifs

Le système SCR peut utiliser de l'ammoniac aqueux ou anhydre pour la réaction de réduction et certaines usines utilisent des systèmes de réactifs urée / ammoniac dans lesquels de l'ammoniac aqueux est produit sur site (souvent appelée « ammoniac à la demande »). L'ammoniac anhydre est de l'ammoniac pur à près de 100%. C'est un gaz à la température atmosphérique normale; par conséquent, il doit être transporté et stocké sous pression.

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

L'ammoniac anhydre est classé comme matière dangereuse et nécessite souvent des permis spéciaux ainsi que des procédures supplémentaires pour le transport, la manutention et le stockage.

Les applications SCR utilisant de l'ammoniac aqueux le transportent et le stockent généralement à une concentration de 29,4% d'ammoniac dans l'eau, bien que certaines applications utilisent une solution à 19%. L'utilisation d'ammoniac aqueux réduit les problèmes de transport et de stockage liés à la sécurité. De plus, certains emplacements peuvent ne pas nécessiter d'autorisation pour des concentrations inférieures à 28%. L'ammoniac aqueux nécessite toutefois une capacité de stockage supérieure à celle de l'ammoniac anhydre, ainsi que des coûts d'expédition pour le solvant contenant de l'eau dans la solution. Bien que la solution à 29,4% ait une pression de vapeur substantielle aux températures ambiantes normales, un vaporisateur est généralement nécessaire pour fournir suffisamment de vapeur d'ammoniac au système SCR. Le tableau (III. 2) présente les propriétés de l'ammoniac anhydre et les propriétés d'une solution aqueuse à 29,4% d'ammoniac.

Tab. (III. 2) : Les propriétés des réactifs ammoniacaux [16].

| Propriétés | Ammoniaque anhydre | L'ammoniaque aqueux |
|--|--|------------------------------------|
| La masse molaire du réactif | 17.03 | 17.03 |
| Liquide ou gaz à température ambiante | Liquide à haute pression et gaz à pression atmosphérique | Aqueux |
| Concentration de réactif normalement fournie | 99.5% en masse | 29.4% en masse |
| Pourcentage massique dans la solution | 99.5% par masse de NH ₃ | 29.4% par masse de NH ₃ |
| Densité de la solution à 60°F | 5.1 lb/gal | 7.5 lb/gal |
| La pression de vapeur à 80°F | 153 psia | 14.6 psia |
| Limite d'inflammabilité dans l'air | 16-25% NH ₃ en volume | 16-25% NH ₃ en volume |

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

| | | |
|--|--|---|
| Valeur limite d'exposition (court terme) | 35ppm | 35ppm |
| Odeur | Odeur piquante à 5 ppm où plus | Odeur piquante à 5 ppm où plus |
| Matériaux acceptables pour le stockage | Réservoir en acier, conçu pour une pression d'au moins 250 psig (sans cuivre ni alliages à base de cuivre, etc.) | Réservoir en acier, conçu pour une pression d'au moins 25 psig (sans cuivre ni alliages à base de cuivre, etc.) |

III.3.3.2. Les catalyseurs

Les catalyseurs SCR sont composés de métaux actifs ou de céramiques à structure hautement poreuse. Dans les pores du catalyseur se trouvent des sites activés. Ces sites ont un groupe acide à la fin de la structure du composé où se produit la réaction de réduction. Comme indiqué précédemment, après la réaction de réduction, le site est réactivé via une réhydratation ou une oxydation. Avec le temps, toutefois, l'activité du catalyseur diminue, nécessitant un remplacement, un lavage / nettoyage, un rajeunissement ou une régénération du catalyseur. Les conceptions et les formulations de catalyseurs sont généralement propriétaires. Le matériau du catalyseur et sa configuration déterminent les propriétés du catalyseur [16].

Les différents catalyseurs utilisés et les principales caractéristiques de leur fonctionnement sont donnés dans le Tableau (III. 3) :

Tab. (III. 3) : Caractéristiques opérationnelles de différents catalyseurs SCR [12]

| Catalyseurs | Température | Caractéristiques |
|--|--------------------------------------|--|
| Catalyseur à base de platine | Températures basses 150 – 300°C | - Ouverture de la fenêtre de température peu importante. - Pas de tolérance au soufre |
| Catalyseur VNX TM (V ₂ O ₅ /TiO ₂) | Températures moyennes 260 – 425°C | - Le plus largement utilisé. - Tolérance au soufre. |

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

| | | |
|--|-------------------------------------|--|
| Catalyseur ZNX TM (Zéolithe) | Températures élevées 345 – 590°C | - Très forte conversion de NO _x - Très faible dégagement de NH ₃ - Certaine tolérance au soufre. |
|--|-------------------------------------|--|

Le catalyseur le plus largement utilisé est une combinaison de V₂O₅ et de TiO₂ supporté sur un monolithe ou sur une grille avec NH₃ comme réducteur. Un des catalyseurs les plus performants contient environ 6% d'oxyde de vanadium sur oxyde de titane. Il est promu par WO₃ ou MoO₃. A cause des variations dans la composition des gaz de sortie, de la quantité de particules et de contaminants émis, les catalyseurs ont des mises en forme différentes. Les catalyseurs extrudés et les supports métalliques sont utilisés lorsqu'il y a beaucoup de poussières, les catalyseurs composites (avec un monolithe métallique ou céramique) sont utilisés lorsque la quantité de poussière est faible. Cependant le catalyseur à base de V₂O₅/TiO₂ n'est performant que dans une zone assez étroite de température (au-dessus de 450°C si WO₃ est ajouté pour stabiliser le catalyseur).

Lorsque des températures élevées sont utilisées, l'anatase TiO₂ de grande surface est transformé en rutile de faible surface avec une désactivation irréversible. Si WO₃ n'est pas ajouté, l'optimum d'utilisation se situe entre 300 et 400°C. Aux températures plus basses NO peut toujours être réduit. Des composés tels NH₄HSO₄ ou (NH₄)₂S₂O₇ se forment et se déposent sur le catalyseur si les températures sont plus basses que 250°C. Il a également été indiqué que WO₃ et MoO₃ rendent le catalyseur plus résistant à l'empoisonnement, mais l'évolution du catalyseur dépend de la quantité de V₂O₅. Pour les catalyseurs V₂O₅/TiO₂, la vitesse de réaction dépend de la concentration en ammoniac et pour des rapports NH₃/NO_x inférieurs à 1, la conversion en NO_x croît linéairement avec la valeur de ce rapport. Pour des rapports supérieurs à 1, la vitesse de réaction dépend de la concentration en NO_x. Les principaux poisons du catalyseur sont le sodium, le potassium et l'arsenic et dans le cas de turbines, le phosphore. Des aspects chimiques et mécanistiques de la réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac ont été passés en revue [12].

III.3.4. Les paramètres de performance

La vitesse de la réaction de réduction détermine la quantité de NO_x éliminée des gaz de combustion. Les principaux facteurs de conception et d'exploitation ayant une incidence sur les performances d'élimination de NO_x du SCR sont similaires à ceux présentés au titre précédent, SNCR. Les facteurs discutés précédemment pour SNCR sont les suivants:

- Plage de température de réaction;
- Temps de résidence disponible dans la plage de température optimale;
- Degré de mélange entre le réactif injecté et les gaz de combustion;
- Rapport molaire du réactif injecté au NO_x en entrée;
- Niveau de concentration de NO_x à l'entrée;
- Feuillet d'ammoniac.

La majeure partie de la discussion concernant la conception et les facteurs opérationnels de la SNCR est valable pour le procédé SCR, à l'exception de petites variations dues à l'utilisation d'un catalyseur et à la séparation de la chambre de réaction et de l'unité de combustion. Les facteurs de conception et opérationnels supplémentaires à prendre en compte qui sont spécifiques au processus SCR sont les suivants [16]:

- Activité de catalyseur;
- Sélectivité du catalyseur;
- Chute de pression à travers le catalyseur;
- Le brai du catalyseur;
- Désactivation du catalyseur;
- Gestion du catalyseur.

Les principales différences entre SNCR et SCR sont discutées ci-dessous.

III.3.4.1. La température

La réaction de réduction des NO_x n'est efficace que dans une plage de température donnée. L'utilisation d'un catalyseur dans le procédé SCR réduit la plage de température requise pour maximiser la réaction de réduction des NO_x. À des températures inférieures à la plage spécifiée, la cinétique de la réaction diminue et l'ammoniac passe à travers la chaudière (glissement d'ammoniac), mais l'effet sur l'oxyde nitreux est faible.

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

À des températures supérieures à la plage spécifiée, la formation de N_2O augmente et il se produit un frittage et une désactivation du catalyseur, mais il se produit très peu de glissement d'ammoniac.

Dans un système SCR, la température optimale dépend à la fois du type de catalyseur utilisé dans le processus et de la composition des gaz de combustion. Pour la majorité des catalyseurs commerciaux (oxydes métalliques), les températures de fonctionnement du procédé SCR vont de $250^{\circ}C$ à $330^{\circ}C$ ($480^{\circ}F$). La figure (III.5) est un graphique de l'efficacité d'élimination des NO_x en fonction de la température pour un catalyseur à base d'oxyde métallique typique. La figure montre que le taux d'élimination des NO_x augmente avec la température, jusqu'à un maximum compris entre 370 et $400^{\circ}C$ (700 et $750^{\circ}F$). Lorsque la température augmente au-dessus de $400^{\circ}C$ ($750^{\circ}F$), la vitesse de réaction et l'efficacité d'élimination des NO_x résultante commencent à diminuer [16].

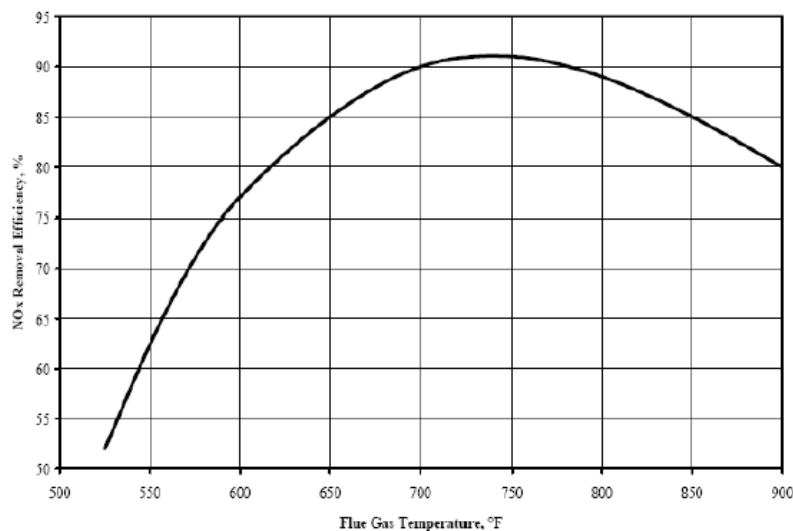


Fig. (III.5) : Élimination des NO_x en fonction de la température [16].

À mesure que la température des gaz de combustion approche de l'optimum, la vitesse de réaction augmente et un volume de catalyseur inférieur permet d'obtenir le même rendement d'élimination des NO_x . La figure (III.6) montre l'évolution du volume de catalyseur requis en fonction de la température. Il y a une diminution d'environ 40% du volume de catalyseur requis lorsque la température des gaz de combustion augmente de $320^{\circ}C$ ($600^{\circ}F$) à la plage optimale, entre 370 et $400^{\circ}C$ ($700 - 750^{\circ}F$). Cette diminution du volume de catalyseur entraîne également une réduction significative du coût en capital du système SCR. Moins de

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

catalyseur entraîne également une diminution des coûts d'exploitation et de maintenance annuels. Par exemple, la perte de charge du système serait plus faible, ce qui réduirait l'électricité supplémentaire nécessaire au fonctionnement du ventilateur ID. L'effet net sur les coûts de remplacement du catalyseur est incertain; bien que le volume de catalyseur remplacé soit plus petit, la désactivation peut survenir plus fréquemment car la quantité de matières dans le flux d'émission responsable du colmatage et de l'empoisonnement ne serait pas réduite.

Les relations entre la température des gaz de combustion, le volume du catalyseur et l'élimination des NO_x sont des fonctions compliquées de la formulation et de la configuration du catalyseur. Les propriétés physiques et chimiques de chaque catalyseur sont optimisées pour différentes conditions de fonctionnement. Pour une formulation de catalyseur donnée, le volume de catalyseur requis ou la plage de température requise peut même changer d'un fabricant du catalyseur à un autre. Par conséquent, la sélection du catalyseur est essentielle au fonctionnement et aux performances du système SCR [16].

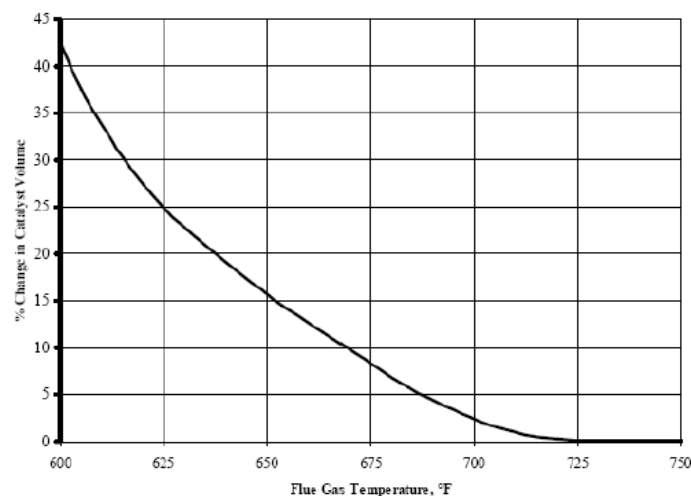


Fig. (III.6) : Changement de volume de catalyseur en fonction de la température [16].

Comme l'intervalle de température optimale du procédé SCR est inférieure à celle de la SNCR, l'injection de réactif dans une chambre de réacteur se fait en aval de l'unité de combustion, plutôt qu'à l'intérieur de celle-ci. Comme indiqué précédemment, il existe plusieurs options pour l'emplacement du réacteur SCR. La température des gaz de combustion à chacun de ces endroits est différente. La plupart des conceptions installent le réacteur en aval de l'économiseur et avant le préchauffeur d'air, où les gaz de combustion sont

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

à la température appropriée pour les catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Le réchauffage des gaz de combustion peut être nécessaire pour les réacteurs situés en aval du préchauffeur d'air. Le réchauffage augmente considérablement les coûts opérationnels de la SCR.

Le fonctionnement de la chaudière à charges réduites diminue le débit de gaz. Lorsque les débits de gaz sont réduits, la température du gaz de sortie de l'économiseur diminue car les surfaces de transfert de chaleur de la chaudière absorbent plus de chaleur des gaz de combustion. Les systèmes SCR typiques supportent des variations de température de ± 93 °C. Cependant, à basse charge, la température peut descendre en dessous de la plage optimale [16].

III.3.4.2. Temps de séjour et vitesse spatiale

Le temps de séjour est le temps où les réactifs sont dans le réacteur. Des temps de séjour plus longs entraînent généralement des taux plus élevés d'élimination des NO_x. La température affecte également le temps de résidence requis. Le temps de séjour requis diminue lorsque la température approche de la température optimale pour la réaction de réduction. Le temps de résidence est souvent exprimé par la vitesse spatiale, l'inverse du temps de résidence. La vitesse spatiale d'un réacteur est déterminée expérimentalement à partir du débit de gaz de combustion mesuré divisé par le volume superficiel du réacteur catalytique. L'efficacité d'élimination des NO_x augmente avec la diminution de la vitesse spatiale (c'est-à-dire l'augmentation du volume du catalyseur) pour un débit donné de gaz de combustion. Le temps de séjour optimal pour un système SCR est fonction du nombre de sites de catalyseur actifs disponibles pour la réaction de réduction et des débits de gaz dans ces sites actifs (débit interstitiel). La « vitesse surfacique » est un paramètre utilisé par les fournisseurs de SCR qui relie le nombre de sites et le débit interstitiel au temps de résidence. La vitesse surfacique est définie comme la vitesse spatiale divisée par la surface des pores du catalyseur (surface spécifique).

L'augmentation de la surface spécifique du catalyseur augmente l'élimination des NO_x pour un débit donné de gaz de combustion. Cela peut être accompli soit en augmentant le volume du catalyseur, ce qui augmente la taille du réacteur, soit en augmentant l'espace poreux du catalyseur, ce qui augmente généralement le coût du catalyseur [16].

III.3.4.3. Le degré de mélange

Le réactif doit être dispersé et mélangé dans le gaz de combustion pour assurer un contact suffisant entre les réactifs. Le mélange est effectué par un système d'injection qui injecte de l'ammoniac en phase gazeuse sous pression dans les gaz de combustion. Certains systèmes injectent dans l'ammoniac un fluide porteur, tel que de la vapeur ou de l'air, pour augmenter la pénétration dans les gaz de combustion. Les systèmes d'injection sont spécifiques à l'application. La modélisation numérique du flux de gaz de combustion et de réactif optimise la conception du système d'injection.

Le mélange des gaz de combustion et de l'ammoniac a lieu avant d'entrer dans le réacteur SCR. Si le mélange n'est pas adéquat, la réduction des NO_x est inefficace. Les conceptions SCR doivent intégrer une longueur de conduite adéquate entre l'injection d'ammoniac et l'entrée du réacteur pour permettre le mélange. Les modèles de mélange peuvent être améliorés comme suit:

- Installation de mélangeurs statiques en amont du réacteur;
- Augmenter l'énergie transmise aux fluides injectés;
- Augmentation du nombre d'injecteurs et / ou des zones d'injection; et
- Modifier la conception de la buse pour améliorer la distribution des réactifs, l'angle de pulvérisation et la direction.

III.3.4.4. Le facteur de ratio stœchiométrique

Le facteur de ratio stœchiométrique (les moles de réactif injectées par mole de NO_x éliminée) définit la quantité de réactif nécessaire pour atteindre la réduction de NO_x visée. Théoriquement, sur la base des équations de réaction (III.5) et (III.6), une mole de NO peut être éliminée avec une mole d'ammoniac et une mole de NO_2 peut être éliminée avec deux moles d'ammoniac. Les NO_x étant principalement composés de NO_x (environ 95%), le rapport stœchiométrique théorique pour les NO_x est proche de 1,05 mole d'ammoniac par mole de NO_x . Par conséquent, les systèmes SCR utilisent typiquement un rapport stœchiométrique de 1,05 mole d'ammoniac par mole de NO_x . Cette hypothèse d'une relation linéaire presque un à un entre la quantité de réactif et les NO_x éliminés est bonne jusqu'à une réduction d'environ 85% des NO_x . Au-dessus de 85%, l'efficacité de l'élimination commence à se stabiliser et il faut plus que la quantité théorique d'ammoniac pour éliminer davantage de NO_x en raison des

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

limitations de la vitesse de réaction. Étant donné que les coûts d'investissement et d'exploitation dépendent de la quantité de réactif consommée, le facteur de ratio stoechiométrique est un paramètre de conception important déterminé par le concepteur SCR.

III.3.4.5. La concentration des NO_x à l'entrée :

La concentration des réactifs affecte également la vitesse de réaction du processus de réduction des NO_x. En général, des concentrations plus élevées de NO_x à l'entrée entraînent des rendements d'élimination des NO_x plus élevés en raison de la cinétique de la réaction. Cependant, des concentrations de NO_x supérieures à environ 150 parties par million (ppm) n'entraînent généralement pas une augmentation des performances. Les faibles niveaux d'entrée de NO_x entraînent une diminution de l'efficacité d'élimination des NO_x car les vitesses de réaction sont plus lentes, en particulier dans la dernière couche de catalyseur. Le pourcentage d'efficacité d'élimination obtenu dépend de la concentration de NO_x à l'entrée, de sorte que le SCR qui suit d'autres contrôles de NO_x tels que le LNB ou le FGR peut atteindre un rendement inférieur à 90%. En règle générale, cependant, la RCS permet d'obtenir des rendements d'élimination supérieurs à ceux de la SNCR sur les sources à faibles niveaux de NO_x, telles que les chaudières au gaz naturel.

Pour une efficacité d'élimination des NO_x donnée, des niveaux plus élevés de NO_x à l'entrée du SCR nécessitent un volume de catalyseur plus important. Par exemple, pour obtenir 90% de NO_x, il faut 10% de plus de catalyseur à un niveau de NO_x à l'entrée de 1,7 lb / MMBtu par rapport à un niveau de NO_x à l'entrée de 0,8 lb / MMBtu [16].

III.3.4.6. Le glissement de l'ammoniac

Le glissement ammoniacal fait référence au surplus de réactif traversant le réacteur. L'ammoniac dans les gaz de combustion pose un certain nombre de problèmes, qui ont été examinés dans le titre précédent, SNCR, notamment les effets sur la santé, la visibilité de l'effluent de la cheminée, la stabilité des cendres volantes et la formation de sulfates d'ammonium. Limites du glissement d'ammoniac acceptable, imposées par des limites réglementaires ou exigences de conception, imposent des contraintes à la performance de la SCR.

Les fuites d'ammoniac ne restent pas constantes lorsque le système SCR fonctionne, mais augmentent à mesure que l'activité du catalyseur diminue. Des systèmes SCR correctement

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

conçus, qui fonctionnent à proximité de la stœchiométrie théorique et apportent d'un volume de catalyseur adéquat, maintien d'un faible glissement d'ammoniac à des niveaux inférieurs à environ 2ppm. Alors que les niveaux de glissement d'ammoniac dans les permis d'exploitation sont généralement entre 2 et 10 ppm, dans la pratique, on obtient des niveaux de glissement plus bas et les niveaux de glissement ne s'approchent des niveaux autorisés que lorsque le catalyseur approche de la fin de sa durée de vie [16].

III.3.4.7. L'activité du catalyseur

L'activité du catalyseur est une mesure dans laquelle le catalyseur accélère la réduction des NO_x taux de réaction. Une activité de catalyseur plus élevée se traduit par une vitesse de réaction plus rapide et une plus grande élimination des NO_x. L'activité du catalyseur est fonction de nombreuses variables, notamment la composition et la structure du catalyseur, taux de diffusion, taux de transfert de masse, température et composition du gaz. Lorsque l'activité du catalyseur diminue, le taux de réaction de réduction des NO_x diminue également. Il en résulte une réduction des NO_x l'élimination et les niveaux plus élevés de glissement d'ammoniac.

L'équation suivante décrit la désactivation de l'activité du catalyseur, K , avec le temps, t :

$$K = K_0 e^{(-t/\tau)} \quad (\text{III.9})$$

où K_0 représente l'activité de catalyseur d'origine et τ la constante de durée de vie du catalyseur.

La figure (III.7) montre une courbe typique de désactivation du catalyseur basée sur l'équation (III.9). Lorsque l'activité du catalyseur diminue, l'efficacité de l'élimination des NO_x est généralement maintenue constante en injectant plus de l'ammoniac, augmentant ainsi le glissement d'ammoniac. Lorsque le rejet d'ammoniac atteint le niveau maximum ou le niveau autorisé, le catalyseur ou une couche de catalyseur doit être nettoyé, régénéré, ou un nouveau catalyseur doit être installé.

III.3.4.8. Sélectivité de la réaction du catalyseur

Le SCR favorise la réaction de réduction des NO_x par rapport aux réactions concurrentes si les réactifs sont à la température appropriée et en présence d'oxygène. Cependant, des réactions

concurrentes se produisent toujours et le catalyseur accélère également ces réactions. Chaque catalyseur a des propriétés de sélectivité de réaction chimique différentes. En général, les catalyseurs favorisent la formation de deux composés indésirables tel que : l'oxyde nitreux (N_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2).

Le N_2O est à la fois un destructeur d'ozone et un gaz à effet de serre. Le potentiel de réchauffement planétaire (PRP) du N_2O est 298 fois supérieur à celui de dioxyde de carbone (CO_2).

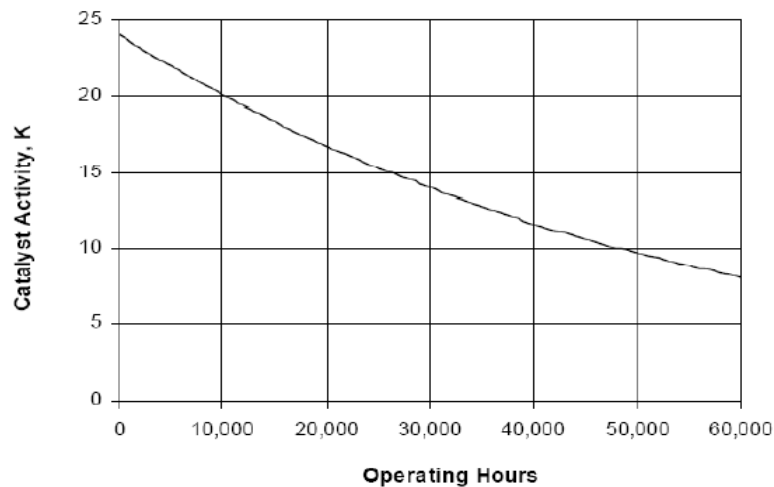


Fig. (III.7) : Désactivation typique du catalyseur selon l'équation (III.9) avec $K_0 = 24,12$; $\tau = 55\,000$ [16].

III.3.4.9. La perte de pression

La pression des gaz de combustion diminue lorsque les gaz de combustion traversent le catalyseur. La diminution de pression est fonction de la longueur du catalyseur et de la configuration du catalyseur. Le dépôt de cendres volantes et d'autres particules sur le catalyseur augmente avec le temps cette baisse de pression à travers le catalyseur. La pression des gaz de combustion peut être augmentée en installant de nouveaux ventilateurs de tirage ou en améliorant les ventilateurs existants. Afin de minimiser les pertes de pression dans le catalyseur, les gaines du réacteur SCR peuvent être agrandies et des redresseurs de flux et des aubes tournantes peuvent être installés. La perte de pression est plus préoccupante dans les applications de turbines, qui reposent sur le flux d'air plutôt que sur le transfert de chaleur pour générer de l'énergie.

III.3.4.10. Le brai catalytique

Le brai catalytique est un terme utilisé avec les catalyseurs en nid d'abeille et en plaques métalliques et il affecte la vitesse des gaz de combustion dans les espaces interstitiels. Comme le montre la figure (III.8), le pas (représenté par p) est la largeur de la cellule de catalyseur plus l'épaisseur de la paroi de la cellule, a . Pour un débit donné, un pas plus large aura pour résultat des vitesses de gaz interstitielles plus faibles. Un pas de catalyseur approprié est important pour garantir que les cendres ne se déposeront pas et ne passeront pas sur les cellules et les pores du catalyseur. Le bouchage du catalyseur réduit la surface efficace en diminuant le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction de réduction des NO_x .

Pour les applications à forte teneur en poussière, telles que les fours à ciment et les chaudières à charbon, il convient d'utiliser des catalyseurs avec des ouvertures plus larges ou un brai plus grand afin de réduire le risque de colmatage du catalyseur. Cependant, le pas plus large réduit la surface par unité de volume et peut nécessiter un volume de catalyseur supplémentaire pour respecter les limites d'émissions de NO_x et d'ammoniac.

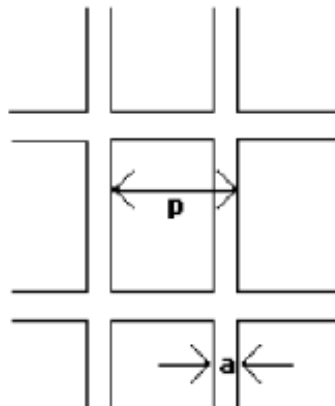


Fig. (III.8) : Pas pour une configuration de catalyseur en nid d'abeille [16].

III.3.4.11. La désactivation du catalyseur

Les catalyseurs perdent leur activité avec le temps à cause de différentes raisons. Les principaux mécanismes de désactivation du catalyseur et de perte de surface sont discutés ci-dessous :

Empoisonnement : Certains composants du carburant libérés lors de la combustion agissent comme des poisons catalytiques. Les poisons catalytiques comprennent l'oxyde de calcium,

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

l'oxyde de magnésium, le potassium, le sodium, l'arsenic, le chlore, le fluor et le plomb. Ces constituants désactivent le catalyseur en diffusant dans des sites de pores actifs et en les occupant. L'empoisonnement du catalyseur représente la principale cause de désactivation du catalyseur. Les composés alcalins hydrosolubles sont connus pour réagir avec des sites catalytiques actifs les rendant inertes. La forme des métaux alcalins est importante car les métaux alcalins solubles dans l'eau se sont révélés plus nuisibles à l'activité du catalyseur.

Frittage thermique : Les températures élevées des gaz de combustion dans le réacteur SCR provoquent le frittage, une perte permanente d'activité du catalyseur due à une modification de la structure des pores du catalyseur. Le frittage thermique peut se produire à des températures aussi basses que 230 °C (450 °F). La quantité de frittage thermique dépend de la composition et de la structure du catalyseur. Les nouveaux matériaux catalytiques sont moins sensibles au frittage thermique, ce qui augmente leur durée de vie.

Colmatage et encrassement : Les sels d'ammoniac et de soufre, les cendres volantes et d'autres particules dans les gaz de combustion provoquent un colmatage, un colmatage ou un encrassement du catalyseur. Les particules se déposent à la surface et dans les sites de pores actifs du catalyseur. Il en résulte une diminution du nombre de sites disponibles pour la réduction des NO_x et une augmentation de la perte de pression des gaz de combustion à travers le catalyseur.

Erosion : L'impact des particules et les vitesses élevées des gaz interstitiels érodent le catalyseur. Les catalyseurs avec des bords d'attaque durcis ou une résistance structurelle accrue sont moins sensibles à l'érosion. Cependant, l'augmentation de la résistance du catalyseur par le durcissement réduit le nombre de sites de pores actifs.

Vieillessement : Le vieillissement du catalyseur est une modification des propriétés physiques et chimiques des pores du catalyseur qui se produit avec le temps.

III.3.4.12. La gestion du catalyseur

La désactivation du catalyseur fait partie intégrante du processus de SCR. Au fur et à mesure que l'activité du catalyseur diminue avec le temps, la vitesse de réaction de réduction des NO_x diminue et le glissement de l'ammoniac augmente. Lorsque le niveau de glissement en ammoniac atteint la limite de conception, le catalyseur doit être remplacé par du catalyseur régénéré ou un nouveau catalyseur doit être ajouté. La durée de vie du catalyseur est le temps

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

pendant lequel l'activité du catalyseur pour un volume de catalyseur donné (volume de couche) maintient le glissement d'ammoniac en dessous de la limite de conception. Actuellement, la durée de vie garantie d'une couche de catalyseur dans les applications industrielles est généralement de trois ans, et la durée de vie réelle de la couche de catalyseur dans ces applications est souvent comprise entre 5 et 7 ans.

Un plan de gestion du catalyseur (CMP), décrit dans un graphique « en dents de scie » illustré à la figure (III.9), prévoit le remplacement périodique du catalyseur pour maintenir les limites de glissement d'ammoniac (ce MPC a une valeur de conception de glissement d'ammoniac maximale de 2 ppm). Dans le passé, les descriptions du PGC étaient principalement axées sur les calendriers de remplacement des catalyseurs; Cependant, aujourd'hui, un PGC est une stratégie complète de gestion des catalyseurs qui intègre à la fois la gestion des équipements SCR et la gestion des catalyseurs, ainsi que l'attention portée à l'évolution des exigences réglementaires. Cette approche plus globale est nécessaire avec le passage à une exploitation des SCR tout au long de l'année pour les installations fonctionnant en permanence. Tandis que le fonctionnement du SCR pour se conformer aux exigences du NO_x n'appelait généralement que le fonctionnement de la saison de l'ozone, un fonctionnement continu est nécessaire toute l'année pour se conformer aux réglementations les plus récentes, afin de générer des crédits de NO_x ou de se conformer aux accords de règlement avec l'US EPA.

Une mauvaise distribution de $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ diminue la réduction des NO_x et augmente le glissement de NH_3 . Des mesures in situ de l'activité du catalyseur ont été développées. Des analyseurs de NO installés avant et après la couche de catalyseur et un petit contrôleur d'ammoniac supplémentaire permettent d'augmenter le rapport $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ et de mesurer des échantillons de NO_x à l'entrée et à la sortie, contenus dans une zone réduite. Les mesures d'activité du catalyseur in situ peuvent être importantes pour le fonctionnement des unités SCR toute l'année.

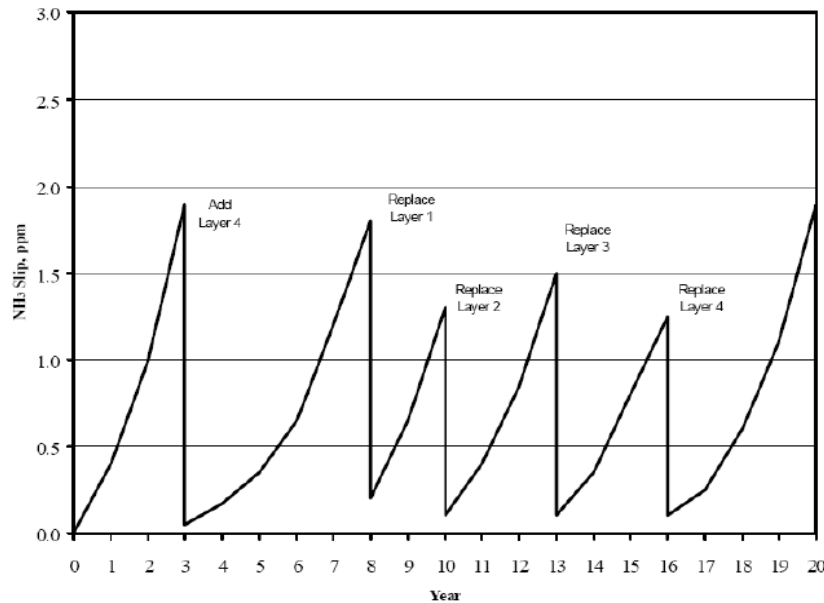


Fig. (III.9) : Plan de gestion de catalyseur typique [16].

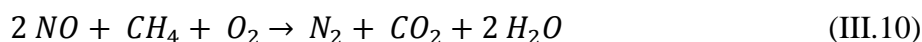
III.4. La réduction par ré-combustion

III.4.1. Le principe de la méthode

Le procédé de la ré-combustion fait réagir du combustible, le gaz naturel, avec le NO contenu dans les fumées à traiter. Cette réaction est réalisée en injectant, à haute température et en aval du foyer primaire, une quantité appropriée de gaz naturel c.-à-d. : le réactif qui crée une zone en défaut d'air, appelé zone ré-combustion

Le gaz naturel, sous l'effet de la température et de l'atmosphère réductrice de la zone de ré-combustion, se décompose en radicaux CH_i . Ces derniers transforment les molécules de NO en azote moléculaire N_2 , en composés azotés intermédiaires ainsi qu'en CO. Ces derniers sont éliminés par injection d'air de post combustion, cette étape permet d'établir une composition des fumées, en sortie de foyer, compatible avec les dispositifs situés en aval (échangeurs, régénérateurs filtres, ...) et conforme aux réglementations en vigueur sur les rejets.

La réaction avec le Méthane s'écrit :



Le principe de la ré-combustion par le gaz naturel est représenté schématiquement par la figure (III.10) :

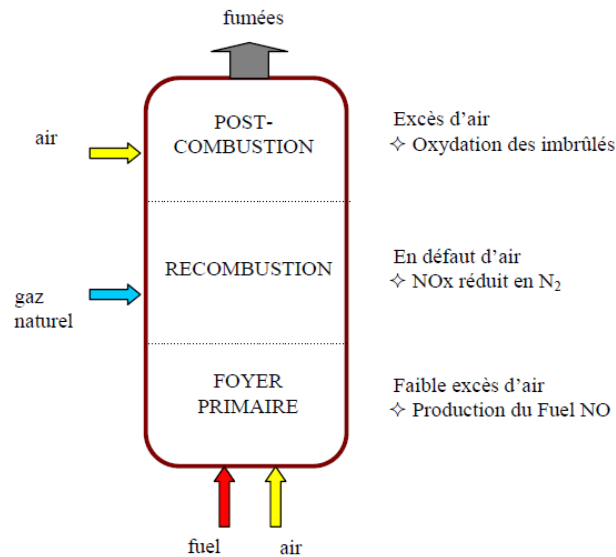


Fig. (III.10) : principe de la ré-combustion par le gaz naturel.

Dans ce type de procédé, on peut distinguer trois zones :

- Une première zone, correspondant au foyer primaire, où 85% à 90% de combustible est brûlé avec un léger excès d'air.
- Une seconde zone, appelée la zone de ré-combustion où du gaz naturel est injecté de façon à créer un milieu réducteur et permettre la réduction de NO en N₂. Mais des espèces indésirables peuvent apparaître, tel que NH₃ et l'HCN, dans cette zone.
- Et une troisième zone, dite zone de postcombustion, où de l'air est introduit pour oxyder les imbrûlés issus des deux premières zones et ainsi limiter les rejets polluants.

III.4.2. Caractéristiques de la méthode

Le rendement de la réaction dépend essentiellement de la température, le temps de séjour. en zone de ré-combustion, du taux d'aération dans les zones primaires et de ré-combustion, ainsi que du taux de mélange entre les fumées et le réactif injecté.

Le domaine de température nécessaire à un fonctionnement optimal est compris entre 1100K et 1300K. la plupart des combustibles peuvent être utilisés comme combustible de ré-combustion. Globalement l'utilisation du gaz naturel offre le meilleur compromis entre l'efficacité et la facilité de mise en œuvre. Le gaz naturel est plus facile à mettre en œuvre et plus aisé à mélanger avec les fumées et il ne produit pas de pollution secondaire.

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

La ré-combustion constitue un moyen très intéressant car elle peut atteindre un rendement de réduction de 70% pour un coût d'investissement réduit. De plus, c'est une approche qui peut être optimisée en couplant avec d'autres techniques primaires comme secondaires. Ses principales limites sont liées à une possible consommation excessive du combustible due à une teneur en O_2 importante dans les fumées.

Dans le cas d'utilisation des fiouls lourds comme agent de ré-combustion il y aura un risque d'encrassement et des imbrulés [9].

III.5. La ré-combustion avancée

La technologie de ré-combustion avancée sont les évolutions techniques les plus récentes pour la dénitrification des fumées. Elle consiste à combiner la ré-combustion classique avec une réduction sélective non catalytique, le couplage de ces deux étapes permet d'obtenir un taux de réduction extrêmement intéressant compris entre 70% et 90%. Le principe de fonctionnement de la ré-combustion avancée est représenté dans la figure (III.11) :

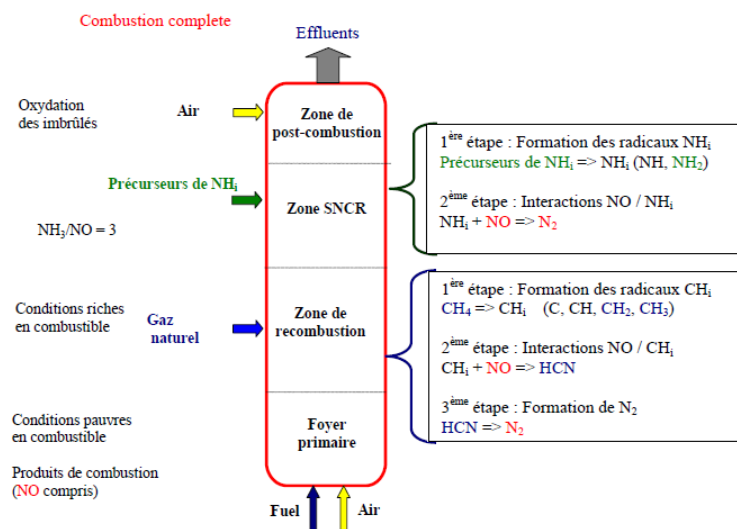


Fig. (III.11) : schéma de procédé de la ré-combustion avancée.

La première zone est le foyer principal (primaire) de combustion contient 80% du combustible avec un léger excès d'air. 20% de fuel secondaire du combustible total est injecté dans la zone de ré-combustion, ce qui permet de réduire une partie des NO_x en N_2 en établissant des conditions réductrices.

Chapitre III : Les méthodes de réduction des oxydes d'azote

Au-dessous de la zone de ré-combustion se trouve le tronçon SNCR dans lequel un composé azoté est injecté (l'urée ou l' NH_3) et à partir de cette partie, la réduction des NO_x va être complétée.

L'injection de l'air est nécessaire pour la restauration des conditions de stœchiométrie et pour l'oxydation des imbrulés avant d'évacuer les fumées, l'injection de l'air se fait dans la quatrième zone dite la zone de postcombustion.

La technique de ré-combustion avancée des oxydes d'azote constitue un moyen performant de réduction des NO_x et économiquement accessible, son rendement est fortement lié aux paramètres de fonctionnement du brûleur. La température et la richesse des zones de ré-combustion et de SNCR jouent un rôle très important de ce mode de réduction. D'autres facteurs tels que la concentration initiale des NO_x , la nature de l'hydrocarbure utilisé, auront également un impact sur le taux de réduction global [9].

III.6. Conclusion

La compréhension des différents mécanismes mises en jeux dans la formation des oxydes d'azote est nécessaire pour élaborer une stratégie de contrôle des NO_x . Ces différentes méthodes industrielles de réduction des NO_x ont leurs avantages et leurs inconvénients. Souvent la configuration de l'installation fait que telle ou telle technique est appliquée.

Même si ces procédés de réduction fonctionnent relativement bien, les phénomènes mis en jeux ne sont pas encore parfaitement compris, notamment l'influence de certains paramètres.

La recherche dans le domaine des techniques de réduction des oxydes d'azote reste encore un sujet de nombreuses études

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1. Introduction

Les besoins en systèmes performants de détection de gaz ne cessent de croître depuis plusieurs années dans divers domaines. La surveillance de l'environnement, les industries des pharmaceutiques et produits chimiques, l'industrie automobile sont des secteurs nécessitent également la détection et l'analyse de nombreux gaz.

La mesure constitue la méthode la plus directe pour déterminer les concentrations de polluants de l'espèce inconnu. On la pratique à des fins diverses, en variant les techniques et les types d'instruments [17].

Ce dernier chapitre est consacré à la description de notre montage, des analyses que nous avons effectuées et des suivis des résultats obtenus par dosage en retour.

IV.2. La méthode d'analyse manuelle : Dosage en retour

IV.2.1. Echantillonnage

La condition première avant toute tentative de mesure est d'obtenir un échantillon représentatif, bien que le prélèvement ait lieu à un endroit précis et pendant une durée limitée. Il faut également assurer la stabilité de l'échantillon et ne pas altérer les caractéristiques physico-chimiques de celui-ci.

La méthode utilisée est une méthode indirecte, mais la plus simple : un conteneur recueille le gaz et qui est ensuite envoyé vers le laboratoire pour en prendre un volume connu et l'analyser.

La première étape est de collecter l'échantillon gazeux des NO_x , dans un ballon, bien lavé, on introduit 25ml d'eau oxygénée, puis en présence de 10 gouttes d'indicateur coloré on rajoute 25ml de solution de la soude à 0.1 N (NaOH , sert à neutraliser l'eau oxygénée).

Chapitre IV : La partie expérimentale



Fig. (IV.1) : Ballon pour la collection de l'échantillon.

On crée le vide dans le ballon à l'aide d'une pompe à vide munie d'un manomètre jusqu'à avoir une pression de 650 mmHg (il faut faire un essai pour la détection des fuites éventuelles).



Fig. (IV.2) : pompe à vide et le flacon laveur.

Après avoir créé le vide, on rattache le ballon à la prise d'échantillon et le laisse ouvert jusqu'à que le gaz cesse de former des bulles dans le ballon.

Dès que la prise d'échantillon est terminée on ferme le robinet du ballon et de la prise d'échantillon et on laisse le ballon quelques minutes pour que le gaz se dissout dedans pendant 2h de temps avec une agitation de temps en temps.

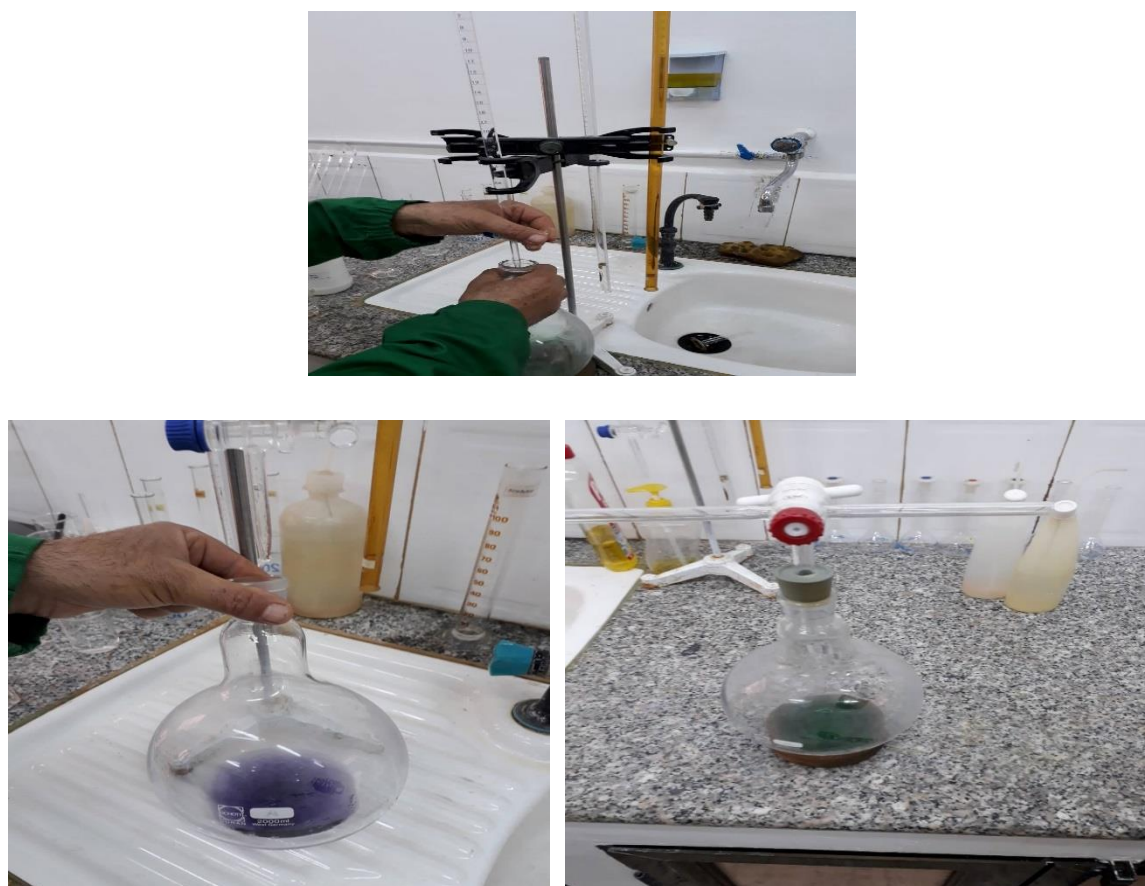


Fig. (IV.3) : la neutralisation de l'eau oxygénée et le tirage par le HCl.

IV.2.2. Le dosage en retour

IV.2.2.1. Le principe de la méthode de dosage en retour :

Lorsqu'il n'existe pas de possibilité de dosage par étalonnage, c'est-à-dire de méthode non destructive, la seconde méthode de dosage, c'est-à-dire de détermination de la concentration d'une solution, est le titrage. Lors d'un titrage, une ou plusieurs réactions chimiques sont mises en jeu selon qu'il soit direct (une réaction) ou indirect (deux réactions).

Nous allons détailler ces deux méthodes ainsi que les calculs permettant de déterminer la concentration de la solution X [18].

Dans cette méthode on met en jeux deux réactions chimiques pour pouvoir déterminer la concentration des NO_x dans l'échantillon :

- La première étape consiste à traiter l'échantillon gazeuse avec une solution basique en excès (NaOH)

Chapitre IV : La partie expérimentale

- La deuxième étape est le titrage de la soude avec une solution HCl en présence d'un indicateur coloré.

III.2.2.2. L'intérêt du dosage en retour

Quels sont les avantages du titrage ?

- Technique classique et bien connue
- Rapide
- Technique très fiable et précise
- Haut degré d'automatisation possible
- Bon rapport prix/performances comparé à d'autres techniques plus sophistiquées
- Peut être utilisé par des opérateurs peu qualifiés et formés
- Ne nécessite pas des connaissances chimiques extrêmement spécialisées [19]

IV.3. Le contrôle des rejets atmosphériques

IV.3.1. Les modes de contrôle

Les sorties engendrant des émissions atmosphériques et des rejets liquides au niveau de FERTIAL sont identifiées suivant les exigences du système de management de l'environnement ISO 14001 (procédures et instructions), en respectant la réglementation en vigueur.

Les modes de contrôles appliqués au niveau des usines pour les rejets et les émissions sont :

III.3.1.1. L'autocontrôle (fréquentiel)

Les analyses des émissions atmosphériques sur tous les axes sont prises en charge par le laboratoire. Elles sont réalisées suite à un échantillonnage manuel effectué par les laborantins.

III.3.1.2. Le contrôle en continu

L'analyse en continu est la méthode utilisée pour plus de fiabilité des résultats.

Généralement, pour mesurer les composants du gaz, un échantillonnage représentatif est extrait de la cheminée et est dirigé vers une armoire d'analyse via une sonde de prélèvement avec filtre chauffé et une ligne de prélèvement.

Chapitre IV : La partie expérimentale

Tous les équipements seront installés dans une armoire qui doit être placée à proximité du point de mesure. [20].

Au niveau de l'unité de la fabrication de l'acide nitrique, l'analyseur automatique est en panne donc toutes les analyses des rejets atmosphériques de l'unité sont faites manuellement.

Les valeurs limites sont introduites dans le tableau ci-dessous :

Tab. (IV.1) : Valeurs limites et fréquence d'autocontrôle des rejets atmosphériques-unité acide nitrique [20].

| Unité | Désignation | Polluants | Valeurs limites (mg/Nm ³) | Fréquence autocontrôle |
|----------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Acide nitrique | Cheminée d'évacuation ligne 1000 et ligne 2000 | Oxydes d'azote NO _x | 500 | 04 fois /mois |
| | | Ammoniac NH ₃ | 50 | |
| | | Protoxyde d'azote N ₂ O | Non réglementée | |

IV.4. La méthode d'absorption et colorimétrie :

IV.4.1. Principe de la méthode

Le protocole analytique de cette méthode consiste en une minéralisation totale de la matière solide sèche, par un mélange d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique dans des bombes fermées en téflon, puis en une analyse de minéralisation par absorption atomique avec ou sans flamme [21].

Dans ce type de méthode on utilise des tubes appelés tubes dräger.

Au niveau du laboratoire de l'entreprise FERTIAL, parfois ils utilisent les tubes dräger pour mesurer la quantité de NO_x. Mais cette appareil n'est pas valable pour des grandes quantités de NO_x (utilisés seulement dans les cas où la concentration est inférieure ou égale à 60ppm), car ils sont utilisés presque dans les analyses d'après réduction.



Fig. (IV.4) : l'appareil de dräger

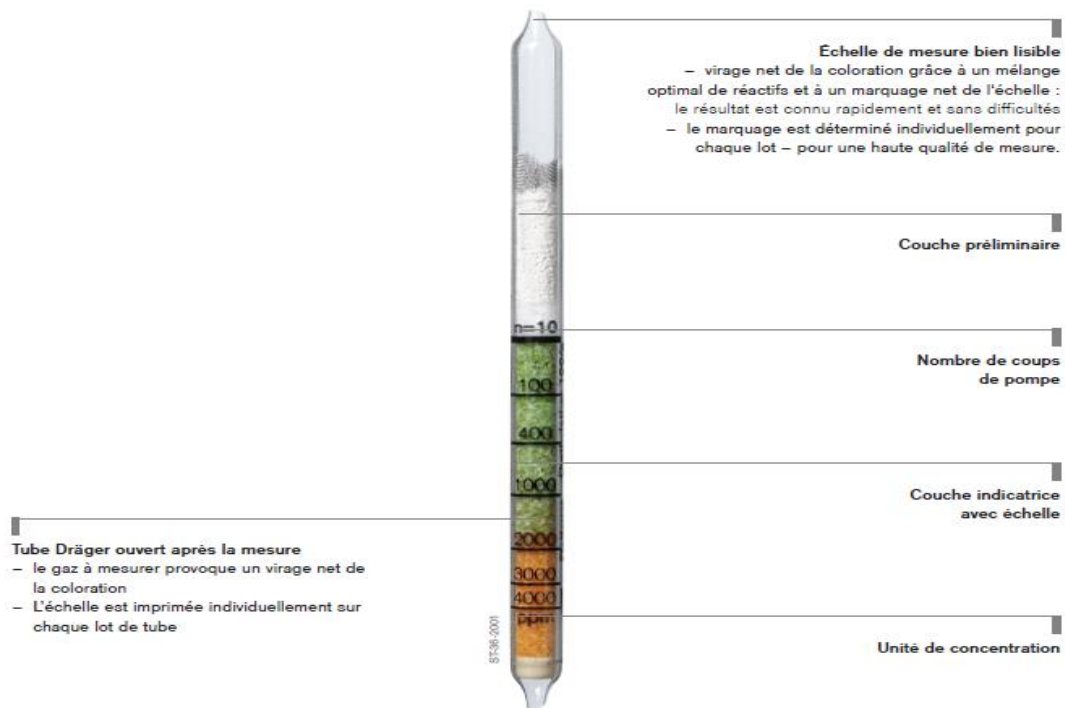


Fig. (IV.5) : le tube dräger.

IV.5. Les concentrations des oxydes d'azote

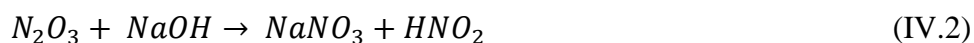
IV.5.1. Le facteur de correction du volume et la concentration des oxyde d'azote

Dans cette partie on va calculer les concentrations des oxydes d'azote ainsi que le facteur de correction de volume du ballon (qui a un volume de 2L).

Les réaction mises en jeux lors du dosage en retour sont les suivantes :



Chapitre IV : La partie expérimentale



Pour le calcul nous avons pris l'exemple porté sur le tableau (IV.2) :

Tab. (IV.2) : Les paramètres utilisés pour le calcul.

| Paramètres | Appellation | Valeurs | Unité |
|--|----------------|---------|-------|
| La température | T1 | 21 | °C |
| La pression | P | 760 | mmHg |
| La normalité | HCl | 0.1 | N |
| | NaOH | 0.1 | N |
| Le volume de HCl chuté pour l'essai à blanc | V ₁ | 20 | ml |
| Volume de HCl chuté pour l'échantillon | V ₂ | 18.2 | ml |
| Facteur de correction du volume de l'échantillon | F | 0.90578 | / |
| Volume de ballon avant correction | V _K | 2000 | ml |
| Volume de ballon après correction | V _B | 1811.6 | ml |

D'abord nous allons calculer le facteur de correction du volume de ballon F :

D'après la première loi des gaz parfait on va tirer l'expression que nous allons utiliser pour ce calcul :

$$\frac{P_0 * V_K}{T_0} = \frac{P_1 * V_B}{T_1} \quad (IV.4)$$

$$V_B = V_K * \left[\frac{P_0 * T_1}{P_1 * T_0} \right]$$

$$V_B = V_K * F$$

$$F = \left[\frac{P_0 * T_1}{P_1 * T_0} \right]$$

Avec :

$$T_0 = 273 ;$$

Chapitre IV : La partie expérimentale

$$T_1 = 273 + t ;$$

$$P_0 = P_{\text{atm}} = 760 \text{ mmHg};$$

$$P_1 = P_{\text{atm}} - P_{\text{ve}};$$

Où P_{ve} est la pression de vapeur d'eau (voir le tableau des pressions de vapeur en fonction des températures, dans l'annexe 01) :

$$F = \frac{(P_{\text{atm}} - P_{\text{ve}}) * 273}{760 * (273 + t)}$$

$$P_{\text{ve}} = 18.65 \text{ à } 21^\circ\text{C}$$

$$F = \frac{(P_{\text{atm}} - P_{\text{ve}}) * 273}{760 * (273 + t)}$$

$$F = \frac{(760 - 18.65) * 273}{760 * (273 + 21)}$$

$$\mathbf{F = 0.90578}$$

Le facteur de correction peut être calculé à partir de la relation précédemment appliquée ou bien on peut extraire sa valeur à du tableau dans l'annexe (02).

Après avoir calculer le facteur de correction de volume de l'échantillon, nous allons calculer la quantité des oxydes azote émis :

$$\text{NO}_X = \frac{\{(V*N)_{\text{NaOH}} - (V*N)_{\text{HCl}}\} * 22.4}{(V_k * F) + 1.5 * \{(V*N)_{\text{NaOH}} - (V*N)_{\text{HCl}}\} * 22.4} * 10^6 \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{NO}_X = \frac{\{V_1 - V_2\} * N * 22.4}{V_k + 1.5 * \{V_1 - V_2\} * N * 22.4} * 10^6$$

$$\text{NO}_X = \frac{\{20 - 18.2\} * 0.1 * 22.4}{1811.5 + 1.5 * \{20 - 18.2\} * 0.1 * 22.4} * 10^6$$

$$\text{NO}_X = 2218.25 \text{ ppm}$$

Cette valeur est la concentration des oxyde d'azote dans l'étape avant réduction.

Chapitre IV : La partie expérimentale

En ce qui concerne l'étape après réduction on utilise soit la même méthode soit on applique la méthode d'absorption et colorimétrie.

IV.5.2. L'évolution des émissions des Oxydes d'azote NO_x

Pendant la période de stage que nous avons effectué au niveau de l'entreprise FERTIAL, nous avons pu avoir accès aux valeurs des analyses précédentes pour qu'on puisse voir l'évolution des émissions des NO_x pendant la période de 03 ans (de 2017 jusqu'à 2019) et par la suite donner des interprétations à ces derniers.

Pendant ces trois années nous avons remarqué que les valeurs des émissions des NO_x ne sont pas stables, ces variations sont dues à l'instabilité des débits des matières premières de la production de l'acide nitrique tel que la quantité de l'ammoniac injectée dans le réacteur de conversion.

Le suivi de l'évolution des émissions des NO_x de l'unité de la fabrication de l'acide nitrique nous a permis de faire une comparaison.

Tab. (IV.3) : Tableau représentant des chiffres-clés concernant les moyennes des émissions des NO_x au cours de la période (2017-2019).

| Emissions des NO _x | | | |
|-------------------------------|------|------|------|
| Années | 2017 | 2018 | 2019 |
| Max NO _x (ppm). | 50 | 98.6 | 212 |
| Min NO _x (ppm) | 15 | 22 | 75 |

Le protoxyde d'azote étant un polluant atmosphérique cause un problème majeur pour l'environnement ce qui nécessite un inventaire pour son contrôle.

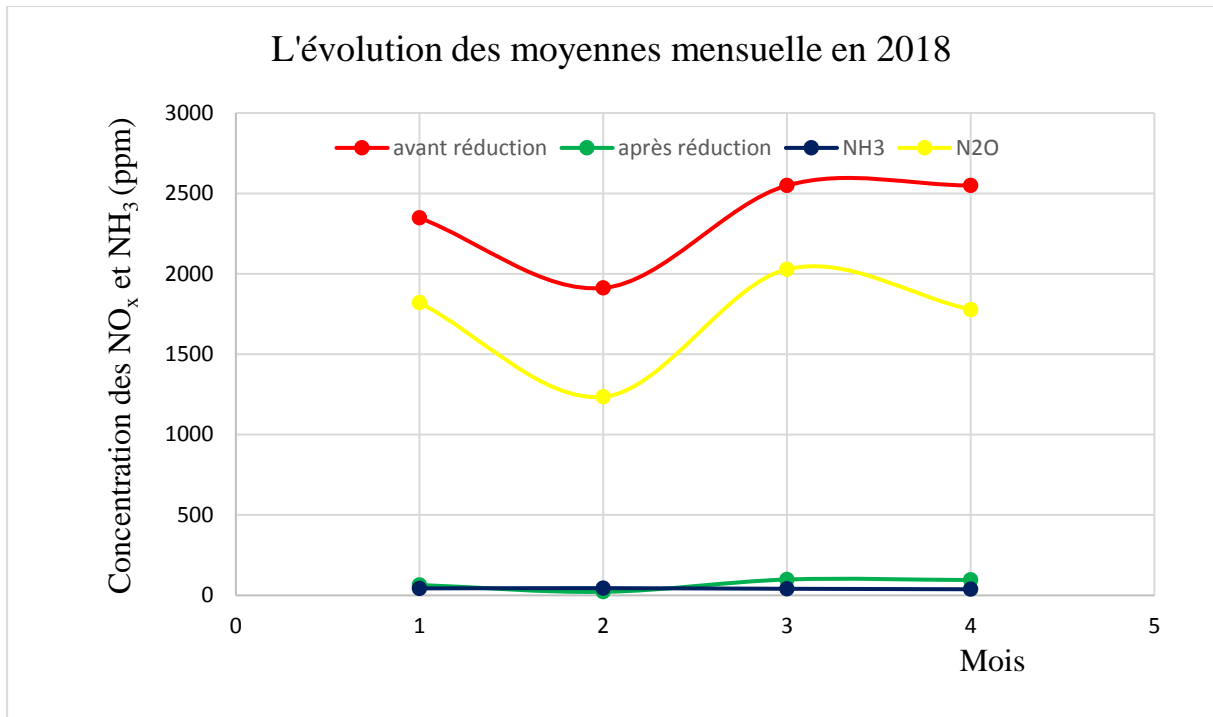


Fig. (IV.6) : l'évolution des concentrations des NO_x et NH₃ en 2018.

Remarque :

Sur l'axe des abscisses, les chiffres réfèrent aux mois pendant lesquels l'analyse a été fait c.-à-d. les chiffre 1 indique le mois de Janvier, le chiffre 2 indique le mois de Février, le chiffre 3 indique le mois de Mars et le chiffre 4 indique le mois de Mai.

Pendant l'année 2018, les concentrations des NO_x avant et après la réduction (les quantités émis dans l'atmosphère) étaient oscillantes entre des valeurs hautes et des valeurs basses.

Nous avons remarqué que, bien que, la quantité des NO_x après réduction est dans la norme c.-à-d. : inférieure à 150 ppm, l'émission de ces gaz est toujours accompagnée par une émission d'un gaz secondaire qui est le protoxyde d'azote (N₂O), qui varie en fonction de la quantité de NH₃ injectée dans le réacteur de réduction, cela veut dire que ces deux paramètres sont proportionnels.

IV.9. Conclusion :

Ce dernier chapitre a été consacré pour le suivi et le calcul des concentrations des NO_x. D'après ce que nous avons vu et obtenu dans cette partie de notre travail, l'objectif de ces mesures et suivi des quantités des NO_x émis dans l'atmosphère est de bien quantifier la

Chapitre IV : La partie expérimentale

qualité de l'air et de déterminer la nécessité de la mise en œuvre d'installation pour maîtriser les rejets atmosphériques tout en respectant les normes.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

On a travaillé dans notre mémoire sur le thème de la réduction des oxydes d'azote (les NO_x) dans les gaz de queues issus de la fabrication de l'acide nitrique.

On a premièrement vu le procédé de fabrication de l'acide nitrique dans l'entreprise FERTIAL avec ces cinq étapes : Filtration et compression de l'air, évaporation de l'ammoniaque et le mélange avec l'air, la conversion de l'ammoniac, l'oxydation, l'absorption et le blanchiment, puis la réduction des gaz de queue.

La fabrication de l'acide nitrique est accompagnée par le rejet des gaz NO_x qui sont toxiques et qui nuisibles pour la santé et l'environnement. Il existe plusieurs méthodes pour réduire leurs émissions, celle qui est utilisée par FERTIAL est la méthode de réduction catalytique sélective par l'ammoniac (NH_3).

Pour garantir une meilleure qualité d'air, et pour respecter les normes de taux des émissions de ces polluants, il faut faire des analyses hebdomadaires des rejets atmosphériques, pour vérifier si les résultats sont conformes aux normes. D'après les valeurs des résultats obtenus après analyses, nous avons remarqué que les concentrations des NO_x sont après réduction dans l'intervalle de normes, mais elles présentent quand même des oscillations importantes.

Le problème que nous avons vu dans la méthode qu'ils utilisent pour réduire les NO_x , est qu'elle demande un ajout d'ammoniac, alors que celui-ci provoque par la suite une formation d'une autre polluant qui est encore plus toxique et persistant, qui est le protoxyde d'azote (N_2O).

On propose comme préventions pour améliorer la qualité de la réduction les émissions de NO_x sans la contrainte des émissions des polluants N_2O):

- L'optimisation de l'étape d'absorption : Optimiser l'étape d'absorption conduit à une formation efficace d'acide nitrique et minimise les émissions de NO et de NO_2 dans l'air
- L'utilisation des catalyseurs à deux étapes (utiliser un ou deux tamis de platine) : cette utilisation réduit la quantité du catalyseur (le platine)

Conclusion générale

- Installation d'un épurateur : Des émissions excessives au démarrage peuvent être minimisées par l'utilisation d'épurateur d'agent corrosif, de carbonate de sodium ou d'ammoniaque alcalin.
- Installation d'une tour avec un matériau sec adsorbant : La réduction de NO_x au démarrage peut être réalisée en utilisant un absorbant sec, par ex. du gel de silice ou des tamis moléculaires
- Installation des adsorbants pour éliminer les N_2O , ou des réacteurs de type SCR ou SNCR avec des catalyseurs différents que ceux utilisés pour la réduction des NO_x ,

Pour les deux dernières préventions, les NO_x pourront être réduits jusqu'au 70% au démarrage de l'unité.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Farid RAHAL. (2015). *Modélisation et simulation de la pollution atmosphérique. Le cas de la région d'Alger*. Thèse de Doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. Oran.
- [2] <https://www.dedietrich.com/fr/solutions-et-produits/traitement-des-acides-mineraux/traitement-dacide-nitrique>
- [3] David M. SICSIC. (2011). *Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré*. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie. Suborne.
- [4] <http://ayrad.dz/fertial/societe/qui-sommes-nous/>
- [5] Jean ROUXEL, « Nitrique acide », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 30 avril 2019 sur : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/acide-nitrique>.
- [6] Kirk-OTHMER. (1991-1998). *Encyclopedia of chemical technology*. Fourth Ed. New York: John Wiley & Sons. [RT-423004]
- [7] *Plan de qualité acide nitrique*. (2011)
- [8] Thi Huyen Trang NGUYEN.(2018). *Émissions polluantes des NO_x : mécanisme de formation et de réduction*. Université du Littoral Côte d'Opale. France.
- [9] Katarzyna MARSCALLEK-WATROBA. (2006). *Analyse des flammes pré-mélangées méthane/ monoxyde d'azote/air : expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote*. Thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille. Lille.
- [10] Fabien DHAINAUT. (2006). *Réduction des oxydes d'azote par l'hydrogène sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés*. Thèse de doctorat. L'Université des sciences et Technologies de Lille. Lille.
- [11] *Oxydes d'azote: définition, sources d'émission et impacts*. ATE Association transports et environnement. Aarbergergasse 61, case postale, 3001 Berne. Consulté le 07/04/2019 sur : https://www.indicateurair.ch/fileadmin/user_upload_stadtluftanzeiger/Stickoxid/Oxydes_d_azote_definition__sources_d_emission.pdf

Bibliographie

- [12] Miguel-Angel GOMEZ-GARCIA. (2004). *Absorption - réduction des NO_x provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW-métal supportés*. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg (Strasbourg I). Strasbourg.
- [13] <http://sante.lefigaro.fr/mieux-etre/environnement/oxydes-dazote/dou-viennent-ils#fig-page> consulté le 07/04/2019
- [14] Mounir Khalled BERRAH. (2013). *Statistiques sur l'environnement. Collections statistiques*. N°177. p.110. (ISSN 1111– 5084).
- [15] John L. SORRELS. (2016). *Chapter I : Selective Non catalytic Reduction*. C.R David D. Randall (Ed), Cost Manual (7eme éd). RTI International. Consulté le 08/04/2019 sur: https://www3.epa.gov/ttnecas1/models/SNCRCostManualchapter_Draftforpubliccomment-6-5-2015.pdf
- [16] John L. SORRELS. (2016). *Chapter II: Selective Catalytic Reduction*. C.R David D. Randall (Ed), Cost Manual (7eme éd). RTI International. Consulté le 17/04/2019 sur: https://www.epa.gov/sites/production/files/201712/documents/scrcostmanualchapter7thedition_2016revisions2017.pdf
- [17] Chahrazed BOUDAOU. (2010). *Détection des pollutions dans l'air à l'intérieur des bâtiments*. Thèse de Doctorat. Université Abou Baker Belkaid de Tlemcen. Tlemcen.
- [18] <https://www.maxicours.com/soutien-scolaire/chimie/terminale-s/186542.html>
- [19] <https://www.mt.com/fr/fr/home/library/FAQ/lab-analytical-instruments/titration.html>.
- [20] *Brochure aspects environnementaux de l'unité de la fabrication de l'acide nitrique*.
- [21] Jean-François CHIFFOEAU et Isabelle TRUQUET. (1994). *Nouvelle méthode de dosage de quelques métaux- traces dans les sédiments et les matières en suspension*.
- [22] *Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais*. Aout 2007.
- [23] <http://www.algeriepatriotique.com>, consulté le 15/05/2019 à 17 :30h.

Annexes

Annexe 01 : tableau des pressions de vapeur en fonction des températures

| T° | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | T° | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 10 | 9.209 | 9.333 | 9.458 | 9.585 | 9.714 | 28 | 28.349 | 28.680 | 29.015 | 29.354 | 29.697 |
| 11 | 9.844 | 9.976 | 10.109 | 10.244 | 10.380 | 29 | 30.034 | 30.392 | 30.745 | 31.102 | 31.461 |
| 12 | 10.518 | 10.658 | 10.799 | 10.941 | 11.085 | 30 | 31.824 | 32.191 | 32.561 | 32.934 | 33.312 |
| 13 | 11.231 | 11.379 | 11.528 | 11.680 | 11.833 | 31 | 33.695 | 34.082 | 34.471 | 34.864 | 35.261 |
| 14 | 11.987 | 12.144 | 12.302 | 12.462 | 12.624 | 32 | 35.663 | 36.068 | 36.477 | 36.891 | 37.308 |
| 15 | 12.788 | 12.953 | 13.121 | 13.290 | 13.461 | 33 | 37.729 | 38.155 | 38.584 | 39.018 | 39.457 |
| 16 | 13.634 | 13.809 | 13.987 | 14.166 | 14.347 | 34 | 39.898 | 40.344 | 40.796 | 41.251 | 41.710 |
| 17 | 14.530 | 14.715 | 14.903 | 15.092 | 15.284 | 35 | 42.175 | 42.644 | 43.117 | 43.595 | 44.078 |
| 18 | 15.477 | 15.673 | 15.871 | 16.071 | 16.272 | 36 | 44.563 | 45.054 | 45.549 | 46.050 | 46.556 |
| 19 | 16.477 | 16.685 | 16.894 | 17.105 | 17.319 | 37 | 47.067 | 47.582 | 48.102 | 48.627 | 49.157 |
| 20 | 17.535 | 17.753 | 17.971 | 18.197 | 18.422 | 38 | 49.692 | 50.231 | 50.774 | 51.323 | 51.879 |
| 21 | 18.650 | 18.880 | 19.113 | 19.349 | 19.587 | 39 | 52.442 | 53.009 | 53.580 | 54.156 | 54.737 |
| 22 | 19.827 | 20.070 | 20.316 | 20.565 | 20.815 | 40 | 55.324 | 55.910 | 56.510 | 57.110 | 57.720 |
| 23 | 21.068 | 21.324 | 21.583 | 21.845 | 22.011 | 41 | 58.340 | 58.960 | 59.580 | 60.220 | 60.860 |
| 24 | 22.377 | 22.648 | 22.922 | 23.198 | 23.476 | 42 | 61.500 | 62.140 | 62.800 | 63.460 | 64.120 |
| 25 | 23.756 | 24.039 | 24.326 | 24.617 | 24.912 | 43 | 64.800 | 65.480 | 66.160 | 66.860 | 67.560 |
| 26 | 25.209 | 25.509 | 25.812 | 26.117 | 26.426 | 44 | 68.260 | 68.970 | 69.690 | 70.410 | 71.140 |
| 27 | 26.739 | 27.055 | 27.374 | 27.696 | 28.021 | 45 | 71.880 | 72.620 | 73.360 | 74.12 | 74.880 |

Annexe 02 : le facteur de correction en fonction des températures et pressions

| t°C | 759 | 760 | 761 | 762 | 763 | 764 | 765 | 766 | 767 | 768 | 769 |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 17 | 0,9221 | 0,9234 | 0,9246 | 0,9259 | 0,9271 | 0,9283 | 0,9296 | 0,9308 | 0,9321 | 0,9333 | 0,9345 |
| 18 | 0,9178 | 0,9190 | 0,9203 | 0,9215 | 0,9227 | 0,9240 | 0,9252 | 0,9264 | 0,9277 | 0,9289 | 0,9301 |
| 19 | 0,9134 | 0,9147 | 0,9159 | 0,9171 | 0,9184 | 0,9196 | 0,9208 | 0,9220 | 0,9233 | 0,9245 | 0,9257 |
| 20 | 0,9090 | 0,9102 | 0,9115 | 0,9127 | 0,9139 | 0,9151 | 0,9164 | 0,9176 | 0,9188 | 0,9201 | 0,9213 |
| 21 | 0,9046 | 0,9058 | 0,9070 | 0,9082 | 0,9095 | 0,9107 | 0,9119 | 0,9131 | 0,9143 | 0,9156 | 0,9168 |
| 22 | 0,9001 | 0,9013 | 0,9025 | 0,9037 | 0,9049 | 0,9062 | 0,9074 | 0,9086 | 0,9098 | 0,9110 | 0,9122 |
| 23 | 0,8955 | 0,8967 | 0,8979 | 0,8992 | 0,9004 | 0,9016 | 0,9028 | 0,9040 | 0,9052 | 0,9064 | 0,9077 |
| 24 | 0,8909 | 0,8921 | 0,8933 | 0,8945 | 0,8958 | 0,8970 | 0,8982 | 0,8994 | 0,9006 | 0,9018 | 0,9030 |
| 25 | 0,8863 | 0,8875 | 0,8887 | 0,8899 | 0,8911 | 0,8923 | 0,8935 | 0,8947 | 0,8959 | 0,8971 | 0,8983 |
| 26 | 0,8816 | 0,8828 | 0,8840 | 0,8852 | 0,8864 | 0,8876 | 0,8888 | 0,8900 | 0,8912 | 0,8924 | 0,8936 |
| 27 | 0,8768 | 0,8780 | 0,8792 | 0,8804 | 0,8816 | 0,8828 | 0,8840 | 0,8852 | 0,8864 | 0,8876 | 0,8888 |
| 28 | 0,8720 | 0,8731 | 0,8743 | 0,8755 | 0,8767 | 0,8779 | 0,8791 | 0,8803 | 0,8815 | 0,8827 | 0,8839 |
| 29 | 0,8670 | 0,8682 | 0,8694 | 0,8706 | 0,8718 | 0,8730 | 0,8742 | 0,8754 | 0,8766 | 0,8778 | 0,8789 |
| 30 | 0,8621 | 0,8633 | 0,8644 | 0,8656 | 0,8668 | 0,8680 | 0,8692 | 0,8704 | 0,8716 | 0,8727 | 0,8739 |
| 31 | 0,8570 | 0,8582 | 0,8594 | 0,8606 | 0,8618 | 0,8629 | 0,8641 | 0,8653 | 0,8665 | 0,8677 | 0,8688 |
| 32 | 0,8519 | 0,8531 | 0,8543 | 0,8554 | 0,8566 | 0,8578 | 0,8590 | 0,8601 | 0,8613 | 0,8625 | 0,8637 |
| 33 | 0,8467 | 0,8479 | 0,8490 | 0,8502 | 0,8514 | 0,8526 | 0,8537 | 0,8549 | 0,8561 | 0,8573 | 0,8584 |
| 34 | 0,8414 | 0,8426 | 0,8437 | 0,8449 | 0,8461 | 0,8472 | 0,8484 | 0,8496 | 0,8508 | 0,8519 | 0,8531 |
| 35 | 0,8360 | 0,8372 | 0,8383 | 0,8395 | 0,8407 | 0,8418 | 0,8430 | 0,8442 | 0,8453 | 0,8465 | 0,8477 |
| 36 | 0,8305 | 0,8317 | 0,8329 | 0,8340 | 0,8352 | 0,8363 | 0,8375 | 0,8387 | 0,8398 | 0,8410 | 0,8422 |
| 37 | 0,8249 | 0,8261 | 0,8273 | 0,8284 | 0,8296 | 0,8307 | 0,8319 | 0,8331 | 0,8342 | 0,8354 | 0,8365 |
| 38 | 0,8193 | 0,8204 | 0,8216 | 0,8227 | 0,8239 | 0,8250 | 0,8262 | 0,8273 | 0,8285 | 0,8297 | 0,8308 |
| 39 | 0,8135 | 0,8146 | 0,8158 | 0,8169 | 0,8181 | 0,8192 | 0,8204 | 0,8215 | 0,8227 | 0,8238 | 0,8250 |

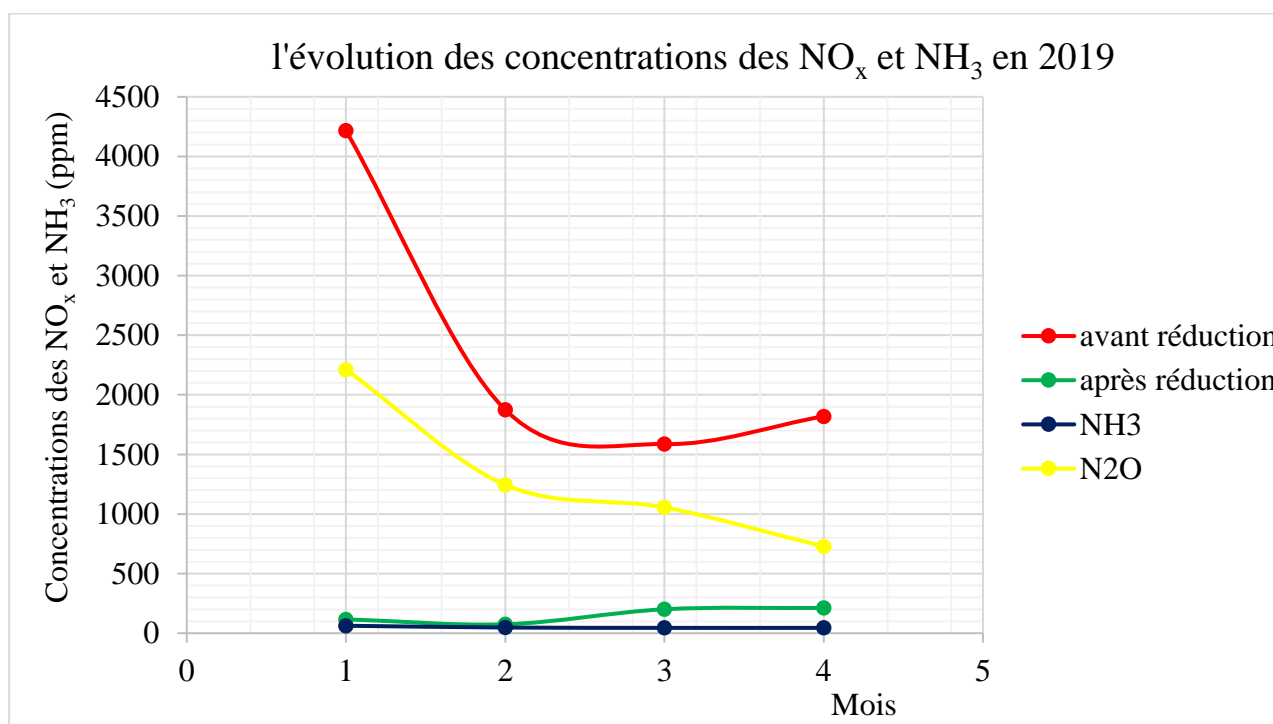
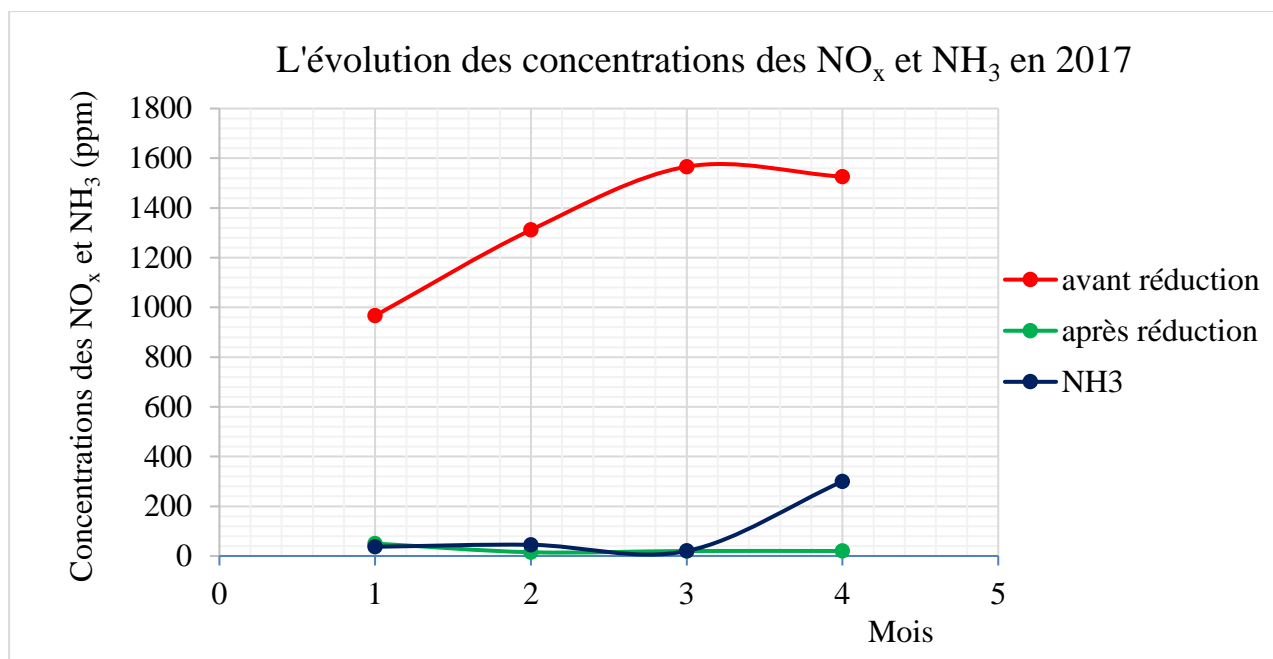
Annexe 03 : Les résultats des analyses pendant la période (2017-2019)

| Date | NH ₃ (mg/Nm ³) | Quantité des NO _x (ppm) | | N ₂ O (ppm) | O ₂ (%) | |
|-------------|--|------------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|-------|
| | | Avant réduction | Après réduction | | | |
| 2017 | 02/01/2017 | 37 | 967 | 50 | / | 2.9 |
| | 02/02/2017 | 20 | 1586 | 20 | / | 3.16 |
| | 16/02/2017 | 70 | 1037 | 10 | / | 3.117 |
| | 16/03/2017 | 20 | 1566 | 20 | / | 4.28 |
| | 30/11/2017 | 30 | 1526 | 20 | / | 3.00 |
| 2018 | 02/01/2018 | 44 | 2585 | 85 | 1895 | 2.61 |
| | 11/01/2018 | 44 | 2561 | 90 | 1812 | 2.55 |
| | 18/01/2018 | 42.5 | 1898 | 19.2 | 1754 | 3.00 |
| | 28/02/2018 | 45 | 1912 | 22 | 1235 | 1.7 |
| | 20/03/2018 | 41 | 2580 | 94 | 1794 | 2.61 |
| | 24/03/2018 | 39 | 2415 | 100 | 1742 | 2.41 |
| | 27/03/2018 | 43 | 2652 | 102 | 2550 | 3.05 |
| | 08/05/2018 | 41 | 2549 | 94 | 1775 | 2.71 |
| | 22/05/2018 | 35 | 2550 | 96 | 1780 | 2.67 |
| | 05/06/2018 | 34 | 2544 | 122 | 1666 | 2.81 |
| | 19/06/2018 | 38 | 2451 | 102 | 1854 | 2.31 |
| | 26/06/2018 | 35 | 2435 | 101 | 2334 | 2.22 |
| | 04/12/2018 | 45 | 1364 | 31 | 1714 | 3.7 |
| | 20/12/2018 | 10 | 1448 | 199 | / | 2.3 |
| | 25/12/2018 | 46 | 2030 | 22 | 1794 | 3.6 |
| 2019 | 02/01/2019 | 46 | 4072 | 20 | 1680 | 1.3 |
| | 09/01/2019 | 48 | 4252 | 160 | 1680 | 1.26 |
| | 14/01/2019 | 48 | 4289 | 135 | 1654 | 1.34 |
| | 21/01/2019 | 46 | 4284 | 151 | 1623 | 1.59 |
| | 05/02/2019 | 48 | 1875 | 75 | 1245 | 1.7 |
| | 03/04/2019 | 40 | 1660 | 188 | 1758 | 2.81 |
| | 14/04/2019 | 45 | 1820 | 200 | 758 | 2.73 |
| | 22/04/2019 | 50 | 1280 | 215 | 650 | 3.02 |
| 08/05/2018 | 45 | 1820 | 212 | 728 | 2.73 | |

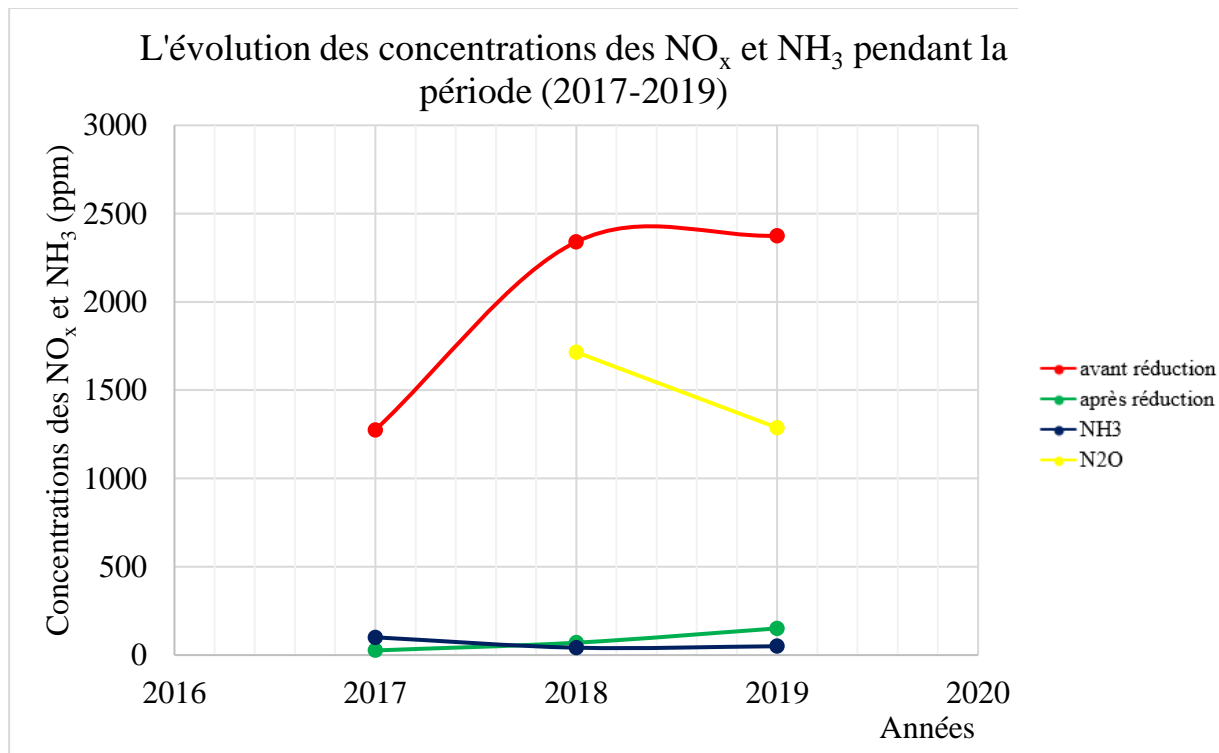
Annexe 04 : les moyennes mensuelles et annuelles pendant la période (2017-2019)

| Année | La date | La moyenne mensuelle | | | | La moyenne annuelle | | | |
|-------|---------|--|--|--|---------------------------|--|--|---|---------------------------|
| | | NO _x (ppm) avant réduction | NO _x (ppm) après réduction | NH ₃ (mg/Nm ³) | N ₂ O (ppm) | NO _x (ppm) avant réduction | NO _x (ppm) après réduction | NH ₃ (mg/ Nm ³) | N ₂ O (ppm) |
| 2017 | Jan | 967 | 50 | 37 | / | 1342.62 | 26.25 | 100.5 | / |
| | Fév | 1311.5 | 15 | 45 | | | | | |
| | Mars | 1566 | 20 | 20 | | | | | |
| | nov | 1526 | 20 | 300 | | | | | |
| 2018 | Jan | 2348 | 64.73 | 43.5 | 1820.3 | 2339.62 | 70.20 | 41.875 | 1715.2 |
| | Fév | 1912 | 22 | 45 | 1235 | | | | |
| | Mars | 2549 | 98.6 | 41 | 2028 | | | | |
| | Mai | 2549.5 | 95.5 | 38 | 1777.5 | | | | |
| 2019 | Jan | 4216.25 | 116.5 | 62.66 | 2212 | 2374.46 | 151.125 | 50.165 | 1310.082 |
| | Fév | 1875 | 75 | 48 | 1245 | | | | |
| | Avr | 1586.6 | 201 | 45 | 1055.3 3 | | | | |
| | Mai | 1820 | 212 | 45 | 728 | | | | |

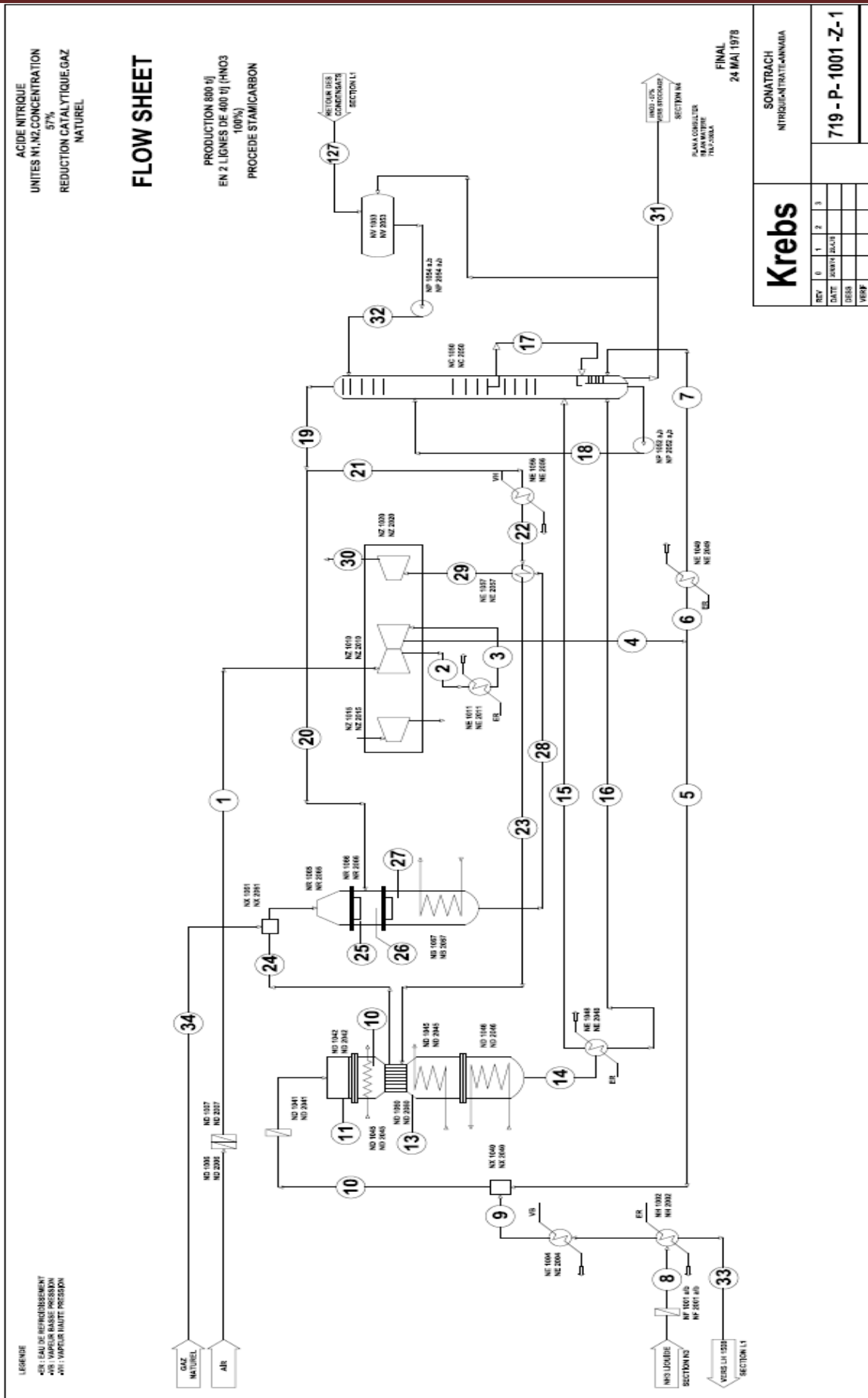
Annexe 05 : L'évolution des concentrations de NO_x et NH₃ en 2017 et 2019



Annexe 06 : L'évolution des concentrations de NO_x et NH₃ pendant la période (2017-2019)



Annexe 07 : Schéma synoptique de procédé de fabrication de l'acide nitrique



Annexe 08 : Bilan matière de procédé de fabrication de l'acide nitrique

| Flux N° | Produit véhicules | | | | | | | | | débits | | T (°C) | P (bar) |
|---------|-------------------|-----------------|------|-----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|--------|-------------------|--------|---------|
| | Fuel gaz | NH ₃ | NO | NO ₂ | O ₂ | N ₂ | H ₂ O | HNO ₃ | CO ₂ | t/h | m ³ /h | | |
| 1 | | | | | 19379 | 63707 | 1275 | | | 84.361 | 72.975 | 25 | 1.01 |
| 2 | | | | | 19379 | 63707 | 1275 | | | 84.361 | | 165 | 3.37 |
| 3 | | | | | 19379 | 63707 | 1275 | | | 84.361 | | 85 | 3.22 |
| 4 | | | | | 19379 | 63707 | 1275 | | | 84.361 | 15394 | 210 | 7.9 |
| 5 | | | | | 16890 | 55528 | 1111 | | | 73.529 | 13400 | 210 | 7.9 |
| 6 | | | | | 2489 | 8179 | 184 | | | 10.832 | 1951 | 210 | 7.9 |
| 7 | | | | | 2489 | 8179 | 104 | | | 10.832 | 1450 | 80 | 7.8 |
| 8 | | 5056 | | | | | 25 | | | 5.081 | 7.99 | -2 | 9.0 |
| 9 | | 4840 | | | | | | | | 4.840 | 824 | 35 | 9.0 |
| 10 | | 4840 | | | 16890 | 55528 | 1111 | | | 78.369 | 14621 | 200 | 7.85 |
| 11 | | | 8037 | | 5771 | 55763 | 8798 | | | 78.369 | 38043 | 915 | 7.79 |
| 12 | | | 8037 | | 5771 | 55763 | 8798 | | | 78.369 | 30026 | 670 | 7.77 |
| 13 | | | 7796 | 369 | 5643 | 55763 | 8798 | | | 78.369 | 25362 | 520 | 7.72 |
| 14 | | | 4421 | 5544 | 3843 | 55763 | 8798 | | | 78.369 | 14956 | 200 | 7.68 |
| 15 | | | 2192 | 5862 | 2108 | 55763 | 214 | | | 66.139 | 8308 | 55 | 7.60 |
| 16 | | | | | | | 7965 | 4265 | | 12.230 | 10.3 | 70 | 7.30 |
| 17 | | | | | | | 12580 | 16656 | | 29.266 | 22.1 | 40 | 7.45 |
| 18 | | | | | | | 8242 | 4419 | | 12.661 | 10.5 | 50 | 7.90 |
| 19 | | | 80 | 29 | 1895 | 63942 | 292 | | | 66.238 | 8602 | 40 | 7.30 |
| 20 | | | 28 | 10 | 66.3 | 22380 | 102 | | | 23.183 | 3011 | 40 | 7.30 |
| 21 | | | 52 | 19 | 1232 | 41562 | 190 | | | 43.055 | 5592 | 40 | 7.30 |
| 22 | | | 52 | 19 | 1232 | 41562 | 190 | | | 43.055 | 8201 | 100 | 7.29 |
| 23 | | | 52 | 19 | 1232 | 41562 | 190 | | | 43.055 | 8201 | 100 | 7.29 |
| 24 | | | 52 | 19 | 1232 | 41562 | 190 | | | 43.055 | 14497 | 480 | 7.20 |
| 25 | 170 | | | | | 41592 | 906 | | 876 | 43.544 | | 750 | 7.00 |
| 26 | 170 | | 28 | 10 | | 63972 | 1008 | | 876 | 66.727 | | 500 | 7.00 |
| 27 | | | 14 | | | 63972 | 1389 | | 1342 | 66.727 | 23089 | | 6.85 |
| 28 | | | 14 | | | 63972 | 1389 | | 1342 | 66.727 | 16157 | 270 | 6.80 |
| 29 | | | 14 | | | 63972 | 1389 | | 1342 | 66.727 | 13758 | 180 | 6.75 |
| 30 | | | 14 | | | 63972 | 1389 | | | 66.727 | 60661 | 46 | 1.06 |

Annexe 08 : Bilan matière de procédé de fabrication de l'acide nitrique

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|-----|--|--|--|--|-------|------|--|--------|-------|----|-----|
| 31 | | | | | | | 12580 | 1666 | | 29.266 | 22.10 | 45 | 1.3 |
| 32 | | | | | | | 6303 | | | 6.303 | 6.55 | 40 | |
| 33 | | 216 | | | | | 25 | | | 241 | 0.4 | 24 | 9 |
| 34 | 489 | | | | | | | | | 0.49 | 84.2 | 25 | 9 |