

Année Universitaire : 2018-2019

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

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

**L'étude d'essai de désulfatation d'acide produit  
par appoint de pulpe au niveau du réacteur  
(maturation)**

**Présenté par :**

**EL JEBROUNI Zakariae**

**Encadré par :**

- Mr. EL METTAT Mohammed OCP Jorf Lasfar
- Pr. CHTIOUI Hicham FST Fès

**Soutenu Le 19 Juin 2019 devant le jury composé de :**

- Pr. CHTIOUI Hicham
- Pr. KHALIL Fouad
- Pr. LHASSANI Abdelhadi

**Stage effectué à : OCP Jorf Lasfar**





## **REMERCIEMENT**

Je souhaite accorder toutes mes reconnaissances aux personnes qui ont soutenu mon projet et m'ont aidés à le mener à son aboutissement.

Mes vifs remerciements vont à mon encadrant à la faculté des sciences et techniques de Fès **Pr. CHTIOUI Hicham** pour la qualité de son encadrement, ses précieux conseils, ses encouragements, ses fructueuses orientations et son soutien tout au long du déroulement de ce stage. Il m'est également agréable d'exprimer ma vive gratitude aux professeurs et membres du jury **Pr. LHASSANI Abdelhadi** et **Pr. KHALIL Fouad** pour l'honneur qu'ils m'ont fait, en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

J'exprime ma profonde gratitude et je tiens à remercier mon encadrant professionnel, **M.EL METTAT** Mohammed, ingénieur process phosphorique au sein de l'entité JFC3 OCP Jorf Lasfar, pour l'encadrement exemplaire, la confiance qu'il a bien voulu nous accorder et l'intérêt avec lequel il a suivi la progression du travail.

Il m'est également agréable d'exprimer ma vive gratitude à **M. MAZIANE Kamal**, chef d'atelier attaque-filtration et **M.CHEMCHAQ** Reda, chef d'atelier d'CAP pour leur disponibilité, leurs conseils et leur aide précieuse tout au long de la période du stage.

Je remercie également tous les gens d'atelier phosphorique JFC3, les chefs d'équipes, les opérateurs, le secrétaire personnelle et le secrétaire technique pour leurs accompagnements. Merci de m'avoir intégré chaleureusement dans votre équipe.

N'oublie pas les gens de laboratoire locale (LABOMAG) qui ont m'aidé à mon travail au laboratoire et ils n'ont pas hésité de me donner des conseils.

Finalement, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin à la réalisation de ce projet. Merci à tous !

## DÉDICACE

### **A mes parents**

*Ceux qui ont sacrifié pour que je puisse arriver à ce stade*

*Je ne serai et je ne pourrai vous remercier  
Pour tous ce que vous avez faits pour moi*

### **A mes frères**

**A tous les membres de mes familles**

**A tous mes amis**

---

## **Liste des abréviations**

ACP : Acide phosphorique

CAP : Concentration d'acide phosphorique

CTE : centrale thermoélectrique

TED : traitement des eaux douces

PAP : production d'acide phosphorique

SAP : production d'acide sulfurique

DAP : Di ammonium phosphate

FSA : Acide fluosilicique

JFC3 : Jorf fertiliser company 3

OCP : office chérifienne de phosphate

ODI : OWN DIRECT INVESTMENT

TS : Taux de solide

---

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure 1: Présence internationale de l'OCP .....   | 3  |
| Figure 2: Zoning plateforme de JFC3 .....  | 5  |
| Figure 3: Schéma générale du mode de fonctionnement de JFC3.....   | 5  |
| Figure 4 : cristallisation du sulfate de calcium en fonction de la température et de la concentration en $P_2O_5$ .....        | 10 |
| Figure 5 : Schéma d'atelier phosphorique.....  | 11 |
| Figure 6 : Schéma typique d'un épaisseur .....   | 12 |
| Figure 7 : la cuve d'attaque et maturation .....   | 14 |
| Figure 8: Vue typique d'un filtre .....  | 15 |
| Figure 9: Les 7 secteurs de la surface de filtration.....  | 15 |
| Figure 10 : Unité de stockage et de clarification de l'acide 28% .....   | 16 |
| Figure 11: Schéma de concentration d'acide phosphorique .....  | 17 |
| Figure 12 : Epurateur de fumées (SCRUBBER).....  | 18 |
| Figure 13 : Distribution typique des pertes .....  | 20 |
| Figure 14 : le phénomène de blocage du mécanisme d'attaque .....   | 21 |
| Figure 15: $P_2O_5$ cocristallisé.....   | 22 |
| Figure 16 : variation de sulfates libres (g/l) en fonction de la pulpe .....   | 34 |
| Figure 17 : Variation des pertes en $P_2O_5$ syncristallisé et l'inattaqué .....   | 35 |
| Figure 18 : point d'injection de la pulpe pour dé-sulfater l'acide $H_3PO_4$ .....   | 36 |
| Figure 19 : La variation de la teneur en sulfate libre au niveau du 1 <sup>er</sup> digesteur durant les 5 jours d'essai ..... | 37 |
| Figure 20 : Variation de la teneur en sulfate libre en (g/l) durant la journée 05/04/2019                                      | 38 |
| Figure 21 : Variation de la teneur en sulfate libre en (%) durant la journée 05/04/2019  | 38 |
| Figure 22 : Variation de la teneur en sulfate libre et le débit de la bouillie à désulfater durant la journée 05/04/2019.....  | 39 |
| Figure 23 : les pertes en $P_2O_5$ .....   | 40 |
| Figure 24 : La variation de la teneur en sulfate libre avec le titre de $P_2O_5\%$ d'acide 28% dans le stockage .....          | 41 |
| Figure 25 : La variation de la teneur en $SO_4^{2-}$ dans l'acide 54% .....  | 42 |
| Figure 26 : L'évolution du titre de $P_2O_5$ dans l'acide 54% .....  | 43 |

---

## Liste des tableaux

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tableau 1: Fiche Technique de L'OCP .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>Tableau 2: Caractéristique chimique du phosphate .....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>Tableau 3 :influence des impurtés dans la pulpe et l'acide produit.....</b>                         | <b>27</b> |
| <b>Tableau 4 : résultats d'essai de dé-sulfatation au laboratoire.....</b>                             | <b>33</b> |
| <b>Tableau 5: Resultats d'analyse de gypse.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>Tableau 6: Résultats d'analyse de la teneur en sulfate<br/>libre durant la période d'essai.....</b> | <b>37</b> |
| <b>Tableau 7 : les perte en <math>P_2O_5</math>.....</b>   | <b>40</b> |
| <b>Tableau 8: Sulfates libres d'acide 28% et le titre de <math>P_2O_5</math> dans le stockage.....</b> | <b>41</b> |
| <b>Tableau 9: La teneur en sulfate libre dans l'acide 54% .....</b>                                    | <b>42</b> |
| <b>Tableau 10: le titre de <math>P_2O_5</math> dans l'acide 54% .....</b>                              | <b>43</b> |

---

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE .....  | 1         |
| <b>Chapitre 1 : PRESENTATION GENERALE DU POLE CHIMIQUE JORF LASFAR .....</b>                                       | <b>2</b>  |
| I. INTRODUCTION : .....  | 3         |
| II. FICHE TECHNIQUE DE L'OCP .....   | 4         |
| III. Description générale de JFC3 : .....  | 4         |
| 1. Atelier sulfurique (SAP) .....  | 6         |
| 2. Atelier Phosphoriques (PAP) .....   | 6         |
| 3. Atelier Engrais (DAP) .....   | 6         |
| 4. Atelier des utilités (CTE / TED) .....  | 6         |
| <b>Chapitre 2 : PROCEDE DE FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE .....</b>   | <b>7</b>  |
| I. Généralités sur l'acide phosphorique .....  | 8         |
| II. Matières premières .....   | 8         |
| 1. Caractéristique chimiques du phosphate utilisé .....  | 9         |
| III. Procédé de production d'acide phosphorique par attaque sulfurique .....                                       | 9         |
| 1. L'épaississement : .....  | 11        |
| 2. La section attaque-maturation : .....   | 12        |
| 3. La section Filtration: .....  | 14        |
| 5. Concentration d'acide phosphorique : .....  | 17        |
| 6. Description du procédé de FSA : .....   | 18        |
| 7. Epuration de fumées : .....   | 18        |
| <b>Chapitre 3 : L'ORIGINE DES PERTES D'ACP, L'ETUDE DES IMPURETES ET LES<br/>MODES DE PURIFICATION D'ACP .....</b> | <b>19</b> |
| I. Origine des pertes dans une unité d'acide phosphorique : .....  | 20        |
| 1. Pertes en inattaqué (= P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> inat.) .....   | 20        |
| 2. Pertes en Co-cristallisé (= P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CO) .....   | 21        |
| 3. Pertes en soluble eau (= P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SE) .....  | 23        |
| II. Etude des impuretés de l'acide phosphorique : .....  | 24        |
| 1. Sources d'impuretés de l'acide phosphorique: .....  | 24        |
| a. Sources primaires : .....   | 24        |
| b. Sources secondaires : .....   | 24        |
| 2. Les impuretés contenues dans l'acide phosphorique : .....   | 25        |
| 3. Influence des impuretés : .....   | 27        |
| III. Purification de l'acide phosphorique .....  | 28        |

---



|  |           |
|--|-----------|
| 1. Raisons de la purification de l'acide phosphorique.....                         | 28        |
| 2. Procédés de purification de l'acide phosphorique à l'OCP .....                  | 28        |
| <b>Chapitre 4 : L'ESSAI DE DESULFATATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE 28%</b> .....        | <b>29</b> |
| I. Introduction : .....  | 30        |
| II. Bilan matière de désulfatation : .....   | 30        |
| III. L'essai de désulfatation à l'échelle laboratoire : .....                      | 32        |
| 1. But de manipulation .....   | 32        |
| 2. Mode opératoire : .....   | 32        |
| a. L'attaque par la pulpe (désulfatation) : .....                                  | 32        |
| b. Mesure de la densité du filtrat de bouillie : .....                             | 32        |
| c. Détermination des sulfates libres dans la bouillie : .....                      | 33        |
| 3. Les résultats des essais laboratoire : .....                                    | 33        |
| IV. L'essai à l'échelle industriel .....   | 35        |
| 1. Les paramètres de marche : .....  | 35        |
| 2. La dé-sulfatation d'acide phosphorique à JFC3 : .....                           | 36        |
| a. La variation des sulfates libres au niveau de 1 <sup>er</sup> digesteur : ..... | 37        |
| b. Variation des sulfates libres après désulfatation : .....                       | 38        |
| c. Variation des sulfates libres avec la bouillie : .....                          | 39        |
| d. L'effet sur les pertes : .....  | 40        |
| 3. L'effet de l'essai sur le produit final dans les bacs de stockage : .....       | 40        |
| a. Stockage d'acide 28% : .....  | 40        |
| b. Stockage d'acide 54% : .....  | 41        |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....   | <b>44</b> |

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les entreprises cherchent à satisfaire les exigences des clients vis-à-vis des impuretés présentes dans leurs produits.

Parmi ces entreprises l'Office Chérifien des Phosphates (OCP), leader mondial sur le marché du phosphate et ses produits dérivés, veille à réduire les impuretés contenues dans ses produits principalement l'acide phosphorique.

Dans cette optique, **JFC3** (Jorf Fertilizer Complex) s'intéresse à la purification de l'acide phosphorique produit par voie humide. Ce milieu contient plusieurs impuretés en particulier les sulfates libres.

Dans ce contexte, s'inscrit notre projet intitulé «**l'étude d'essai de dé-sulfatation d'acide produit par appoint de pulpe au niveau du réacteur (maturation)** ».

Le travail est divisé en quatre chapitres, le premier chapitre est réservé à une présentation générale de l'organisme d'accueil et le deuxième chapitre est une description du procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisé à l'atelier phosphorique de JFC3.

Ensuite le chapitre 3 nous définirons dans une revue de littérature les différentes impuretés susceptibles de nuire à la qualité de l'acide phosphorique parmi lesquelles les sulfates libres, ainsi que les pertes engendrées par ces impuretés.

La dé-sulfatation consiste à ajouter du phosphate à l'acide phosphorique produit afin de diminuer le taux de sulfates. Pour atteindre l'objectif visé, Un bilan matière autour de l'essai de dé-sulfatation est établi dans le quatrième chapitre afin de connaître la quantité exacte de phosphate à ajouter, Suivi d'un essai à l'échelle industriel dans l'atelier et puis à l'échelle laboratoire.

**Chapitre 1 : PRESENTATION  
GENERALE DU POLE CHIMIQUE  
JORF LASFAR**

## I. INTRODUCTION :

L'Office Chérifien des Phosphates est une firme Étatique créée depuis août 1920, dans le cadre de l'exploitation de la richesse nationale en phosphates, il est transformé à un groupe nommé le groupe OCP à partir de 1975.

Le développement des activités assurées par le groupe OCP s'est propagé dans le temps et l'espace, car en commençant par la seule activité initiale qui était l'extraction des phosphates en 1921, le groupe est passé à la commercialisation des produits dérivés du phosphate au niveau international (Figure 1), ainsi qu'il a entamé la fabrication et l'exportation de l'acide phosphorique en 1998. [1]



**Figure 1: Présence internationale de l'OCP [1]**

En tant que leader mondial sur le marché des phosphates et de ses dérivés, L'OCP est un acteur clé sur le marché international, depuis sa création en 1920. Présent tout au long de la chaîne de valeur, L'OCP extrait, valorise et commercialise du phosphate et des produits phosphatés, notamment de l'acide phosphorique et des engrais.

L'OCP est le premier producteur et exportateur mondial de phosphate sous toutes formes. Il est aussi l'un des plus grands producteurs d'engrais au monde.

L'OCP intervient dans tous les aspects de la création de valeur dans l'industrie des phosphates, de l'extraction du minerai jusqu'à la production des engrais, en passant par la fabrication de l'acide phosphorique.

La variété et la qualité des gisements de phosphate marocains sont parmi les meilleures au monde et assurent la richesse des produits que l'OCP propose. La stratégie commerciale est

basée sur le développement d'un portefeuille de produits innovants et de qualité qui peuvent être adaptés à divers sols et cultures. La grande capacité industrielle de L'OCP, associée à son système de production flexible, assure une structure des coûts optimisée.

L'OCP est une entreprise citoyenne, engage au quotidien ses responsabilités environnementales, économiques et sociales. [1]

## II. FICHE TECHNIQUE DE L'OCP

|  |  |
|--|--|
| <b>Raison Sociale</b>                          | Office chérifien des phosphates OCP  |
| <b>Numéro du registre du commerce</b>          | Casablanca 40.327  |
| <b>Date de Création</b>                        | Dahir du 07/08/1920  |
| <b>Mise en Place de la structure du groupe</b> | Juillet 1975   |
| <b>Siège Sociale</b>                           | 2 Rue, El Abtal, Hay Erraha-Casablanca, Maroc  |
| <b>Président Directeur Générale</b>            | Mr. TERRAB Mustafa   |
| <b>Secteur d'activités</b>                     | Extraction, valorisation, Traitement, Transformation et Commercialisation des Phosphates et Produits dérivés.  |
| <b>Centre de Production</b>                    | 4 centres d'exploitation minière :<br>Khouribga<br>Ben guérir<br>Youssoufia,<br>Boucraâ « Laayoun »<br>2 centres de transformation Chimique :<br>Safi et JorfLasfar. |
| <b>Chiffre d'affaires</b>                      | 46 Milliards de dirhams  |
| <b>Capital social</b>                          | 7,1 Milliards de dirhams   |

**Tableau 1: Fiche Technique de L'OCP**

## III. Description générale de JFC3 :

Poursuivant sa politique de développement industriel et en vue d'augmenter la capacité de production d'engrais et répondre ainsi à la demande croissante du marché, OCP lance à Jorf Lasfar la construction de 4 nouvelles lignes intégrées ou ODI comprenant chacune une ligne sulfurique, une ligne phosphorique et une ligne de production des engrais DAP. [2]

Le projet JFC3 (**lieu de déroulement de notre projet d'études**) est un ensemble chimique de production, son activité principale est la fabrication et la commercialisation d'acide phosphorique et des engrais (DAP) (Figure 2). Il est composé des ateliers suivants :

- Atelier Acide sulfurique (**SAP**) et Utilités (**CTE et TED**).
- Atelier Acide phosphorique (**PAP**).
- Atelier Engrais (**DAP**).

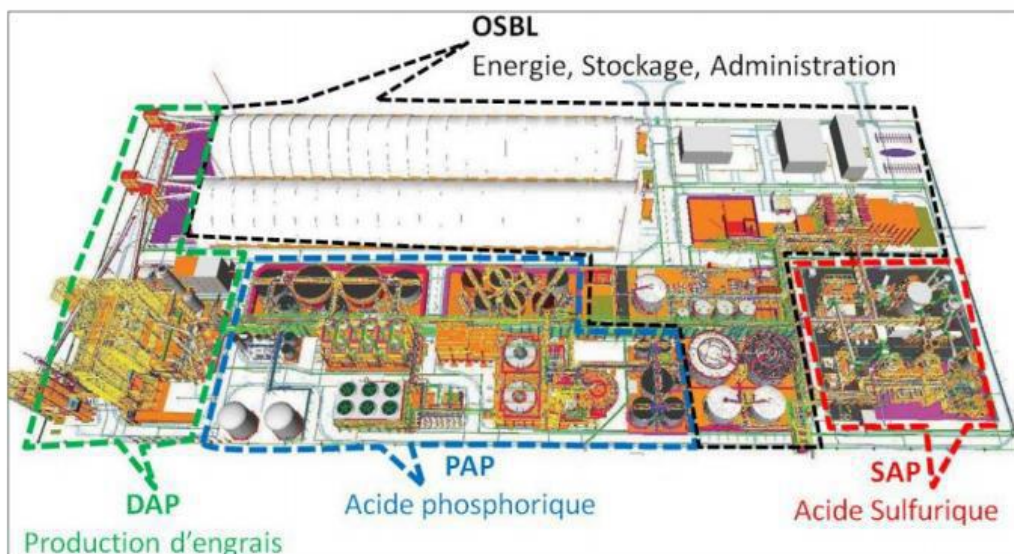


Figure 2: Zoning plateforme de JFC3 [2]

En effet tous les ateliers de JFC3 fonctionnent en série ; ils sont liés entre eux et leur interaction est représentée sur la figure 3.

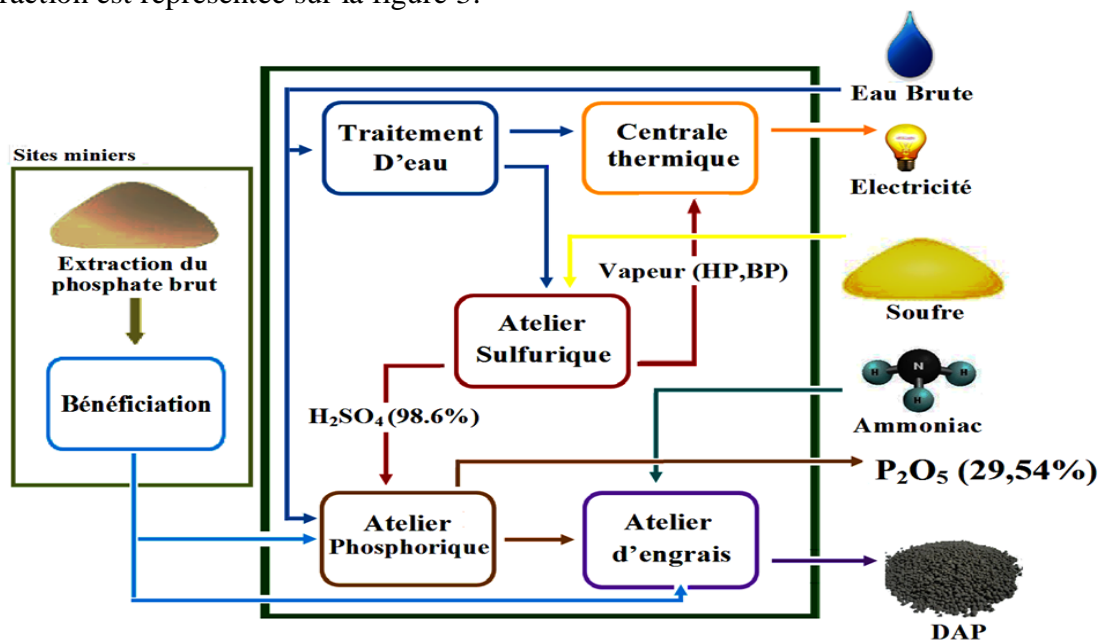


Figure 3: Schéma générale du mode de fonctionnement de JFC3 [2]

### 1. Atelier sulfurique (SAP)

Cet atelier comprend 6 lignes d'une capacité unitaire de 2300 tonnes de monohydrate par jour, utilisant le procédé de la double absorption permettant d'obtenir de très bons rendements et une très bonne protection de l'environnement, l'acide sulfurique est obtenu à partir de combustion de soufre.

La totalité de la production est utilisée localement pour la fabrication de l'acide phosphorique sans oublier l'apport énergétique bénéfique. [2]

### 2. Atelier Phosphoriques (PAP)

L'usine d'acide phosphorique est conçue pour produire 450 000 t/an de  $P_2O_5$  sous forme d'acide phosphorique de concentration de 28 % et 54 % par le biais du processus de Dihydrate de Jacobs. [2]

### 3. Atelier Engrais (DAP)

Il est composé de 4 lignes ayant une capacité unitaire de 60 tonnes par heure de DAP. Deux de ces lignes à une capacité de 48 tonnes par heure chacune. Le DAP contient les éléments fertilisant principaux que nécessite la croissance des plantes. Ce type d'engrais est commercialisé dans le marché international. [2]

### 4. Atelier des utilités (CTE / TED)

#### ➤ Centrale Thermoélectrique :

Centrale Thermoélectrique a pour but de produire l'électricité nécessaire au fonctionnement des installations en utilisant de la vapeur haute pression produite par la chaudière de l'atelier sulfurique qui fait tourner une turbine qui entraîne un turbo alternateur qui produit une énergie électrique.

#### ➤ Atelier Traitement d'eau douce :

L'installation TED a pour rôle le traitement, le stockage et la distribution des différentes qualités d'eaux aux consommateurs et par la suite cette eau sera utilisée pour la fabrication d'acides sulfurique, ainsi que pour des besoins de refroidissement.

L'usine d'acide phosphorique ODI située à Jorf Lasfar, au Maroc, est conçue pour produire 450 000 t/an de  $P_2O_5$  sous forme d'acide phosphorique par le biais du processus de Dihydrate de Jacobs. Le taux de fonctionnement instantané prévu est de 1 500 t/jour (62,5 t/h) de  $P_2O_5$  sous forme d'acide phosphorique. [2]

## **Chapitre 2 : PROCÉDE DE FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**



## I. Généralités sur l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est un composé chimique qui présente une grande importance au niveau industriel car il intervient dans de nombreuses applications telles que la fabrication des engrais phosphatés, la fabrication des détergents, dans les industries alimentaires.

L'acide phosphorique est essentiellement obtenu à partir de la roche de phosphate. Généralement il peut être produit selon deux voies principales. La première est connue comme étant le procédé humide, Elle consiste en l'attaque de la roche de phosphate par un acide fort, le plus souvent l'acide sulfurique. La deuxième voie est basée sur un procédé thermique dans lequel la roche de phosphate est réduite à des éléments qui sont ensuite oxydés et hydratés pour obtenir l'acide phosphorique.

A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore les caractéristiques physiques de l'acide phosphorique peuvent légèrement varier avec les impuretés résiduelles contenues dans l'acide, lesquelles sont fonction du procédé de fabrication et de la provenance du phosphate naturel utilisé.

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , est une importante composante chimique de l'industrie des engrais. La production de ce dernier passe par plusieurs étapes telles que l'épaississement, l'attaque-filtration, concentration d'acide. Dans ce chapitre nous allons présenter une description détaillée de ce processus de fabrication. [3]

## II. Matières premières

La fabrication de l'acide phosphorique a besoin des matières premières suivantes :

- Le phosphate humide 50-51% de solide, 29-30% de  $P_2O_5$
- L'acide sulfurique 98,5%
- L'eau brute

A noter aussi que cette fabrication à besoin des autres produits comme :

- La vapeur basse pression
- L'énergie électrique
- L'air de service et instrument
- Le flocculant
- L'eau de mer

## 1. Caractéristique chimiques du phosphate utilisé

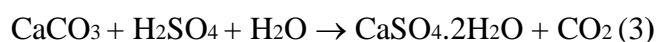
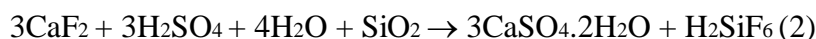
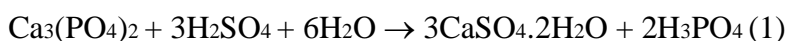
| Eléments                           | % massique (plage de variation) | Teneur moyenne |
|------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 29,00 – 30,33                   | 29,84          |
| <b>CaO</b>                         | 49,82 – 50,59                   | 50,03          |
| <b>F<sup>-</sup></b>               | 3,07 – 3,49                     | 3,40           |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 2,72 – 3,87                     | 3,04           |
| <b>CO<sub>2</sub></b>              | 7,23 – 8,44                     | 7,65           |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,15 – 0,25                     | 0,23           |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,30 – 0,56                     | 0,44           |
| <b>MgO</b>                         | 0,59 – 1,17                     | 0,79           |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 1,75 – 2,08                     | 1,94           |
| <b>Cd</b>                          | 18 – 30 en (ppm)                | 25,81          |

Tableau 2: Caractéristique chimique du phosphate [2]

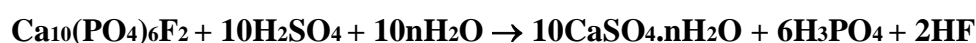
## III. Procédé de production d'acide phosphorique par attaque sulfurique

Le procédé de production de l'acide phosphorique par attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique est le plus ancien procédé de fabrication par voie humide.

Les réactions principales (toutes exothermiques) de production de l'acide phosphorique, issu de l'acidification de concentrés phosphatés, sont généralement les suivantes [4] :



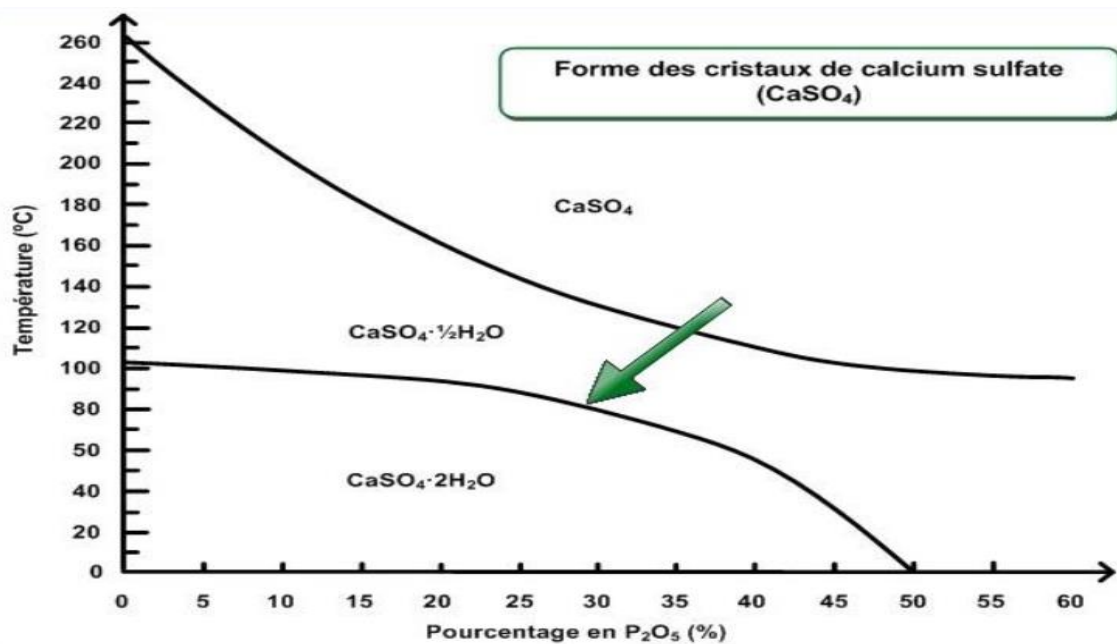
Ou plus correctement :



avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

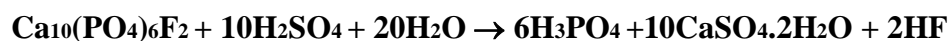
Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide, ...), on peut avoir :

- n = 0 : formation d'anhydrite **CaSO<sub>4</sub>** (50-55% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 120-130°C) ;
- n = 0.5 : formation d'hémihydrate **CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O** (42-45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 20-100°C) ;
- n = 2 : formation de dihydrate **CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O** (30-32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 78-80°C).



**Figure 4 : cristallisation du sulfate de calcium en fonction de la température et de la concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [5]**

La réaction de production d'acide phosphorique selon le procédé dihydrate est, par conséquent, la suivante :

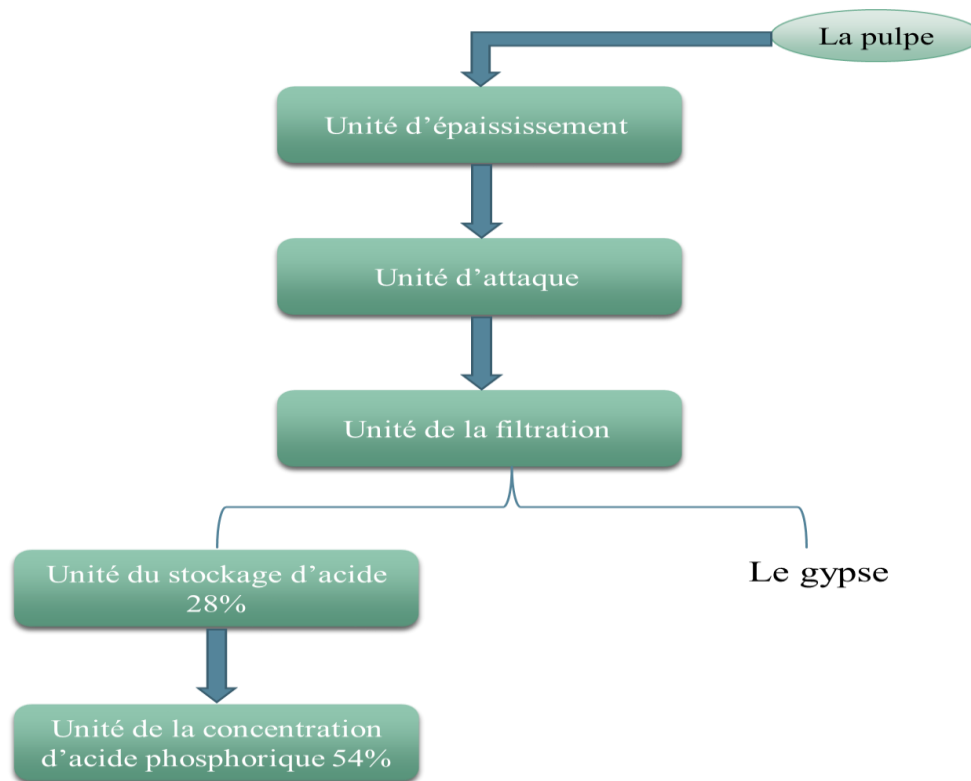


Cette réaction, généralement menée à 80°C (procédé JACOBS), conduit outre à l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à la formation de sulfate de calcium dihydrate CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (principale composante du phosphogypse) et d'acide fluorhydrique HF.

Les autres éléments, présents initialement dans le minerai, passent en solution à l'état de sels et précipitent partiellement avec le sulfate de calcium, dont le degré d'hydratation dépend de la concentration en acide utilisée et de la température.

L'atelier de production d'acide phosphorique par le biais de procédé humide dihydrate, comprend les unités suivantes (figure 5) :

- Unité d'épaississement ;
- Unité d'attaque ;
- Unité de la filtration ;
- Unité du stockage d'acide 28% ;
- Unité de la concentration d'acide phosphorique 54% ;
- Unité du stockage et clarification d'acide 54% ;



**Figure 5 : Schéma d'atelier phosphorique**

### 1. L'épaississement :

L'épaississement a pour rôle d'augmenter le taux de solide de la pulpe de 53 à 65% par gravitation avec l'ajout de flocculant (favorise la décantation).

Le phosphate en provenance de Khouribga arrive dans un bac cylindrique (bacs de réception) sous forme de pulpe moyennant les pipelines avec un taux de solide de 53% est maintenue en agitation pour éviter sa décantation, La pulpe est pompée vers l'épaississeur où elle est mélangé avec le flocculant et l'eau de surface à l'entrée du puits d'alimentation

Ce bac contient trois zones avec des solutions de différentes densités. La première zone contient la solution clarifiée à la surface, la deuxième contient une solution de concentration intermédiaire et la troisième est la pulpe épaissie au fond de l'épaississeur.

L'épaississeur est également équipé de pompes de recirculation afin d'éviter le sur-épaississement en évacuant la pulpe vers la partie supérieure, et pour éviter le sous-épaississement la pulpe est recyclée dans la partie basse.

Le solide est évacué vers le cône de décharge par un racleur avec un taux de solide de 65% au niveau du cône de décharge et soutirée vers la cuve d'attaque. [4]

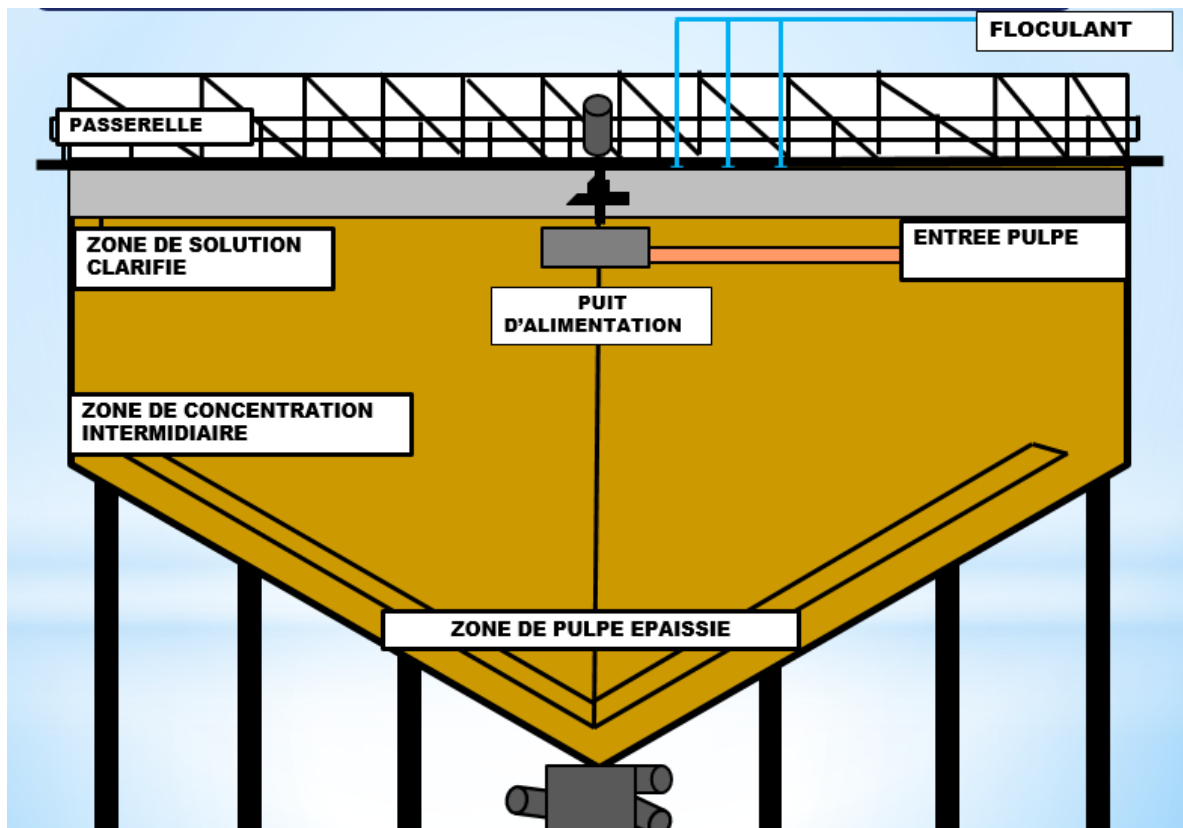


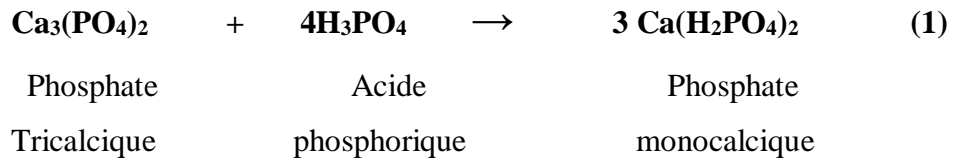
Figure 6 : Schéma typique d'un épaississeur [2]

## 2. La section attaque-maturation :

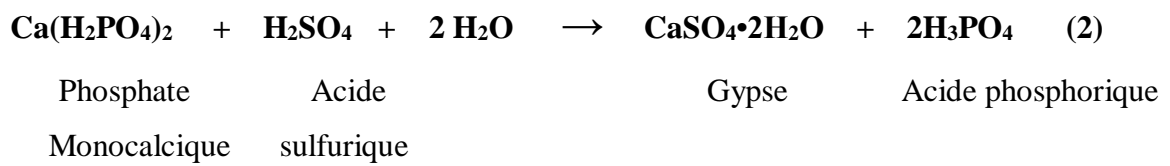
La pulpe épaissie est introduite dans la cuve d'attaque de 2380 m<sup>3</sup> pour qu'elle subisse une attaque par l'acide sulfurique en provenance de l'atelier de fabrication de l'acide sulfurique avec une concentration de 98,5%. Cet acide est dilué par l'acide phosphorique de retour qui provient de la section de filtration, la dilution de l'acide sulfurique a un rôle primordial : elle assure une meilleure dispersion de l'acide sulfurique en évitant les surconcentrations locales, une agitation est prévue pour améliorer l'homogénéisation et favoriser les réactions.

Les deux réactions principales (exothermiques) sont l'attaque des phosphates par l'acide phosphorique

Selon la réaction suivante :

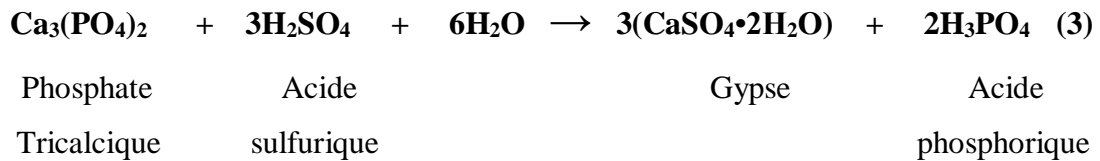


La réaction du composé intermédiaire formé avec l'acide sulfurique pour produire de l'acide phosphorique et du gypse :

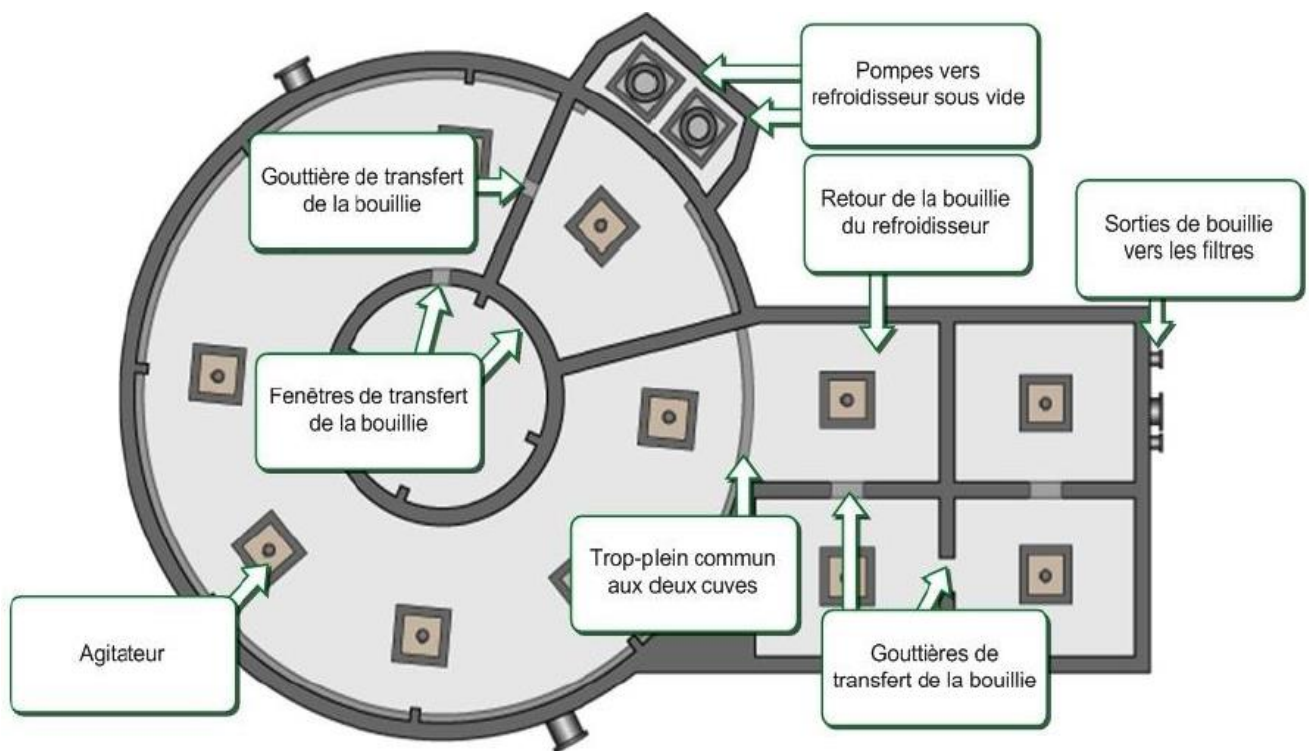


On peut résumer ces deux réactions dans une seule réaction dites « D'attaque » :

$$(3) = (1) + 3*(2)$$



Les réactions de l'attaque sont largement exothermiques il est donc nécessaire de diminuer la température d'une manière légère en soutirant les vapeurs chaudes produites sous vide par le flash cooler, après son refroidissement de 2 à 3°C la bouillie ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) passe de la base du flash cooler vers la cuve de maturation pour que les cristaux de gypses soient agrandis, pour améliorer sa filtration par la suite.



**Figure 7 : la cuve d'attaque et maturation [5]**

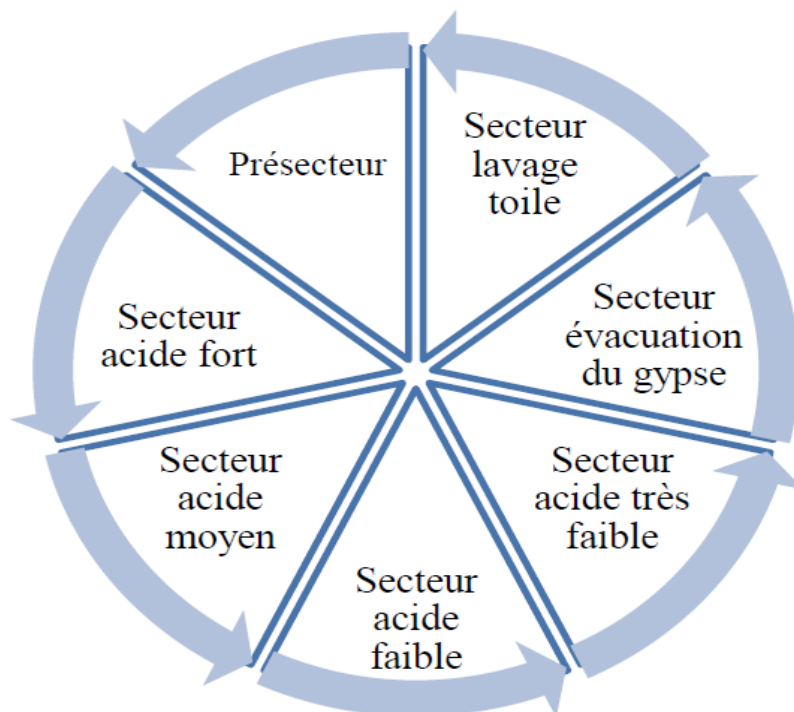
### 3. La section Filtration [5] [2] :

Dans la section de filtration, deux filtres à cellules basculantes séparent l'acide phosphorique et le gypse.

La bouillie formée dans la section d'attaque doit être filtrée pour séparer l'acide phosphorique du gypse. Elle s'effectue sur un support sous vide, Après la formation du gâteau initial dans les cellules du filtre, le gypse solide est lavée trois fois sur le filtre afin de réduire le  $P_2O_5$  soluble dans l'eau. L'acide du filtre contenant environ 28 % de  $P_2O_5$  est pompé vers la zone de clarification et de stockage d'acide à 28 %. Le gypse lavé est aspiré sous forme de pulpe avec de l'eau de mer dans une conduite souterraine vers la mer.



**Figure 8: Vue typique d'un filtre [4]**



**Figure 9: Les 7 secteurs de la surface de filtration**

Comme le montre le schéma du fonctionnement des cellules ci-dessous, la bouillie arrivant de la cuve de maturation est acheminée jusqu'au pré-secteur, ce qui permet la formation du gâteau sur la toile filtrante et l'amélioration de la filtrabilité dans le prochain secteur. L'acide soutiré n'est donc pas bien filtré, il rejoindra le circuit d'acide moyen car il contient un taux de solide important. Par la suite le gâteau de gypse entre dans le secteur fort ou il y a l'aspiration de l'acide produit 28% qui soit refoulé vers le stockage.



Puis vers le secteur d'acide moyen pour que le gypse restant subisse un premier lavage avec l'acide faible pour être aspirer comme un acide moyen (acide de retour).

Au niveau du secteur faible le gâteau est lavé une deuxième fois par l'acide très faible et donne l'acide faible. Un troisième lavage s'effectue par l'eau gypseuse récupérée dans un bac lors de lavage des toiles et filtré sous vide pour donner l'acide très faible

Le gypse est finalement déchargé, par renversement de la cellule basculante en position inverse, dans une trémie arrosée de l'eau de mer servant à son évacuation vers la mer. Le décollement du gâteau de la toile est facilité par la force de gravitation et aussi grâce à un soufflage. La toile est lavée afin d'évacuer le reste de gypse

#### 4. La section de stockage d'acide à 28 % :

L'acide dilué provenant de l'étape d'attaque-filtration est d'abord alimenté au désursaturateur. Le désursaturateur est une cuve agitée, dans laquelle la température de l'acide diminue. Ce refroidissement réduit la solubilité des sels dissous contenue dans l'acide en produisant un acide désursaturé, ce dernière est alimenté par débordement au décanteur, les boues formées au fond du décanteur sont chargées en impuretés mais encore riches en acide phosphorique. Les boues sont généralement expédiées à la cuve d'attaque mais selon leur consistance, elles peuvent être recyclées au décanteur.

L'acide en surverse du décanteur a un taux de solide inférieur à 1%, cet acide dilué clarifié va alimenter l'unité de concentration ou l'atelier d'engrais. [4]

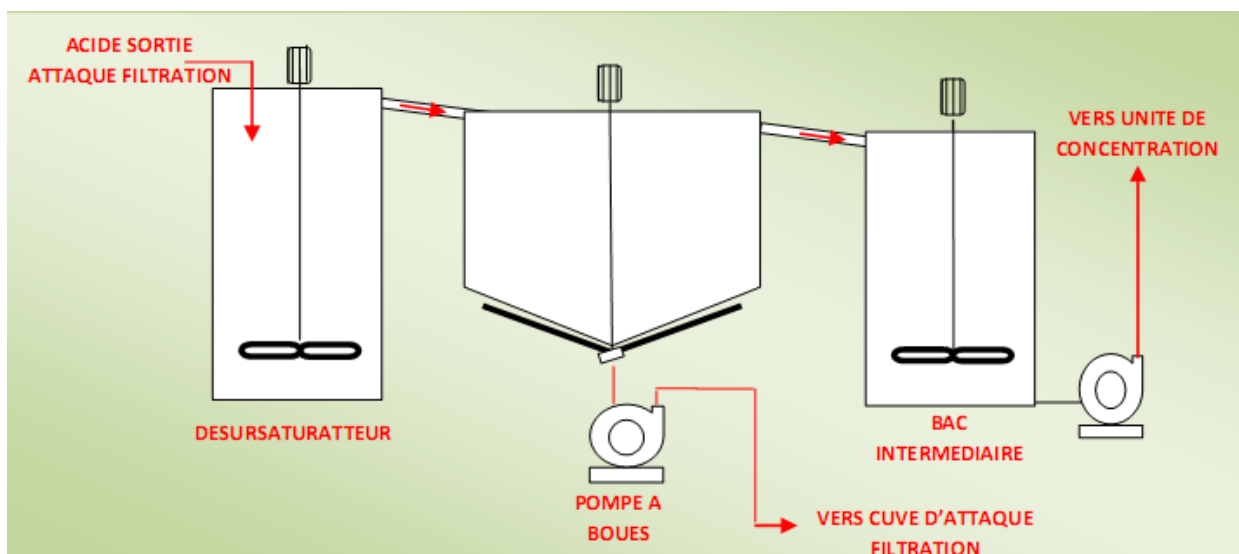


Figure 10 : Unité de stockage et de clarification de l'acide 28% [2]

## 5. Concentration d'acide phosphorique :

L'acide phosphorique préparé par le procédé humide titre de 28 à 30 % de  $P_2O_5$  lorsqu'il est récupéré à la sortie du filtre. Cette faible teneur en  $P_2O_5$  rend la commercialisation d'acide phosphorique difficile suite aux [6] [4] :

- Transport inutile d'eau (produit dilué).
- Inadaptation à la réalisation de certaines formules d'engrais nécessitant un acide de départ plus concentré.

La concentration est alimentée par de l'acide de 28% clarifié, Elle consiste sur l'évaporation sous vide de l'eau et d'autre corps volatils contenus dans l'acide phosphorique. Cette opération s'effectue de manière continue dans le bouilleur (sous vide 75 torrs et  $T=82^\circ C$ ) associé à une pompe de circulation.

Un apport de chaleur par l'intermédiaire d'un échangeur tubulaire dans lequel circule de la vapeur d'eau chaude permet de chauffer l'acide 28% clarifié en système semi-ferme avec un bouilleur et une pompe de circulation pour augmenter le rendement (figure10).

A la sortie, on obtient ainsi que de l'acide phosphorique concentré à 54% une vapeur d'eau avec d'autres gaz.

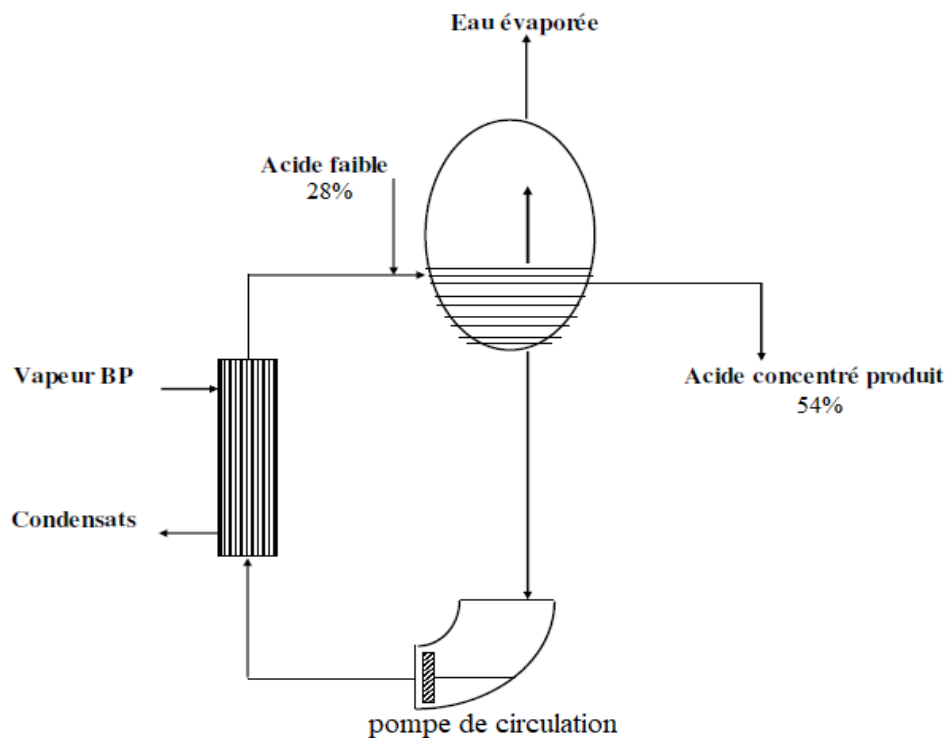
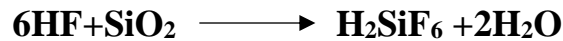
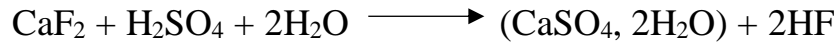


Figure 11: Schéma de concentration d'acide phosphorique [6]

## 6. Description du procédé de FSA :

Le gaz sortie bouilleur est riche en fluor et en silice sous forme de gaz HF et SiO<sub>2</sub> qui sont absorbés après un lavage par l'eau de procédé dans le premier condenseur en donnant un acide fluosilicique H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> selon les réactions suivantes [6] :



## 7. Epuration de fumées :

L'installation d'épuration de fumées est conçue pour minimiser les émissions des gaz de fluor lors de la fabrication d'acide phosphorique, elle reçoit les gaz dégagés des équipements suivant [2] :

- De cuve d'attaque et du dernier compartiment de la maturation
- Des plates formes des filtres
- Des échelons de la concentration.
- Des Bacs de FSA

Les gaz subissent un premier lavage contre-courant suivi de 4 lavages co-courant successifs ont lieu en présence des lits filtrants qui permettent d'augmenter le temps de contact des gaz avec l'eau et par conséquent améliorer la qualité du lavage. Les gaz sont aspirés par une pompe à vide pour être libérés vers l'atmosphère.

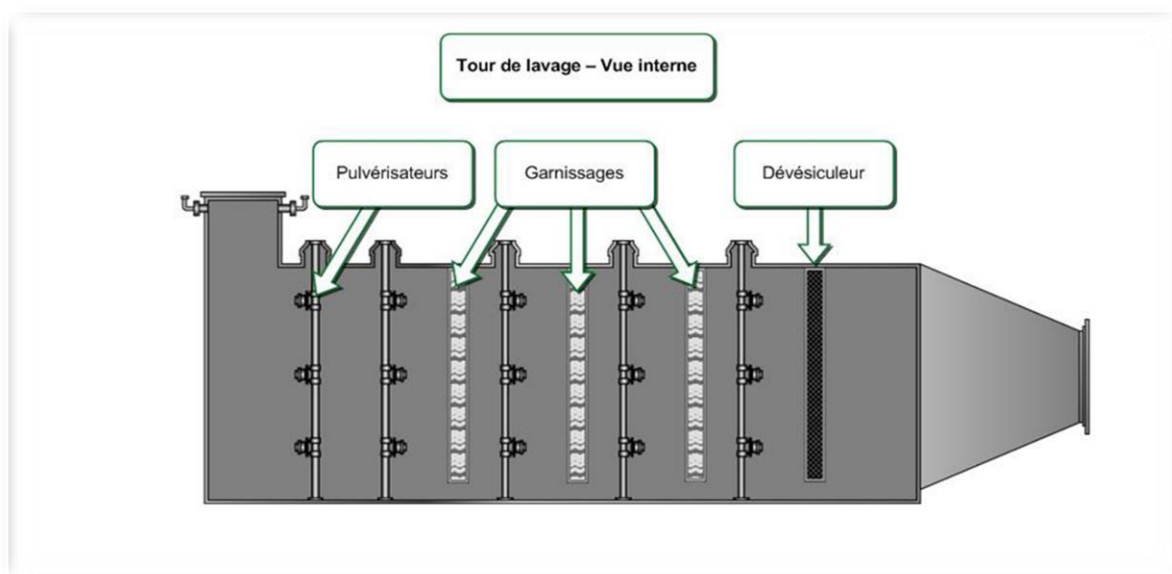
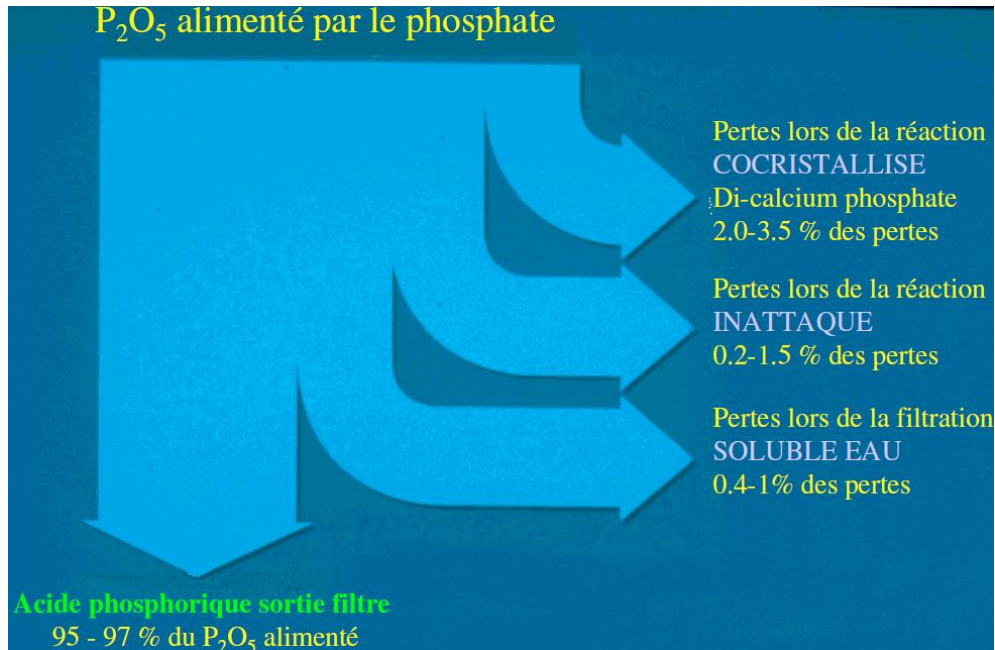


Figure 12 : Epurateur de fumées (SCRUBBER) [2]

# **Chapitre 3 : L'ORIGINE DES PERTES D'ACP, L'ETUDE DES IMPURETES ET LES MODES DE PURIFICATION D'ACP**

## I. Origine des pertes dans une unité d'acide phosphorique :

L'objectif de ce paragraphe est de définir l'origine des trois formes de base des pertes en  $P_2O_5$ . [7]



**Figure 13 : Distribution typique des pertes [7]**

### 1. Pertes en inattaqué (= $P_2O_5$ inat.)

C'est la partie du phosphate qui n'a pas réagi avec l'acide sulfurique.

Les origines de la production de phosphate inattaqué sont diverses. Parmi celles-ci on retrouve principalement :

- L'origine du phosphate ;
- La nature physique du phosphate ;
- La composition chimique du phosphate ;
- La sensibilité du phosphate à l'enrobage ;
- La granulométrie du phosphate ;
- Le temps de séjour dans la cuve d'attaque et la teneur en solides ;
- La teneur en sulfate au point d'introduction du phosphate ;
- Les zones de hauts sulfates dues à la viscosité de la bouillie ou à un manque d'agitation ;
- Le profil de température du réacteur ;

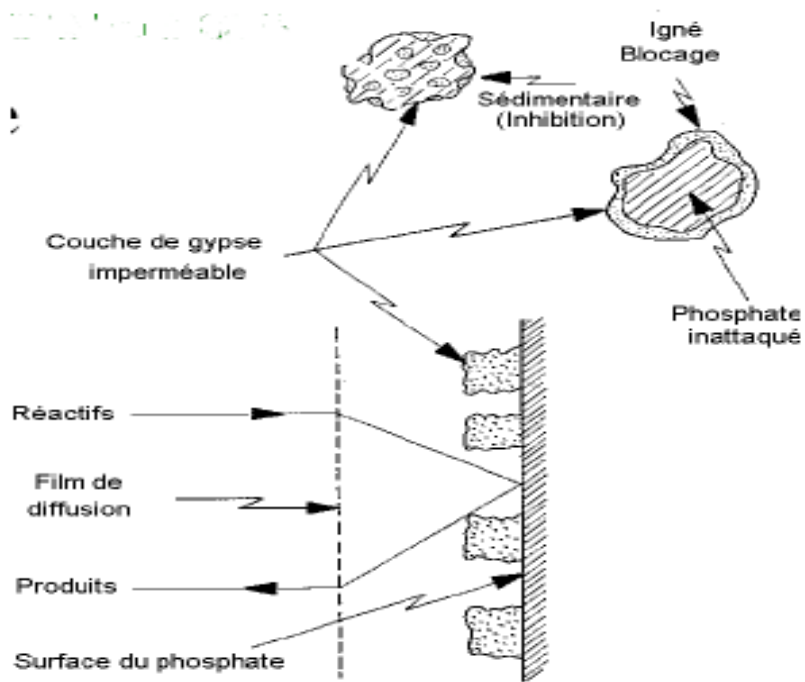


Figure 14 : le phénomène de blocage du mécanisme d'attaque [7]

Quand la température diminue les pertes en inattaquées augmente ; et si la granulométrie du phosphate est grande les  $P_2O_5$  inattaquées est important

La teneur en sulfates libres a un effet direct sur les pertes inattaquées ( $SO_4^{2-}$  augmente  $\rightarrow$  pertes inattaquées augmentes)

La solubilité du phosphate est un facteur important. En effet, si elle est élevée le calcium est rapidement mis en contact avec le sulfate et la formation d'un manteau autour du grain se fait rapidement. Par contre, si elle est moins élevée, ce manteau se forme plus lentement.

Cela explique le fait que les phosphates ignés sont, dans une certaine limite moins sensible au blocage de la réaction car la surface spécifique des grains est faible ce qui implique qu'il ne faut pas beaucoup de sulfate de calcium pour former une couche imperméable.

Les phosphates sédimentaires par contre, en raison de leur plus grande réactivité et de leur plus grande surface spécifique pour une même taille de grains voient les pertes en phosphate inattaqué augmenter de façon plus homogène.

## 2. Pertes en Co-cristallisé (= $P_2O_5$ CO)

Ces pertes proviennent de la capture d'ions  $HPO_4^{2-}$  dans le réseau cristallin du gypse. Dans les cristaux de gypse les ions  $SO_4^{2-}$  et  $HPO_4^{2-}$  se disputent la place du  $Ca^{++}$  (figure 14).

Cette partie des  $P_2O_5$  perdue sous cette forme s'appelle "Pertes en  $P_2O_5$  cocrystallisé (ou syncrystallisé).

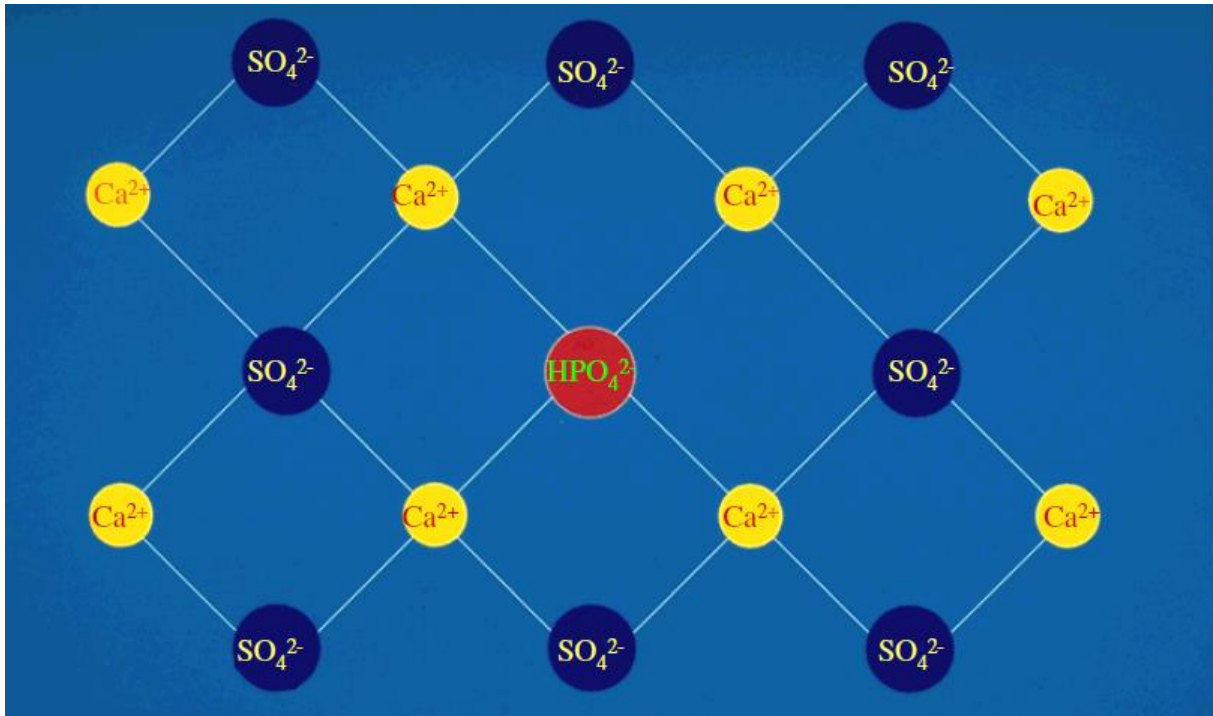


Figure 15:  $P_2O_5$  cocrystallisé [7]

Les principaux facteurs affectant ce phénomène sont :

- l'origine du phosphate ;
- la nature physique du phosphate ;
- la composition chimique du phosphate ;
- la réactivité du phosphate ;
- la granulométrie du phosphate ;
- les zones de bas sulfate dues à un manque d'agitation ;
- les zones de bas sulfate dues à une viscosité de la bouillie trop importante ;
- le temps de séjour, la teneur en solide, le volume de réaction.
- Le profil de température du réacteur ;
- La teneur en sulfate dans le réacteur ;

Ci-dessous est explicité l'effet de quelques facteurs :

- \* Si le rapport  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  diminue, on favorise une diminution de la perte en cocristallisé. On a donc intérêt à augmenter l'acide sulfurique en excès dans la bouillie ;
- \* L'augmentation du temps de séjour limite les sursaturations locales en  $\text{Ca}^{2+}$  en diminuant le ratio Débit de phosphate/Volume de réaction. Elle tend donc à diminuer le syncristallisé.
- \* Plus la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  est élevée plus la concentration en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  croît donc formation de cocristallisé ;

### 3. Pertes en soluble eau (= $\text{P}_2\text{O}_5$ SE)

C'est le liquide de lavage du gâteau de gypse quittant le filtre. Cette eau malgré les différents lavages contient encore un peu de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous forme d'acide.

Les pertes en soluble eau sont fonction d'une part de la taille et de la forme des cristaux de gypse et d'autre part du taux de lavage, du nombre de lavages sur le filtre et du type de filtre utilisé.

- \* Il existe une relation liant la filtrabilité d'une bouillie d'attaque et les pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  cocristallisé. Moins bonne est la filtrabilité, plus les pertes sont importantes en soluble eau.
- \* Les pertes en soluble eau sont étroitement liées à la quantité d'eau utilisée lors de la filtration. Le type de procédé, la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de l'acide produit et le type de sulfate de calcium évacué du filtre influencent également les pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les unités de dihydrate ont beaucoup plus d'eau à disposition pour le lavage du gâteau. Cela permet donc une diminution des pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble. De plus cela permet de réduire le nombre de lavages.



## II. Etude des impuretés de l'acide phosphorique :

L'objectif de notre étude est la réduction des sulfates libres ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) présents dans l'acide phosphorique et qui sont des impuretés comme beaucoup d'autres présentes dans cet acide, c'est pourquoi ce chapitre contiendra une présentation de différentes impuretés y compris les sulfates libres existants dans la roche de phosphate et l'acide phosphorique, ainsi que les différentes opérations nécessaires à la réduction ou voir même la suppression de ces impuretés.

De façon générale, les effets de ces impuretés peuvent être répartis en 4 effets globaux qui sont :

- ✓ La corrosion des équipements ;
- ✓ La pollution de l'environnement ;
- ✓ Une mauvaise qualité de l'acide produit ;
- ✓ Une augmentation des consommations spécifiques.

### 1. Sources d'impuretés de l'acide phosphorique [7] :

#### a. Sources primaires :

Les études effectuées sur les impuretés de l'acide phosphorique montrent que la roche de phosphate naturel est leur principale source. En effet, cette roche est constituée en proportions variables par un mélange complexe formé d'une cinquantaine d'éléments chimiques tels que la fluorapatite, quartz  $\text{SiO}_2$ , carbone sous forme de  $\text{CaCO}_3$  et de matières organiques, métaux et d'autres substances comme :  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.

#### b. Sources secondaires :

Ces impuretés ont pour origine soit les additifs chimiques tels que : les agents de floculation et de conditionnement, soit l'acide sulfurique et l'eau de procédé qui introduisent de faibles quantités d'impuretés tel que : Fe, Al, Si, etc.

Nous citons aussi la corrosion, l'abrasion et l'érosion des équipements qui introduisent essentiellement le fer comme impureté.

## 2. Les impuretés contenues dans l'acide phosphorique :

De nombreux composés interviennent lors de la fabrication de l'acide phosphorique. Ci-dessous les principaux d'entre eux ainsi que leurs effets principaux sur le procédé.

### - **La chaux :**

Rapport CaO/ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

→ S'il est < 1.6 c'est meilleur car la consommation d'acide sulfurique sera minimale.

→ S'il est > 1.7 la consommation d'acide sulfurique est importante.

### - **Carbonate :**

L'effet principal du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>, est que pour une teneur élevée nous avons une consommation excessive d'acide sulfurique conduisant à la formation de CO<sub>2</sub>, qui en présence des matières organiques donne naissance à la formation des mousses selon la réaction suivante :



La formation des mousses a pour effet le blocage de la croissance des cristaux de gypse ; par une augmentation des pertes en syncristallisé, ainsi qu'une diminution de la productivité par diminution du volume utile du réacteur (cuve d'attaque).

### - **Calcium et sulfates :**

Les sulfates et le calcium ont une importance émanant dans les performances de l'installation et dans le rendement de la section Attaque-Filtration. En effet, les quantités élevées en acide sulfurique affectent la forme et la taille des cristaux, sans oublier leur influence sur les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> co-cristallisé et inattaqué.

### - **Fluor :**

Le ratio F/ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est assez constant dans le phosphate (généralement fluoroapatite)

Le fluor cause des problèmes de corrosion et des problèmes de pollution atmosphérique.



### - **Silice :**

Si elle est réactive, elle se lie avec le fluor pour former du H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. C'est positif car cela diminue l'effet corrosif du fluor.

Un excès de SiO<sub>2</sub> soluble peut avoir un effet négatif sur la filtration par formation de gel de silice. Sous forme de quartz, elle diminue la filtrabilité du gypse.



- **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :**

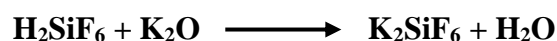
Ces composés peuvent former des précipités complexes qui sont responsables de pertes importantes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- **MgO :**

A un effet défavorable sur la viscosité. Se lie avec le fluor (effet favorable sur la corrosion)

- **Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O :**

Ces éléments forment des sels de silice responsables de nombreuses incrustations



- **Matière organique :**

Le Phosphate contient une certaine quantité de matière organique, ces matières se trouvent soit sous forme soluble, soit insoluble, leur grand impact est la formation des mousses en se combinant avec des grandes quantités de CO<sub>2</sub> au niveau de la cuve d'attaque, d'où l'effet de retard du processus de cristallisation, à côté des pertes en co-cristallisé et inattaqué, conduisant par conséquent à une diminution du rendement de la section.

### 3. Influence des impuretés :

| Eléments   | Critères suivis                                      | Principaux effets  |
|--|--|--|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et CaO                                   | Teneur en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>              | <u>Basse teneur</u> :<br>- Augmentation du coût de transport du phosphate<br>- Augmentation du coût de traitement et manutention du phosphate<br>- Diminution de la productivité du filtre   |
|  | Rapport<br>CaO/ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>        | <u>Rapport élevé</u> :<br>- Augmentation de la consommation spécifique d'acide sulfurique  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>et<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Rapport<br>$\frac{Fe_2O_3 + Al_2O_3}{P_2O_5}$        | <u>Rapport élevé</u> :<br>- Augmentation de la consommation d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>- Augmentation de la viscosité et de la densité d'acide et diminution de la filtrabilité   |
|  | Teneur en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | <u>Teneur suffisante</u> :<br>- Croissance régulière des cristaux permettant une meilleure filtration<br>- Diminution de la corrosion par le fluor<br><br><u>Basse teneur</u><br>- Forme aiguille des cristaux et par suite mauvaise filtration  |
| MgO  | Teneur en MgO  | <u>Teneur élevée</u> :<br>- Forte augmentation de la viscosité de l'acide et dégradation de la filtration  |
| F et SiO <sub>2</sub>  | Rapport<br>F/(SiO <sub>2</sub> ) soluble             | <u>Rapport élevé</u> :<br>- Mauvaise cristallisation (cristaux en aiguille) et dégradation de la filtration<br>- Forte corrosion (présence du fluor libre)   |
| Matières organiques  | Teneurs en Composés organiques et en CO <sub>2</sub> | <u>Teneurs élevées</u> :<br>- Augmentation de la consommation spécifique d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (carbonates)<br>- Stabilisation des mousses entraînant : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminution de l'effet d'agitation (sursaturations locales)</li> <li>• Mauvais échange matière et thermique au niveau de la cuve</li> </ul> |

**Tableau 3 :influence des impuretés dans la pulpe et l'acide produit**

### III. Purification de l'acide phosphorique

#### 1. Raisons de la purification de l'acide phosphorique

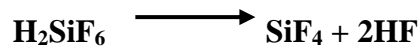
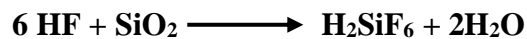
L'utilisation de l'acide phosphorique dans les différents domaines exige des qualités d'acide qui respectent les normes en vigueur dans chaque domaine. C'est ainsi que :

- Pour les engrais solides
- Pour les engrais liquides
- Pour les détergents
- Pour les usages techniques, telle que la métallurgie, nous devons utiliser un acide bien purifié en métaux
- Pour l'agro-alimentaire et pour les usages pharmaceutiques, nous devons avoir un acide très pur.

#### 2. Procédés de purification de l'acide phosphorique à l'OCP

La purification d'acide phosphorique se fait par différentes opérations physico-chimiques de traitement d'acide phosphorique :

- ✓ **La décadmiation** : elle consiste à réduire la teneur en Cd par ajout d'un agent complexant ;
- ✓ **La défluoration** : L'objectif de la défluoration est de réduire la teneur en fluor par ajout de la silice. les réactions sont mises en jeu sont suivantes :



- ✓ **La désarséniation** : elle consiste en la précipitation de l'arsenic sous forme de sulfure. L'agent de précipitation utilisé est une solution d'hydrosulfite de sodium (Na, HS) ayant un titre en NaHS de 30% poids. Cette solution est préparée par dissolution de NaHS solide dans l'eau.
- ✓ **La désulfatation** : elle consiste à réduire la teneur en sulfate libre (%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) par l'ajout de pulpe (phosphate broyé + l'eau)

**Chapitre 4 : L'ESSAI DE  
DESULFATATION D'ACIDE  
PHOSPHORIQUE 28%**

## I. Introduction :

Afin de satisfaire les exigences des clients au niveau de la qualité de l'acide phosphorique produit, l'OCP utilise différentes opérations physico-chimiques pour traiter les éléments nuisibles à la conformité de l'acide. L'un des éléments les plus importants est le taux de sulfates ( $\%SO_4^{2-}$ ) présent dans l'acide phosphorique et qui ne doit pas dépasser une teneur de 3% pour un acide concentré à 28% en  $P_2O_5$ , c'est pourquoi nous procédons à une opération de désulfatation qui consiste à ajouter du phosphate à l'acide phosphorique produit afin de diminuer ce taux de sulfates pour atteindre une valeur inférieure à 2%.

### ✓ L'objectif :

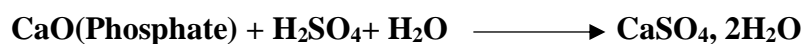
L'objectif de l'essai de désulfatation consiste à ramener la teneur en sulfates libres contenue dans l'acide phosphorique 28% d'une valeur variant aux alentours de 3% à une valeur proche à 1,5%. Afin de garder le titre de  $P_2O_5$ .

## II. Bilan matière de désulfatation :

### Détermination du débit de phosphate requis :

La Désulfatation consiste en la réduction de la teneur en sulfates de l'acide phosphorique par ajout de phosphate sous forme de pulpe.

La réaction mise en jeu lors de la désulfatation réalisée à une température de 80°C est la suivante :



A partir de cette réaction on a :

$$n(\text{CaO}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$m(\text{CaO}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} M(\text{CaO}) \quad (1)$$

On définit le débit d'acide sulfurique qui réagit comme suit :

$$Q(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Réagi}} = (\% \text{SO}_4^{2-} \text{ imp} - \% \text{SO}_4^{2-} \text{ reste}) * Q(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$Q(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Réagi}} = \% \text{SO}_4^{2-} (\text{Réagi}) * Q(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

Le CaO ajouté (nécessaire) est contenu dans les phosphates secs :

$$Q(\text{CaO})_{\text{nécessaire}} = Q(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Réagi}} \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$Q(\text{CaO}) = \% \text{CaO} \times Q(\text{phosphate sec})$$

Les phosphates ajoutés sont sous forme de pulpe d'où :

$$Q(\text{phosphate sec}) = \text{TS} \times Q(\text{pulpe})$$

$$Q(\text{CaO}) = \% \text{CaO} \times \text{TS} \times Q(\text{pulpe})$$

$$Q(\text{pulpe}) = \frac{Q(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Réagi}} \times \frac{56}{96}}{\% \text{CaO} \times \text{TS}}$$



Le débit de pulpe requis :

$$Q(\text{pulpe}) = \frac{\%SO_4(\text{Réagi}) \times Q(H_3PO_4) \times \frac{56}{96}}{\%CaO \times TS}$$

Q (pulpe) : Débit de pulpe injecté pour désulfater.

$\%SO_4^{2-}$  : Pourcentage de sulfate libre qui réagit.

Q( $H_3PO_4$ ) : Débit de la bouillie à désulfater.

$\%CaO$  : Pourcentage de la chaux dans le phosphate.

TS : Le taux de solide de la pulpe.

### III. L'essai de désulfatation à l'échelle laboratoire :

#### 1. But de manipulation

L'essai à l'échelle laboratoire consiste à ajouter des quantités différentes de la pulpe épaissie à un volume de bouillie de 500 ml pour réduire la teneur en sulfate libre.

#### 2. Mode opératoire :

##### a. L'attaque par la pulpe (désulfatation) :

- On remplit un bécher de 1000 ml par 500 ml de bouillie et on le met sur une plaque chauffante
- Chauffer la bouillie jusqu'à une température de 80°C avec l'agitation.
- Après on prend un volume de pulpe par une seringue et on l'ajoute sur la bouillie avec l'agitation au même temps. On prépare 5 échantillons en prenant 0, 5, 10, 15 et 20ml.

##### b. Mesure de la densité du filtrat de bouillie :

- Préparation de vide pour essorage du filtrat.
- Rinçage de la fiole et du Buchner.
- Contrôle de la toile filtrante.
- Procéder à la filtration.
- Remplir l'éprouvette de 250 ml.
- Plonger dans l'éprouvette un densimètre de 1200 – 1300.
- Lire directement la valeur de la densité.

c. Détermination des sulfates libres dans la bouillie :

- Principe :

Mesure de la teneur des sulfates libres (exprimés en acide sulfurique) dans l'acide phosphorique par volumétrie.

**Mode opératoire :**

A 2ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on ajoute 100ml d'eau distillée et quelques gouttes de l'indicateur coloré sulfonazo -3.

On titre avec une solution de chlorure de baryum titrée.

Après les premières gouttes de cette solution, on ajoute 10 ml d'acétone.

Le point d'équivalence est détecté par le virage de la solution du violet vers le bleu ciel.

- Expression des résultats :

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (en g/l)} = \text{Tb}(\text{BaCl}_2) \times 4.9$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (en\%)} = \frac{\text{Tb}(\text{BaCl}_2) \times 4.9 \times 100}{d}$$

avec :

Tb : Tombée de burette de BaCl<sub>2</sub> au point équivalent.

d : densité acide phosphorique (ou filtrat bouillie)

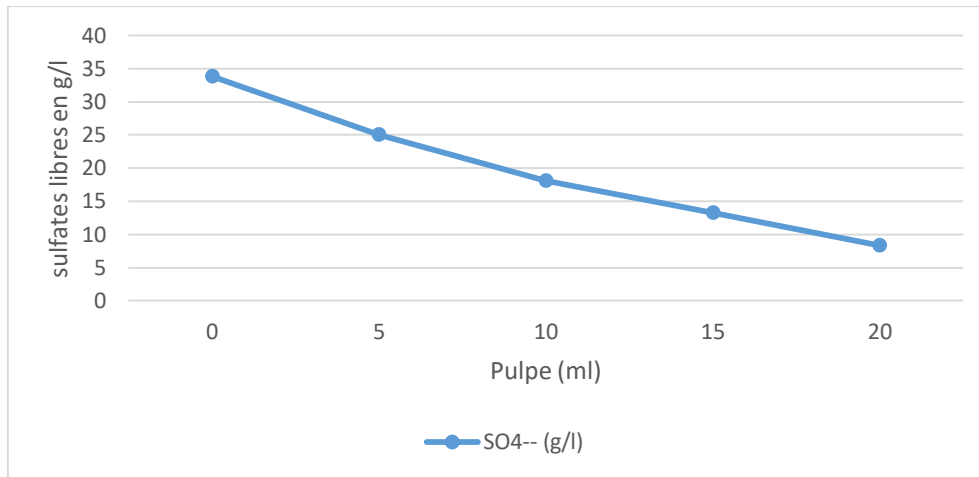
**3. Les résultats des essais laboratoire :**

On a les résultats suivants sous forme d'un tableau :

| Pulpe (ml) | Densité filtrat | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l) | %SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|------------|-----------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 0          | 1245            | 33,81                               | 2,715662651                    |
| 5          | 1266            | 24,99                               | 1,973933649                    |
| 10         | 1269            | 18,13                               | 1,428684003                    |
| 15         | 1270            | 13,23                               | 1,041732283                    |
| 20         | 1275            | 8,33                                | 0,653333333                    |

**Tableau 4 : résultats d'essai de dé-sulfatation au laboratoire**

A partir de tableau 4 on trace la figure 16 :



**Figure 16 : variation de sulfates libres (g/l) en fonction de la pulpe**

A partir de ces résultats on peut voir que la teneur en sulfates libres est diminuée directement quand on ajoute de la pulpe. Puisque la réaction (phosphate avec l'acide sulfurique) est rapide on a pu de diminuer cette concentration et atteindre une valeur de 8,33 g/l (0,65%).

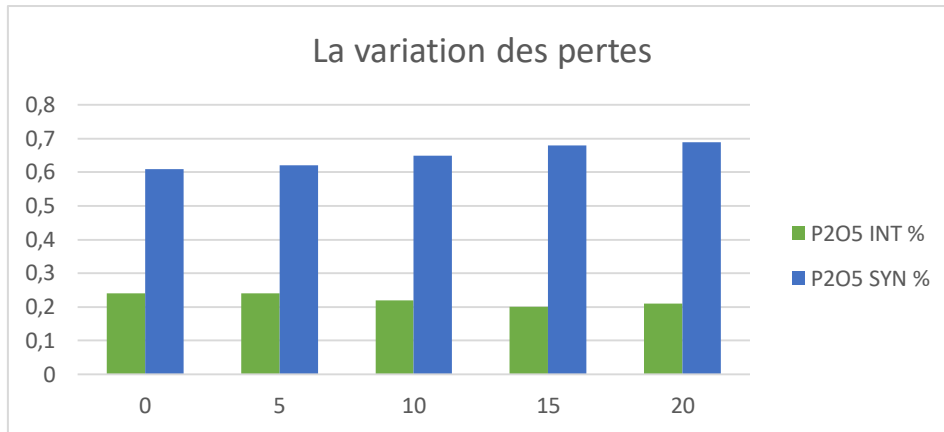
Nous avons procédé par la suite à déterminer les pertes en  $P_2O_5$  en syncristallisé et inattaquées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.

- **Les résultats d'analyse de gypse :**

| <b>Pulpe injecté</b> | <b><math>P_2O_5</math> INT %</b> | <b><math>P_2O_5</math> SYN %</b> |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <b>0</b>             | <b>0,24</b>                      | <b>0,61</b>                      |
| <b>5</b>             | <b>0,24</b>                      | <b>0,62</b>                      |
| <b>10</b>            | <b>0,22</b>                      | <b>0,65</b>                      |
| <b>15</b>            | <b>0,2</b>                       | <b>0,68</b>                      |
| <b>20</b>            | <b>0,21</b>                      | <b>0,70</b>                      |

**Tableau 5: Resultats d'analyse de gypse**

La représentation graphique des résultats dans la figure 17 :



**Figure 17 : Variation des pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> syncrystallisé et l'inattaqué**

On constate que les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> syncrystallisé sont augmentées quand on ajoute de la pulpe ces types des pertes varient inversement avec les sulfates (Si SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> diminue les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SYN augmente). Les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inattaqué presque restent stable (ils augmentent quand la teneur en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> augmente).

Pour choisir la dose optimale de pulpe à injecter il faut prendre en considération le fait de diminuer le %SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à une valeur inférieure à 2% tout en minimisant les pertes (en syncrystallisé ou en inattaquées) et en visant une teneur de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> proche de 28%. Normalement il faut faire aussi une analyse de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'acide phosphorique.

#### IV. L'essai à l'échelle industriel

Cet essai de désulfatation à l'échelle industrielle a pour objectif de calculer le débit de pulpe exacte à introduire pour atteindre les exigences des clients de l'OCP.

##### 1. Les paramètres de marche :

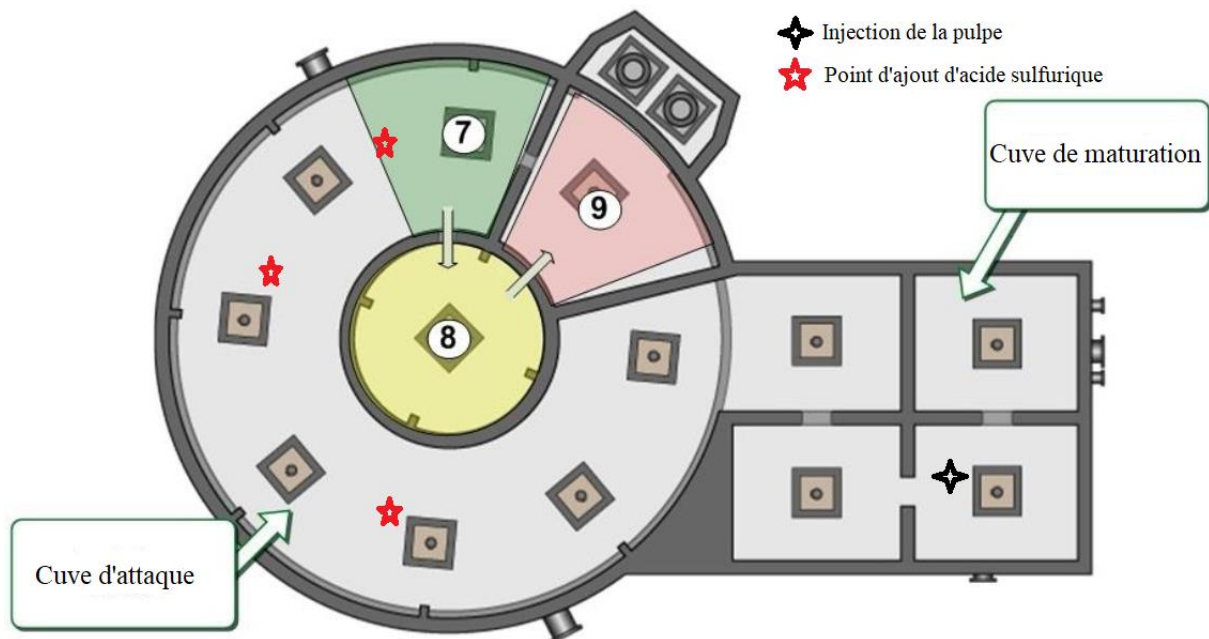
L'attaque est une étape clé et primordiale qui affecte en grande partie les performances de l'unité, elle est régie par les paramètres suivant :

- **Sulfates libre** : La stabilité des sulfates dans la cuve d'attaque est un indicateur de stabilité de la marche. Surtout un titre en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la bouillie de 28 à 32 g/l, cette condition est optimale d'une attaque correcte et d'une bonne formation des cristaux dans la bouillie.
- **Température de la bouillie** : Une augmentation de la température favorise l'attaque. La température de la cuve d'attaque doit être comprise entre 78 et 80°C pour le procédé dihydrate.

- **La granulométrie du phosphate broyé** : Une granulométrie très fine favorise l'attaque vue la surface réactionnelle qui se présente.
- **Taux de solide** : (30-32%) Le taux de solide conditionne la densité de la bouillie. Quand le taux de solide augmente, l'agitation de la bouillie, ainsi que son homogénéisation devient difficile.
- **L'agitation** : une bonne agitation pour bien homogénéiser la bouillie.
- **Débit de la bouillie à dé-sulfater**
- **Débit de la pulpe à injecter**

## 2. La dé-sulfatation d'acide phosphorique à JFC3 :

La dé-sulfatation se fait par la réaction entre les sulfates libres  $\text{SO}_4^{2-}$  et le  $\text{CaO}$  contenu dans le phosphate. A JFC3 unité de phosphorique, une partie de la pulpe épaissie destinée à alimenter la cuve de maturation a été utilisée pour une dé-sulfatation au niveau du 3<sup>ème</sup> digesteur (12<sup>ème</sup> compartiment) comme le montre le point d'injection de la pulpe la figure 18.



**Figure 18 : point d'injection de la pulpe pour dé-sulfater l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$**

L'essai à l'échelle industrielle été établi sur une période du **02/04/19** à **14h30** jusqu'à **07/04/19** à **6h30**. On a injecté un débit de  $22\text{m}^3/\text{h}$  pour un objectif d'atteindre des valeurs en sulfate libre proche de 1,5%.

On a procédé à un prélèvement de deux échantillons chaque heure durant la période de l'essai l'un au niveau du 1<sup>er</sup> digesteur (en amont du point d'injection de la pulpe) et l'autre à la sortie du 4<sup>ème</sup> digesteur (en aval du point d'injection de la pulpe).

Ces échantillons ont été analysés pour déterminer leurs teneurs en  $SO_4^{2-}$  (sulfate libre)

a. La variation des sulfates libres au niveau de 1<sup>er</sup> digesteur :

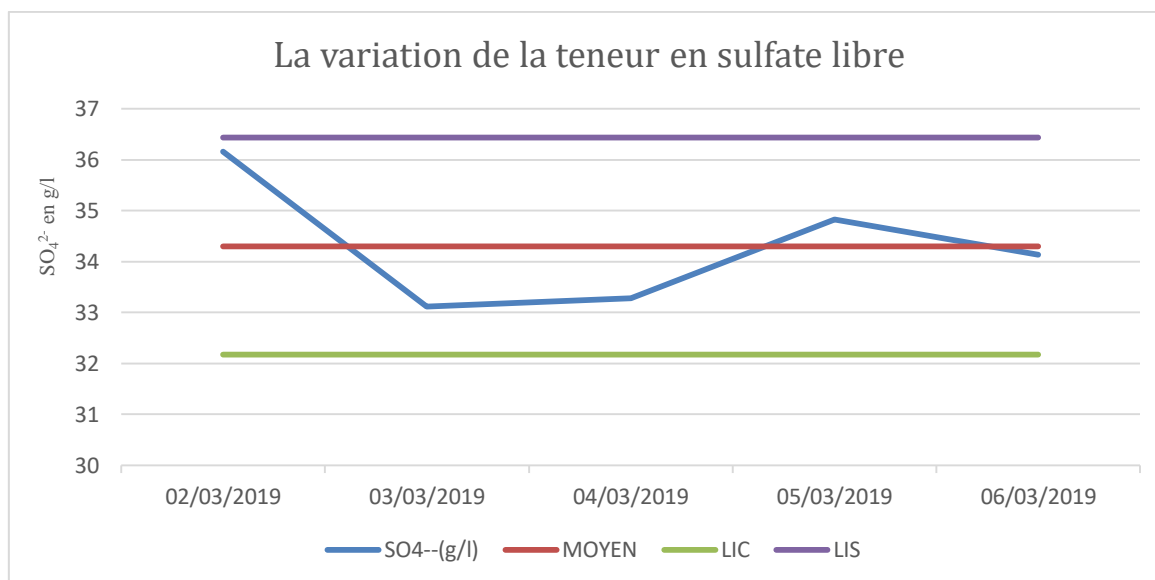
Les résultats d'analyses de la teneur en sulfate libre au niveau du 1<sup>er</sup> digesteur (avant injection de la pulpe) sont regroupés dans le **tableau 6**.

Les valeurs moyennes sont données au tableau 6 d'après une étude statistique qu'on a fait.

|            | $SO_4^{2-}$ (g/l) | MOYEN       | LIC       | LIS       |
|------------|-------------------|-------------|-----------|-----------|
| 02/03/2019 | 36,162            | 34,30573333 | 32,171761 | 36,439706 |
| 03/03/2019 | 33,12             | 34,30573333 | 32,171761 | 36,439706 |
| 04/03/2019 | 33,27916667       | 34,30573333 | 32,171761 | 36,439706 |
| 05/03/2019 | 34,83083333       | 34,30573333 | 32,171761 | 36,439706 |
| 06/03/2019 | 34,13666667       | 34,30573333 | 32,171761 | 36,439706 |

**Tableau 6: Résultats d'analyse de la teneur en sulfate libre durant la période d'essai**

D'après l'étude statistique qu'on a faite on obtient le graphe suivant (figure 19) :



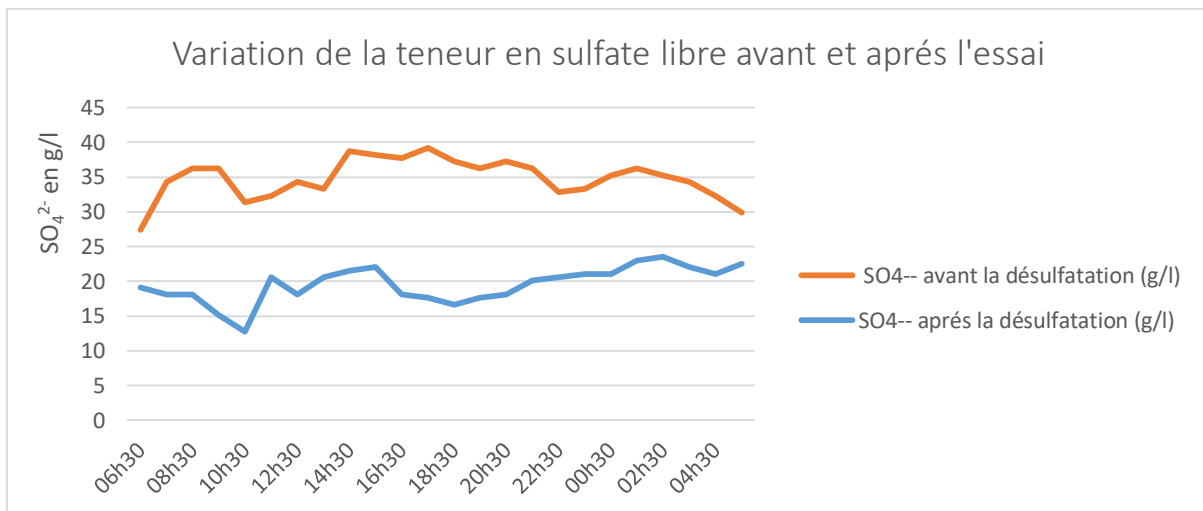
**Figure 19 : La variation de la teneur en sulfate libre au niveau du 1<sup>er</sup> digesteur durant les 5 jours d'essai**

La courbe de variation de la teneur des sulfates libres durant le **02/04/19** jusqu'à **06/04/19**, montre qu'il y a une variation normale et de cette teneur puisque ça reste entre les limites supérieur et inférieur.

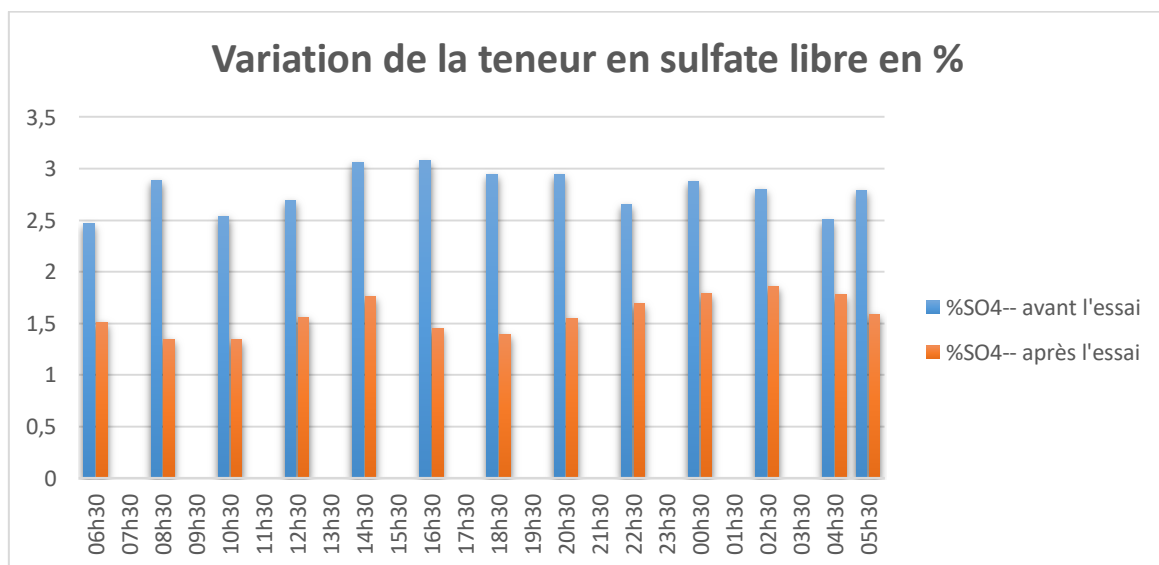
**b. Variation des sulfates libres après désulfatation :**

On se basant sur les résultats d'analyse de dé-sulfatation de l'acide phosphorique de la journée **05/04/2019** qui sont représentés sous forme d'un tableau dans l'**annexe 3**. Voir (**Tableau 4-4**)

Selon les résultats de **tableau 4-4** on a pu de tracer le graphe de réduction de la teneur en sulfate libre :



**Figure 20 : Variation de la teneur en sulfate libre en (g/l) durant la journée 05/04/2019**



**Figure 21 : Variation de la teneur en sulfate libre en (%) durant la journée 05/04/2019**

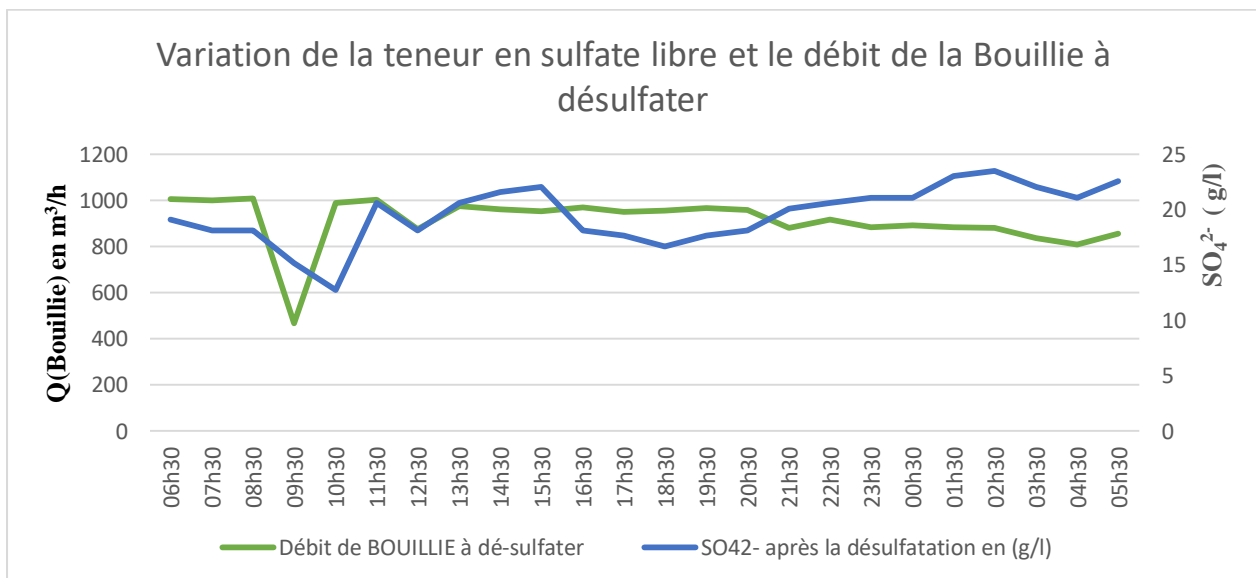
Les résultats qu'on a obtenus de ces graphs sont positifs parce qu'on a pu de réduire la teneur en sulfate libre jusqu'à des valeurs aux alentours de 1,5% au lieu de 3% avec une stabilité et une bonne marche de la production journalier durant la période d'essai.

c. **Variation des sulfates libres avec la bouillie :**

D'après la procédure de dé-sulfatation d'acide phosphorique qui est citée précédemment, on injecte un débit fixe de la pulpe qui est de 22m<sup>3</sup>/h dans la bouillie, mais le débit de la bouillie varie en fonction du temps. On se propose de déterminer son influence sur les résultats de réduction de la teneur en sulfate libre.

Les résultats de la variation de la teneur en sulfate libre avec le débit de la bouillie à dé-sulfater sont regroupés dans l'**annexe 4, tableau 4-7**.

A partir de ces résultats on trace les courbes suivantes :



**Figure 22 : Variation de la teneur en sulfate libre et le débit de la bouillie à désulfater durant la journée 05/04/2019**

À partir de ce dernier graph (au cours de la journée), on peut constater que le sulfate libre varie avec le débit de la bouillie (la cadence). Si la cadence augmente au fur et à mesure la teneur en sulfate libre augmente. Il y a une fluctuation de la teneur en sulfate libre et le débit de la bouillie à dé-sulfater dans le même sens

Par exemple à 9h30 on a une diminution de débit à partir de 1000 m<sup>3</sup>/h jusqu'à 500 m<sup>3</sup>/h, au même temps la teneur en sulfate libre est diminué tends vers une valeur de 12g/l. Et l'injection de la pulpe reste la même (22m<sup>3</sup>/h).

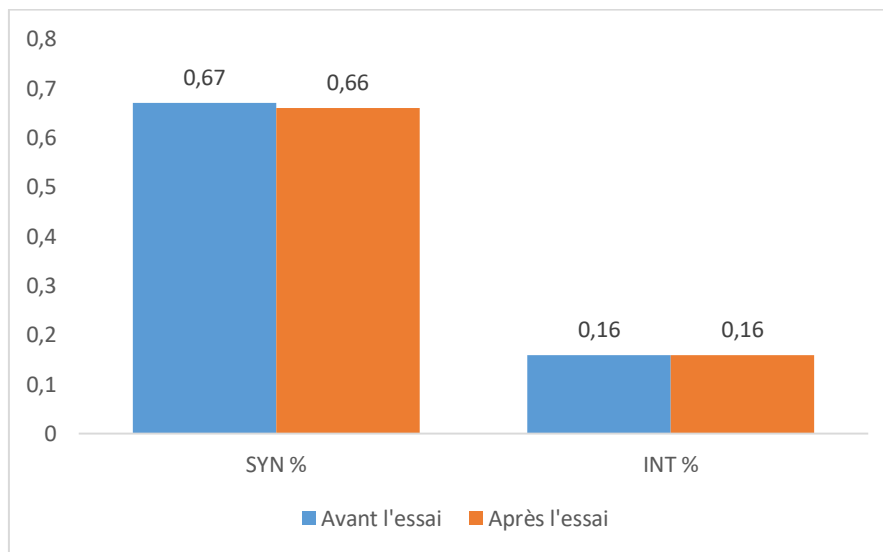


d. L'effet sur les pertes :

Les résultats d'analyse des pertes en syncristallisés et en inattaquées sont présentés dans le **tableau 7**. On fait cette étude pour déterminer l'influence de réduction de la teneur en sulfate libre sur les pertes en syncristallisés et en inattaquées

|               | SYN % | INT % |
|---------------|-------|-------|
| Avant l'essai | 0,67  | 0,16  |
| Après l'essai | 0,66  | 0,16  |

**Tableau 7 : les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**



**Figure 23 : les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Tout au long de cette journée on n'a aucune influence sur les pertes de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. pas d'impact sur les pertes en syncristallisé ou en inattaquée car on n'a pas réduit la teneur en sulfates à des valeurs très basse.

3. L'effet de l'essai sur le produit final dans les bacs de stockage :

a. Stockage d'acide 28% :

➤ **La teneur en sulfate libre et le titre de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :**

D'après les résultats d'analyse des bacs de stockage d'acide 28% qui sont regroupés dans le **tableau 8**, on peut déterminer l'influence de réduction de la teneur en sulfate libre sur le titre de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

| jour       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l) | Densité | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> % | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % |
|------------|-------------------------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|
| 02/04/2019 | 25,92                               | 1274    | 2,03453689                      | 26,24                           |
| 03/04/2019 | 21,1925                             | 1280    | 1,65566406                      | 26,3175                         |
| 04/04/2019 | 24,255                              | 1279    | 1,89640344                      | 25,9775                         |
| 05/04/2019 | 24,255                              | 1272    | 1,90683962                      | 25,86                           |
| 06/04/2019 | 26,46                               | 1270    | 2,08346457                      | 25,745                          |
| 07/04/2019 | 30,625                              | 1267    | 2,41712707                      | 25,675                          |
| 08/04/2019 | 30,0125                             | 1257    | 2,38762928                      | 24,485                          |
| 09/04/2019 | 31,33                               | 1258    | 2,49046105                      | 24,63                           |
| 10/04/2019 | 35,8925                             | 1255    | 2,85996016                      | 24,61                           |

Tableau 8: Sulfates libres d'acide 28% et le titre de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le stockage

Selon le tableau au-dessus on trace le graphe suivant :

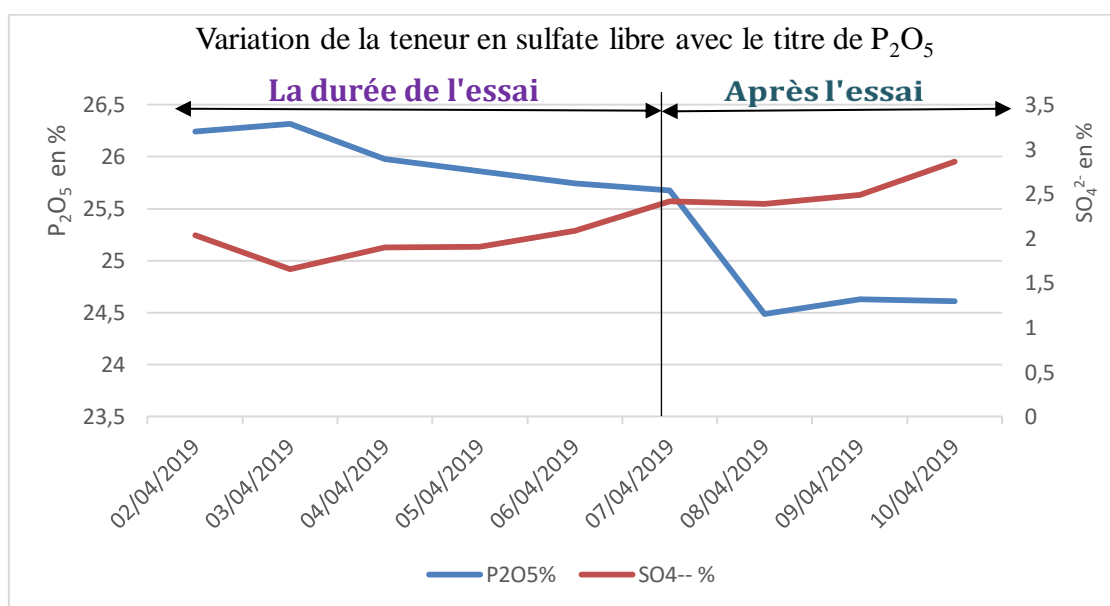


Figure 24 : La variation de la teneur en sulfate libre avec le titre de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d'acide 28% dans le stockage

Au cours de l'essai de dé-sulfatation (à partir de 02/04/19 jusqu'à 06/04/19) on peut voir que la teneur en sulfate libre est diminué à une valeur inférieure à 2%. Par contre le titre de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été augmenté jusqu'à des valeurs proche de 26% (normalement il se situe aux alentours de 24%).

Après cet essai (07/04/19) la teneur en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est augmentée progressivement jusqu'à 2,85%.

En outre le titre de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est diminué à 24,61%.

Donc la teneur en sulfates libres est inversement proportionnelle au titre de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### b. Stockage d'acide 54% :

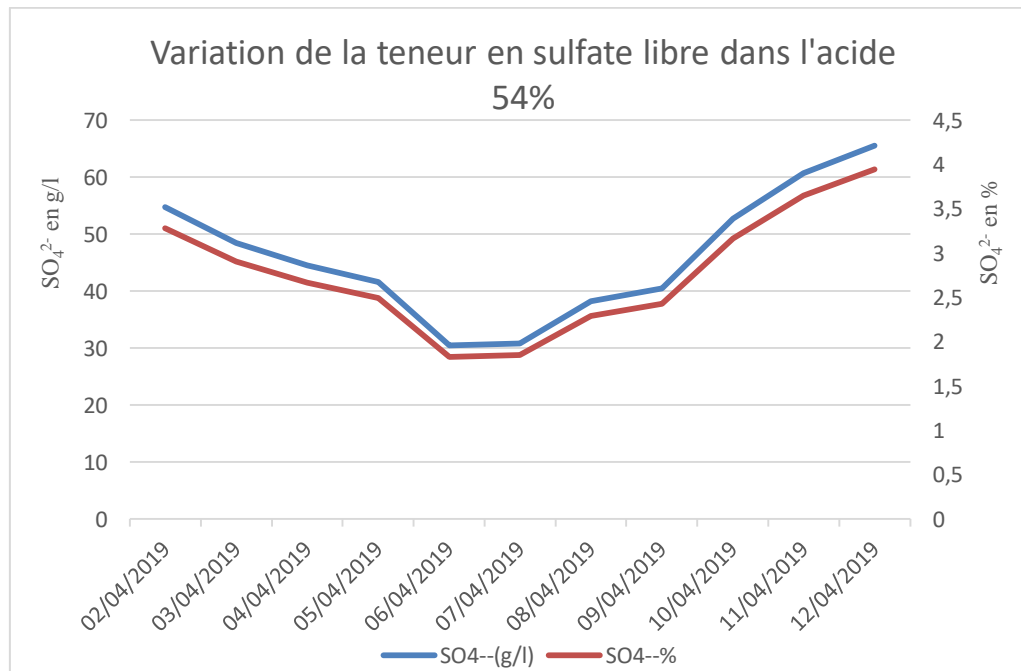
##### ➤ La teneur en Sulfate libre :

Les résultats d'analyse des bacs de stockage d'acide phosphorique 54% qui sont présentés dans le **tableau 9**, est pour objectif de déterminer l'influence de réduction de la teneur en sulfate libre de l'acide 28% sur l'acide 54%.

| jour       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l) | Densité | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> % |
|------------|-------------------------------------|---------|---------------------------------|
| 02/04/2019 | 54,7166667                          | 1668    | 3,2803757                       |
| 03/04/2019 | 48,5033333                          | 1667    | 2,90961808                      |
| 04/04/2019 | 44,5333333                          | 1668    | 2,66986411                      |
| 05/04/2019 | 41,65                               | 1670    | 2,49401198                      |
| 06/04/2019 | 30,5433333                          | 1672    | 1,82675439                      |
| 07/04/2019 | 30,87                               | 1667    | 1,85182963                      |
| 08/04/2019 | 38,2833333                          | 1670    | 2,29241517                      |
| 09/04/2019 | 40,4666667                          | 1664    | 2,43189103                      |
| 10/04/2019 | 52,7566667                          | 1666    | 3,16666667                      |
| 11/04/2019 | 60,76                               | 1663    | 3,653638                        |
| 12/04/2019 | 65,4966667                          | 1661    | 3,9432069                       |

**Tableau 9: La teneur en sulfate libre dans l'acide 54%**

On trace le graph de variation de la teneur en sulfate libre dans l'acide phosphorique 54% (**figure 25**).



**Figure 25 : La variation de la teneur en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans l'acide 54%**

Les résultats obtenu dans ce graphe est positif. On a pu de diminuer la teneur en sulfate libre dans l'acide 54% à des valeurs très basse par rapport à l'état normale de production.

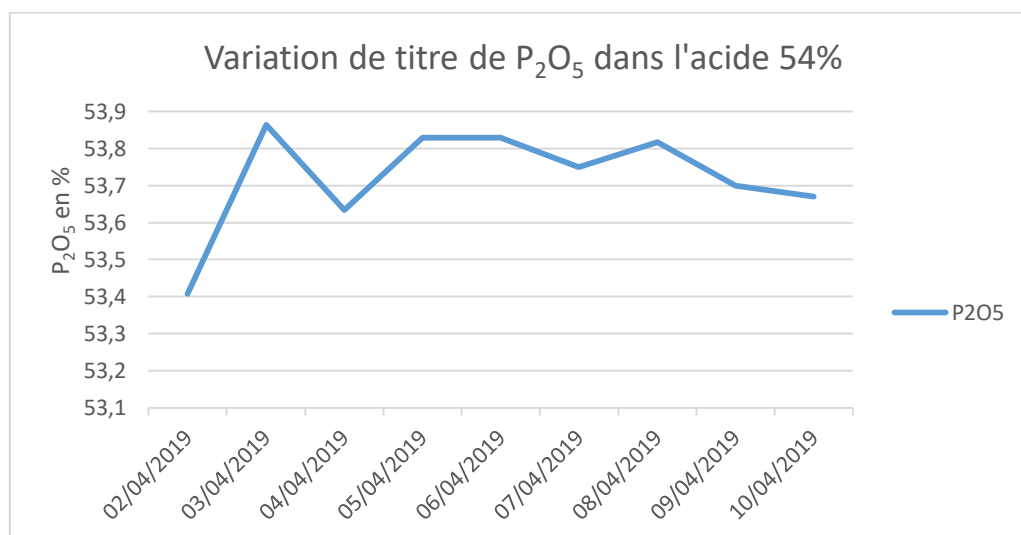
Les deux courbes montrent que la concentration des sulfates libres diminue à partir de premier jour d'essai jusqu'à la journée de 07/04/19 et atteindre une valeur de 1,82%, après ça commencent à augmenter progressivement jusqu'à 3,94%.

➤ **Le titre de  $P_2O_5$  :**

D'après les résultats du **tableau 11**, on peut déterminer l'influence de réduction de la teneur en sulfate libre sur le titre de  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique 54%. C'est pour cela on trace le graph de la **figure 26**.

| JOUR       | $P_2O_5$ % |
|------------|------------|
| 02/04/2019 | 53,4066667 |
| 03/04/2019 | 53,8633333 |
| 04/04/2019 | 53,6333333 |
| 05/04/2019 | 53,83      |
| 06/04/2019 | 53,83      |
| 07/04/2019 | 53,75      |
| 08/04/2019 | 53,8166667 |
| 09/04/2019 | 53,7       |
| 10/04/2019 | 53,67      |

**Tableau 10: le titre de  $P_2O_5$  dans l'acide 54%**



**Figure 26 : L'évolution du titre de  $P_2O_5$  dans l'acide 54%**

A partir de ce dernier graphe on peut montrer que le titre de  $P_2O_5$  est augmenté un peu de sa valeur initiale (53,4%) et atteindre à des valeurs proches de 54%. Le titre de  $P_2O_5$  commence à diminuer après 3 jours de l'arrêt de l'essai (l'effet sur le titre de  $P_2O_5$  dans les bacs de stockage prend du temps pour qu'il apparait, presque 3jours après de l'arrêt de l'essai)

## CONCLUSION

Dans notre sujet qui concerne la dé-sulfatation d'acide phosphorique à jorf lasfer unité phosphorique on a l'occasion d'avoir une idée générale sur le rôle des différentes étapes de production d'acide phosphorique au sein de l'atelier JFC3. Pour donner au lecteur une vision claire sur le procédé de fabrication afin qu'il puisse mieux suivre notre travail.

La recherche bibliographique de ce travail est effectuée pour mise en évidence l'importance de la purification d'acide phosphorique afin de réduire la teneur en sulfate libre. Ainsi que l'influence de la teneur en sulfate libre sur les pertes de  $P_2O_5$ .

Cette réduction se fait par l'opération de dé-sulfatation qui consiste à ajouter le phosphate sous forme d'une pulpe. La quantité à ajouter dépend de la teneur de sulfates libres présents dans l'acide, C'est ainsi que le bilan matière a permis de calculer le débit exact de phosphate à introduire pour réduire cette teneur.

L'étude expérimentale qu'on a faite à l'échelle laboratoire, on prend 5 échantillons et on injecte des quantités différentes de pulpe (0, 5, 10, 15 et 20ml) dans un volume fixe de la bouillie (500ml) et on a pu de réduire la teneur en  $SO_4^{2-}$  à une valeur de 0,65%, mais on trouve que les pertes  $P_2O_5$  en syncristallisé augmente de 15%.

L'essai à l'échelle industrielle nous a permis de réduire la teneur en sulfate libre et de voir l'influence de dé-sulfatation sur le titre de  $P_2O_5$ . L'injection de la pulpe ( $22m^3/h$ ) se fait dans le 3<sup>ème</sup> digesteur de la cuve de maturation, et on a procédé à un prélèvement de deux échantillons chaque heure durant la période d'essai (l'un avant et l'autre après le point d'injection de la pulpe). Ces deux ont été échantillons analysés pour déterminer leurs teneurs en sulfate libre.

On a pu d'atteindre l'objectif de l'essai (réduire la teneur en sulfate libre jusqu'à des valeurs proches de 1,5%) sans influence sur les pertes en syncristallisé ou en inattaquée.

Les analyses des bacs de stockage d'acide phosphorique montrent qu'il y a une augmentation de titre de  $P_2O_5$  à des valeurs proches de 28% donc un bénéfice sur la qualité de produit.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <http://www.ocpgroup.ma/fr/group/group-overview>
- [2] Formation " Production d'acide phosphorique ", Complexe industriel Jorf Lasfar JFC3
- [3] **MECIBAH W**, " Elimination des métaux lourds de l'acide phosphorique par un procédé membranaire", THÈSE DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE DE BADJI MOKHTAR ANNABA, **2013**
- [4] JACOBS Engineering, Manuel opératoire, Usine de production d'acide phosphorique(JFC3)
- [5] MP 3/4 ligne E, acide phosphorique, "Les principes fonctionnement de cuve d'attaque et maturation", JACOBS ANULAR REACTOR FILTER ACID, Août 2011
- [6] Le groupe PRAYON TECHNOLOGIES, " Concentration de l'acide phosphorique", Engis (Belgique)
- [7] Formation phosphorique pour Chef d'atelier "Chimie du procédé de la production d'acide phosphorique 29% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> "

# **Annexes**

## Annexe 1 : Les schémas d'attaques-filtration

### 1-1. Schéma d'attaque

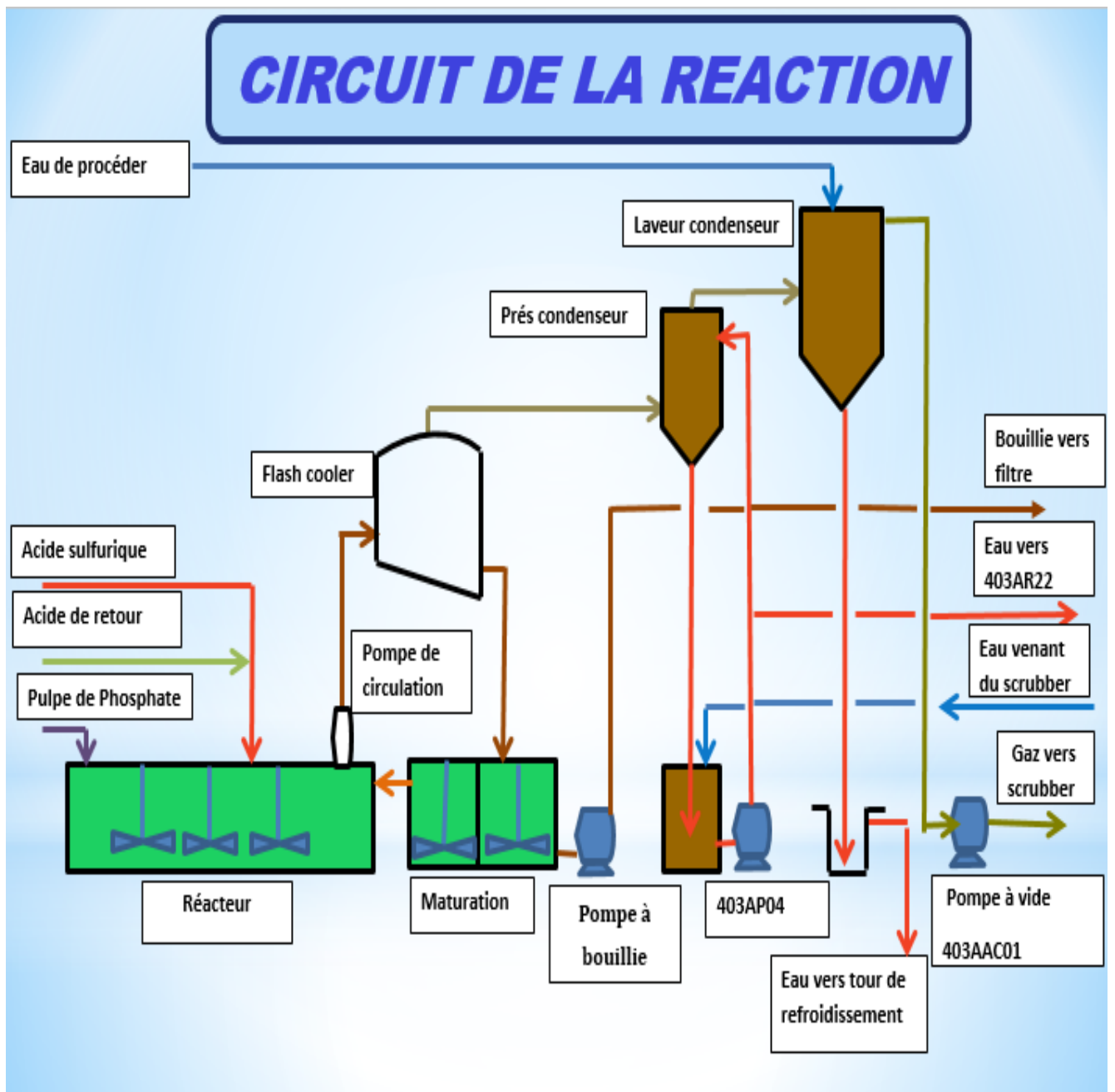


Figure 1 : Schéma d'attaque de l'acide phosphorique



## 1-2. Schéma de filtration

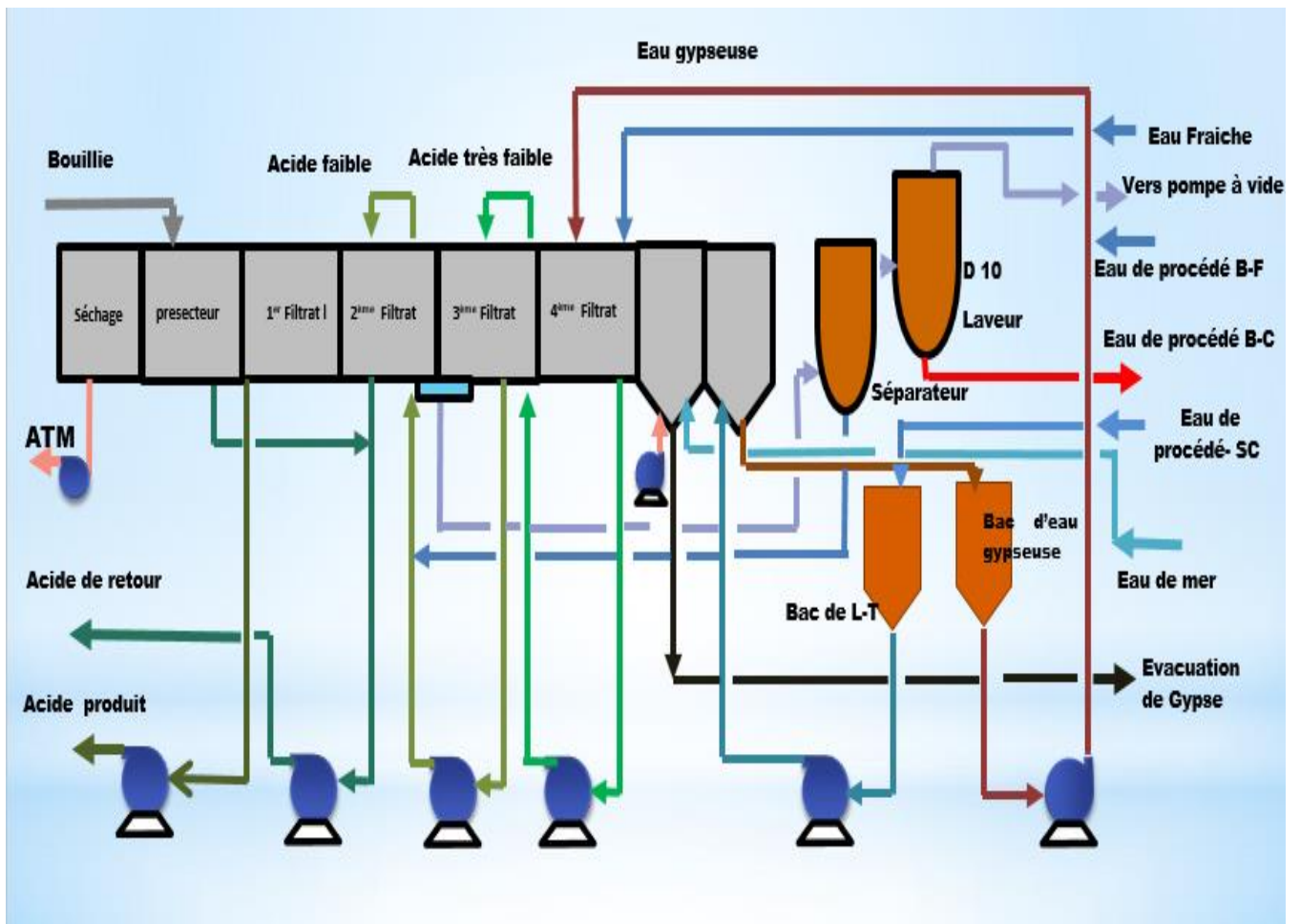


Figure 2 : Schéma de filtration de l'acide phosphorique

## Annexe 2 :

### 2-1. Schéma de concentration d'acide phosphorique(CAP)

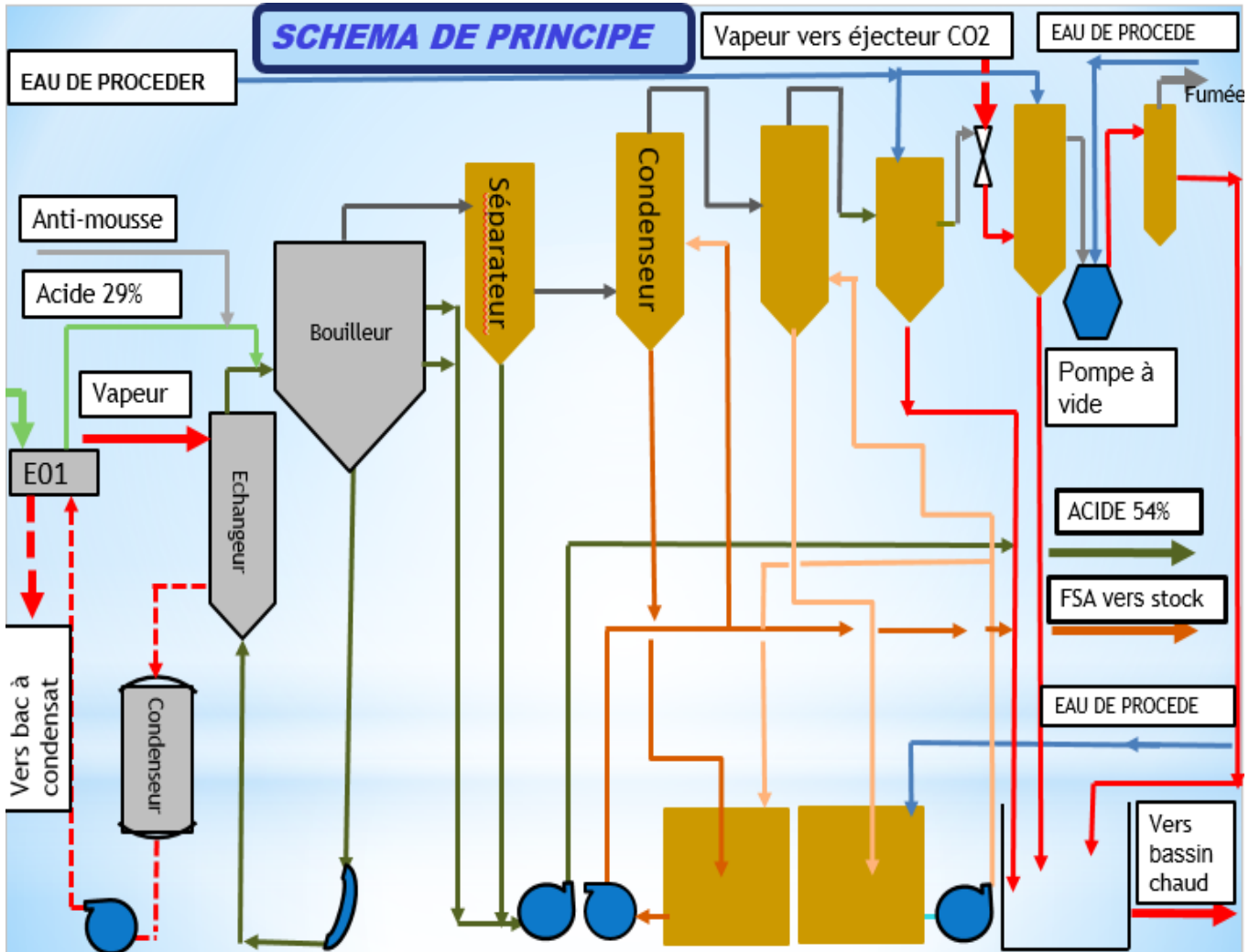


Figure 3: Schéma de concentration d'acide phosphorique

## Annexe 3 :

### 3-1. l'essai de dé-sulfation au laboratoire :



Figure 4 : La bouillie en agitation



Figure 5 : Introduire le thermomètre



Figure 6 : L'ajoute de pulpe A 80°C



Figure 7 : Filtration de la bouillie



**Figure 8 : Mesure de la densité avec un densimètre**



**Figure 9 : Solution préparé pour le doser**



**Figure 10 : Solution après dosage**

3-2. CALCUL DU COEFFICIENT 4.9 :



Au point d'équivalence :

$$N_a * V_a = N_b * V_b$$

$$N_a ? , \quad N_b=0.2 \quad V_b = T_b \text{ (tombée de burette)}$$

$$N_a = 2C$$

La concentration massique :

$$C_m = M_m * N_a / 2 \quad \text{avec } M_m = 98 \text{ g/mol}$$

$$C_m = N_b * V_b * 98 / 2V_a$$

$$C_m = (0.2 * 98) * T_b / 2 * 2 = 4.9 * T_b$$

$$\mathbf{C_m = 4.9 * T_b}$$

## **Annexe 4 : les analyses d'essai dé-sulfatation à l'échelle industrielle**

### 4-1. Les résultats d'essai de 02/04/2019 :

|       | <b>densité Bouillie</b> | <b>TS Bouillie</b> | <b>densité filtrat Bouillie</b> | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> avant la désulfatation en (g/l)</b> | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> après la désulfatation en (g/l)</b> | <b>densité acide très faible</b> | <b>Densité acide produit 28</b> | <b>Sulfates libres réagit (g/l)</b> |
|-------|-------------------------|--------------------|---------------------------------|--|--|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 15h30 | 1450                    | 29,78              | 1251                            | 36,26  | 24,5   |                                  |                                 | 11,76                               |
| 16h30 | 1448                    | 29,45              | 1250                            | 39,69  | 20,58  | 1048                             | 1230                            | 19,11                               |
| 17h30 | 1452                    | 30,41              | 1248                            | 34,3   | 19,11  |                                  |                                 | 15,19                               |
| 18h30 | 1455                    | 30,91              | 1247                            | 27,93  | 20,58  | 1050                             | 1240                            | 7,35                                |
| 19h30 | 1454                    | 30,66              | 1248                            | 32,34  | 27,44  |                                  |                                 | 4,9                                 |
| 20h30 | 1453                    | 30,53              | 1248                            | 35,28  | 25,97  | 1039                             | 1235                            | 9,31                                |
| 21h30 | 1448                    | 29,89              | 1253                            | 28,91  | 26,95  |                                  |                                 | 1,96                                |
| 22h30 | 1464                    | 31,34              | 1253                            | 36,75  | 25,97  | 1088                             | 1235                            | 10,78                               |
| 23h30 | 1460                    | 30,35              | 1257                            | 40,67  | 23,03  |                                  |                                 | 17,64                               |
| 00h30 | 1459                    | 30,58              | 1254                            | 36,26  | 27,44  | 1083                             | 1235                            | 8,82                                |
| 01h30 | 1458                    | 30,93              | 1250                            | 35,28  | 24,99  |                                  |                                 | 10,29                               |
| 02h30 | 1461                    | 31,31              | 1250                            | 36,26  | 24,01  | 1117                             | 1230                            | 12,25                               |
| 03h30 | 1465                    | 31,35              | 1254                            | 39,69  | 25,48  |                                  |                                 | 14,21                               |
| 04h30 | 1467                    | 31,48              | 1255                            | 44,1   | 25,97  | 1092                             | 1238                            | 18,13                               |
| 05h30 | 1465                    | 31,23              | 1255                            | 38,71  | 19,11  |                                  |                                 | 19,6                                |

#### 4-2. Les résultats d'essai de 03/04/2019

|        | Densité Bouillie | TS Bouillie | Densité filtrat Bouillie | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> avant la désulfatation en (g/l) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> après la désulfatation en (g/l) | Densité très faible | Densité d'acide produit | Sulfates libres réagit (g/l) |
|--------|------------------|-------------|--------------------------|---|---|---------------------|-------------------------|------------------------------|
| 06:30  | 1456             | 30,68       | 1250                     | 36,26   | 19,6  | 1077                | 1246                    | 16,66                        |
| 07:30  | 1456             | 30,44       | 1252                     | 34,79   | 19,6  |                     |                         | 15,19                        |
| 08:30  | 1456             | 30,32       | 1253                     | 35,77   | 20,09   | 1073                | 1245                    | 15,68                        |
| 09:30  | 1458             | 30,57       | 1253                     | 34,79   | 23,52   |                     |                         | 11,27                        |
| 10:30  | 1456             | 29,83       | 1257                     | 39,2  | 23,52   | 1040                | 1244                    | 15,68                        |
| 11:30  | 1458             | 30,21       | 1256                     | 38,22   | 21,56   |                     |                         | 16,66                        |
| 12:30  | 1456             | 29,83       | 1257                     | 34,79   | 20,58   | 1107                | 1244                    | 14,21                        |
| 13:30  | 1460             | 30,47       | 1256                     | 34,3  | 20,09   |                     |                         | 14,21                        |
| 14:30  | 1457             | 30,44       | 1253                     | 31,36   | 21,07   | 1040                | 1236                    | 10,29                        |
| 15:30  | 1453             | 30,41       | 1249                     | 31,85   | 21,56   |                     |                         | 10,29                        |
| 16:30  | 1450             | 30,63       | 1244                     | 30,38   | 21,56   | 1032                | 1232                    | 8,82                         |
| 17:30  | 1446             | 30,6        | 1240                     | 31,85   | 23,03   |                     |                         | 8,82                         |
| 18:30  | 1444             | 30,23       | 1241                     | 28,42   | 23,03   | 1030                | 1229                    | 5,39                         |
| 19:30  | 1445             | 29,87       | 1245                     | 29,4  | 20,09   |                     |                         | 9,31                         |
| 20:30  | 1449             | 30,26       | 1246                     | 29,4  | 18,03   | 1055                | 1256                    | 11,37                        |
| 21:30  | 1456             | 30,68       | 1250                     | 30,38   | 23,52   |                     |                         | 6,86                         |
| 22:30  | 1460             | 31,07       | 1251                     | 32,34   | 25,48   | 1105                | 1239                    | 6,86                         |
| 23:30  | 1463             | 31,33       | 1252                     | 34,79   | 23,03   |                     |                         | 11,76                        |
| 00 :30 | 1464             | 31,46       | 1252                     | 31,46   | 23,03   | 1050                | 1242                    | 8,43                         |
| 01:30  | 1457             | 30,8        | 1250                     | 31,85   | 20,09   |                     |                         | 11,76                        |
| 02:30  | 1455             | 30,19       | 1253                     | 31,36   | 19,6  | 1168                | 1242                    | 11,76                        |
| 03:30  | 1450             | 29,42       | 1254                     | 33,32   | 19,6  |                     |                         | 13,72                        |
| 04:30  | 1446             | 28,9        | 1254                     | 34,3  | 19,6  | 1051                | 1245                    | 14,7                         |
| 05:30  | 1445             | 28,64       | 1255                     | 34,3  | 24,99   |                     |                         | 9,31                         |

#### 4-3. Les résultats d'essai de 04/04/2019

|       | Densité Bouillie | TS Bouillie | Densité filtrat Bouillie | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> avant la désulfatation en (g/l) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> après la désulfatation en (g/l) | Densité très faible | Densité d'acide produit | Sulfates libres réagit (g/l) |
|-------|------------------|-------------|--------------------------|---|---|---------------------|-------------------------|------------------------------|
| 06h30 | 1447             | 28,9        | 1255                     | 40,18   | 26,46   | 1052                | 1241                    | 13,72                        |
| 07h30 | 1448             | 29,04       | 1255                     | 41,16   | 25,48   |                     |                         | 15,68                        |
| 08h30 | 1448             | 29,4        | 1252                     | 41,65   | 25,97   | 1045                | 1245                    | 15,68                        |
| 09h30 | 1448             | 29,77       | 1249                     | 39,69   | 21,07   |                     |                         | 18,62                        |
| 10h30 | 1450             | 29,53       | 1251                     | 34,3  | 17,15   | 1070                | 1239                    | 17,15                        |
| 11h30 | 1452             | 29,68       | 1254                     | 26,46   | 18,13   |                     |                         | 8,33                         |
| 12h30 | 1456             | 30,19       | 1254                     | 27,93   | 11,27   | 1125                | 1237                    | 16,66                        |
| 13h30 | 1456             | 29,95       | 1256                     | 28,91   | 18,62   |                     |                         | 10,29                        |
| 14h30 | 1468             | 30,89       | 1261                     | 33,32   | 18,13   | 1165                | 1244                    | 15,19                        |
| 15h30 | 1464             | 30,26       | 1262                     | 36,26   | 16,66   |                     |                         | 19,6                         |
| 16h30 | 1460             | 29,86       | 1261                     | 34,3  | 14,7  | 1148                | 1250                    | 19,6                         |
| 17h30 | 1458             | 29,72       | 1260                     | 29,4  | 13,72   |                     |                         | 15,68                        |
| 18h30 | 1466             | 31,23       | 1256                     | 28,91   | 13,23   | 1142                | 1245                    | 15,68                        |
| 19h30 | 1466             | 31,59       | 1253                     | 26,95   | 13,72   |                     |                         | 13,23                        |
| 20h30 | 1459             | 31,77       | 1244                     | 26,46   | 16,66   | 1113                | 1233                    | 9,8                          |
| 21h30 | 1457             | 30,92       | 1249                     | 32,34   | 18,13   |                     |                         | 14,21                        |
| 22h30 | 1458             | 31,05       | 1249                     | 33,81   | 19,11   | 1100                | 1232                    | 14,7                         |
| 23h30 | 1462             | 31,44       | 1250                     | 34,3  | 19,6  |                     |                         | 14,7                         |
| 00h30 | 1457             | 31,16       | 1247                     | 33,32   | 18,62   | 1098                | 1233                    | 14,7                         |
| 01h30 | 1450             | 30,63       | 1244                     | 32,83   | 20,58   |                     |                         | 12,25                        |
| 02h30 | 1450             | 30,75       | 1243                     | 33,32   | 20,09   | 1091                | 1224                    | 13,23                        |
| 03h30 | 1449             | 30,62       | 1243                     | 34,3  | 21,56   |                     |                         | 12,74                        |
| 04h30 | 1451             | 30,64       | 1245                     | 34,79   | 20,09   | 1079                | 1226                    | 14,7                         |
| 05h30 | 1456             | 31,04       | 1247                     | 33,81   | 17,64   |                     |                         | 16,17                        |



#### 4-4. Les résultats d'essai de 05/04/2019

|       | Densité Bouillie | TS Bouillie | Densité filtrat Bouillie | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> avant la désulfatation en (g/l) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> après la désulfatation en (g/l) | Densité très faible | Densité d'acide produit | Sulfates libres réagit (g/l) |
|-------|------------------|-------------|--------------------------|---|---|---------------------|-------------------------|------------------------------|
| 06h30 | 1456             | 30,67       | 1250                     | 27,44   | 19,11   | 1109                | 1232                    | 8,33                         |
| 07h30 | 1456             | 30,43       | 1252                     | 34,3  | 18,13   |                     |                         | 16,17                        |
| 08h30 | 1458             | 30,2        | 1256                     | 36,26   | 18,13   | 1131                | 1236                    | 18,13                        |
| 09h30 | 1457             | 30,08       | 1256                     | 36,26   | 15,19   |                     |                         | 21,07                        |
| 10h30 | 1457             | 30,44       | 1253                     | 31,36   | 12,75   | 1064                | 1239                    | 18,61                        |
| 11h30 | 1460             | 30,7        | 1254                     | 32,34   | 20,58   |                     |                         | 11,76                        |
| 12h30 | 1456             | 29,95       | 1256                     | 34,3  | 18,13   | 1050                | 1240                    | 16,17                        |
| 13h30 | 1457             | 30,08       | 1256                     | 33,32   | 20,58   |                     |                         | 12,74                        |
| 14h30 | 1456             | 29,59       | 1259                     | 38,71   | 21,56   | 1094                | 1238                    | 17,15                        |
| 15h30 | 1458             | 30,21       | 1256                     | 38,22   | 22,05   |                     |                         | 16,17                        |
| 16h30 | 1454             | 30,18       | 1252                     | 37,73   | 18,13   | 1089                | 1233                    | 19,6                         |
| 17h30 | 1454             | 30,42       | 1250                     | 39,2  | 17,64   |                     |                         | 21,56                        |
| 18h30 | 1452             | 30,29       | 1249                     | 37,24   | 16,66   | 1068                | 1234                    | 20,58                        |
| 19h30 | 1450             | 30,39       | 1246                     | 36,26   | 17,64   |                     |                         | 18,62                        |
| 20h30 | 1455             | 30,55       | 1250                     | 37,24   | 18,13   | 1072                | 1238                    | 19,11                        |
| 21h30 | 1452             | 30,16       | 1250                     | 36,26   | 20,09   |                     |                         | 16,17                        |
| 22h30 | 1451             | 30,16       | 1249                     | 32,83   | 20,58   | 1100                | 1232                    | 12,25                        |
| 23h30 | 1449             | 29,2        | 1249                     | 33,32   | 21,07   |                     |                         | 12,25                        |
| 00h30 | 1447             | 30,01       | 1246                     | 35,28   | 21,05   | 1098                | 1233                    | 14,23                        |
| 01h30 | 1445             | 29,99       | 1244                     | 36,26   | 23,03   |                     |                         | 13,23                        |
| 02h30 | 1446             | 30,24       | 1243                     | 35,28   | 23,52   | 1091                | 1224                    | 11,76                        |
| 03h30 | 1447             | 30,61       | 1241                     | 34,3  | 22,05   |                     |                         | 12,25                        |
| 04h30 | 1447             | 30,19       | 1242                     | 32,34   | 21,05   | 1079                | 1226                    | 11,29                        |
| 05h30 | 1446             | 30,24       | 1243                     | 29,89   | 22,54   |                     |                         | 7,35                         |

#### 4-5. Les résultats d'essai de 06/04/2019

|       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> avant la désulfatation<br>en (g/l) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> après la désulfatation<br>en (g/l) | Densité filtrat bouillie | Densité acide produit |
|-------|--|--|--------------------------|-----------------------|
| 06h30 | 27,44  | 21,56  | 1246                     | 1237                  |
| 07h30 | 35,28  | 24,5   | 1252                     |                       |
| 08h30 | 34,3   | 20,09  | 1252                     | 1239                  |
| 09h30 | 34,3   | 23,03  | 1250                     |                       |
| 10h30 | 34,3   | 24,5   | 1247                     | 1234                  |
| 11h30 | 33,32  | 24,5   | 1243                     |                       |
| 12h30 | 33,32  | 20,58  | 1243                     | 1233                  |
| 13h30 | 34,3   | 21,07  | 1243                     |                       |
| 14h30 | 38,71  | 20,09  | 1241                     | 1222                  |
| 15h30 | 36,75  | 18,13  | 1240                     |                       |
| 16h30 | 34,79  | 19,11  | 1238                     | 1221                  |
| 17h30 | 32,34  | 23,03  | 1238                     |                       |
| 18h30 | 30,87  | 24,5   | 1239                     | 1227                  |
| 19h30 | 32,83  | 26,46  | 1241                     |                       |
| 20h30 | 34,79  | 23,03  | 1246                     | 1234                  |
| 21h30 | 31,36  | 22,05  | 1247                     |                       |
| 22h30 | 38,71  | 24,5   | 1253                     | 1233                  |
| 23h30 | 40,18  | 26,46  | 1256                     |                       |
| 00h30 | 37,73  | 24,5   | 1258                     | 1234                  |
| 01h30 | 35,28  | 23,03  | 1256                     |                       |
| 02h30 | 33,32  | 22,54  | 1250                     | 1225                  |
| 03h30 | 32,83  | 20,09  | 1245                     |                       |
| 04h30 | 29,89  | 20,58  | 1241                     | 1233                  |
| 05h30 | 32,34  | 20,09  | 1241                     |                       |

#### 4-6. Les débits de la bouillie à dé-sulfater au cours d'essai

|       | Débit de la BOUILLIE<br>(JOUR1) | Débit de la BOUILLIE<br>(JOUR2) | Débit de la BOUILLIE<br>(JOUR3) | Débit de la BOUILLIE<br>(JOUR 4) |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 06h30 | 1020,832977                     | 922,0140381                     | 887,2124634                     | 1006,360443                      |
| 07h30 | 1020,646698                     | 915,0105286                     | 898,9909973                     | 999,6722717                      |
| 08h30 | 1028,85321                      | 912,631897                      | 901,3508911                     | 1009,377594                      |
| 09h30 | 1039,623291                     | 908,4866333                     | 952,2434387                     | 466,5655047                      |
| 10h30 | 524,2221831                     | 517,0863451                     | 930,3198853                     | 988,9516296                      |
| 11h30 | 1032,451782                     | 498,0363932                     | 489,4174652                     | 1001,695313                      |
| 12h30 | 1031,536072                     | 904,0932922                     | 980,6277161                     | 874,7833252                      |
| 13h30 | 1048,410278                     | 924,5003357                     | 887,0623779                     | 974,0913086                      |
| 14h30 | 1038,645935                     | 816,0769958                     | 910,5802917                     | 961,3651123                      |
| 15h30 | 1006,01297                      | 858,2261963                     | 915,3539734                     | 952,3258972                      |
| 16h30 | 1014,216644                     | 961,5178833                     | 500,6219768                     | 970,1299438                      |
| 17h30 | 1005,536011                     | 839,5854187                     | 846,2909241                     | 950,7489014                      |
| 18h30 | 991,6525574                     | 993,9966431                     | 815,9960938                     | 954,4549255                      |
| 19h30 | 971,4372864                     | 1029,250854                     | 822,732605                      | 968,032074                       |
| 20h30 | 1036,633301                     | 978,857666                      | 818,0628357                     | 958,4697571                      |
| 21h30 | 1043,332825                     | 911,9422607                     | 849,1867981                     | 882,0144958                      |
| 22h30 | 998,1038513                     | 476,8636956                     | 850,5242615                     | 915,5689392                      |
| 23h30 | 996,180542                      | 896,8435669                     | 854,9519043                     | 882,8639832                      |
| 00h30 | 1013,699371                     | 741,0547791                     | 878,6921387                     | 890,8474731                      |
| 01h30 | 1048,648682                     | 969,3268127                     | 904,3262634                     | 884,2940063                      |
| 02h30 | 1038,498718                     | 934,3691711                     | 1000,148895                     | 881,0289001                      |
| 03h30 | 1033,468445                     | 908,3835754                     | 1003,436066                     | 837,5284119                      |
| 04h30 | 975,8184509                     | 914,4506836                     | 998,9020691                     | 808,1394348                      |
| 05h30 | 924,2000427                     | 912,9852905                     | 1063,967041                     | 856,5279236                      |

4-7. la variation de la teneur en sulfate libre avec le débit de la bouillie à désulfater :

|       | <b>Débit de BOUILLIE à dé-sulfater</b> | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> après la désulfatation en (g/l)</b> |
|-------|--|--|
| 06h30 | 1006,360443                            | 19,11  |
| 07h30 | 999,6722717                            | 18,13  |
| 08h30 | 1009,377594                            | 18,13  |
| 09h30 | 466,5655047                            | 15,19  |
| 10h30 | 988,9516296                            | 12,75  |
| 11h30 | 1001,695313                            | 20,58  |
| 12h30 | 874,7833252                            | 18,13  |
| 13h30 | 974,0913086                            | 20,58  |
| 14h30 | 961,3651123                            | 21,56  |
| 15h30 | 952,3258972                            | 22,05  |
| 16h30 | 970,1299438                            | 18,13  |
| 17h30 | 950,7489014                            | 17,64  |
| 18h30 | 954,4549255                            | 16,66  |
| 19h30 | 968,032074                             | 17,64  |
| 20h30 | 958,4697571                            | 18,13  |
| 21h30 | 882,0144958                            | 20,09  |
| 22h30 | 915,5689392                            | 20,58  |
| 23h30 | 882,8639832                            | 21,07  |
| 00h30 | 890,8474731                            | 21,05  |
| 01h30 | 884,2940063                            | 23,03  |
| 02h30 | 881,0289001                            | 23,52  |
| 03h30 | 837,5284119                            | 22,05  |
| 04h30 | 808,1394348                            | 21,05  |
| 05h30 | 856,5279236                            | 22,54  |