

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

### Préparation de démarrage de l'unité MAP Soluble

Présenté par :

**NADAH Zakaria**

Encadré par :

- OUAHIDI Khouloud      OCP
- OULMEKKI Abdallah    FST Fès
- TOYIR Jamil              FST Fès

Soutenu Le 19 Juin 2019 devant le jury composé de:

- Pr. OULMEKKI Abdallah
- Pr. TOYIR Jamil
- Pr. IHSSANE Bouchaib
- Pr. NAWDALI Mostafa

Stage effectué à : OCP Jorf Lasfar



2016/2017

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

**Nom et prénom: NADAH Zakaria**

**Titre: Préparation de démarrage de l'unité MAP Soluble**

**Résumé**

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la stratégie du groupe OCP visant le démarrage des nouvelles usines de production des engrais de précision. Il a pour objectif, la préparation de démarrage de l'unité MAP Soluble avec une production de 14 T/h.

Dans cette optique, Nous avons réalisé un diagnostic sur les paramètres influent sur les opérations de prétraitement d'acide phosphorique, en vue d'avoir une vision préventive des problèmes qui peuvent se produire dans l'usine d'une part et de maîtriser les opérations de l'unité d'autre part.

Une gestion des matières auxiliaires a été effectuée qui va permettre d'assurer un usage en toute sécurité au sein de l'unité MAP Soluble.

**Mots clés:** Démarrage, MAP Soluble, Prétraitement, Cristallisation, acide phosphorique.



## DEDICACES

*Je dédie ce travail :*

*A ma mère, à mon père*

*A ma sœur et mes frères*

*A tous les membres de ma famille*

*A tous les amis(e)*

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer mes vifs remerciements à la direction du groupe OCP de m'avoir donné l'occasion de réaliser mon projet de fin d'étude au sein de son pôle industriel à Jorf Lasfar.

Mon immense gratitude s'adresse à **Pr. OULMEKKI Abdallah** et **Pr. TOYIR Jamil**, mes encadrants pédagogiques de la faculté des sciences et techniques Fès-sais, pour leur aide et leur orientation qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier **M. Azzeddine FILALI** directeur de l'unité MAP Soluble de m'avoir donné l'occasion de réaliser mon projet de fin d'étude au sein de l'unité MAP Soluble.

Je tiens aussi à remercier vivement **Mlle. OUAHIDI Khouloud**, pour ses précieux conseils et pour l'appui constant qu'elle a porté à l'avancement de ce projet.

Mes sincères remerciements vont à tous les cadres et techniciens de l'unité MAP Soluble et à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier également les membres de jury **Pr. B. IHSSANE** et **Pr. M. NAWDALI** d'avoir bien voulu participer à l'évaluation de ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à tous les professeurs du Master Génie des Matériaux et Procédés de la FSTF.

Merci à tous !

## Liste des figures

Figure 1 : Schéma du procédé de prétraitement .....	7
Figure 2 : Schéma du processus de désulfatation .....	8
Figure 3 : Schéma du processus de désarséniation.....	8
Figure 4 : Schéma du processus de floculation / Décantation .....	9
Figure 5 : Schéma du procédé de purification chimique.....	10
Figure 6 : Schéma du processus de filtration .....	11
Figure 7 : Schéma du processus de cristallisation .....	13
Figure 8 : Schéma du processus de centrifugation .....	14
Figure 9 : Schéma du processus de floculation / Décantation montrant les débits entrants et sortants .	20
Figure 10 : (Diagramme de NORDENGREEN) Cristallisation du sulfate de calcium en fonction de la température et de la concentration en $P_2O_5$ .....	28
Figure 11 : Structure cristalline du gypse (Pascal, 1958) [6]. .....	28
Figure 12 : Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique à 80°C...	30
Figure 13 : Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique à 20°C...	30
Figure 14 : diagramme d' Ishikawa du processus de désulfatation .....	33
Figure 15 : la transition du régime laminaire vers le régime turbulent dans la conduite.....	35
Figure 16 : diagramme d' Ishikawa du processus de désulfatation .....	37
Figure 17 : Diagramme de flux de l'unité de production MAP Soluble.....	44
Figure 18 : La matrice d'incompatibilité (obtenue avec CAMEO Chemicals) entre les produits auxiliaires .....	48

## Liste des tableaux

Tableau 1 : les caractéristiques physico-chimique du MAP S .....	6
Tableau 2 : les caractéristiques contractuelles du phosphate et d'acide phosphorique.....	17
Tableau 3 : Plan d' d'action de désulfatation .....	39
Tableau 4 : Plan d'action de désarséniation .....	39
Tableau 5 : Plan d'action de floculation .....	40
Tableau 6 : Plan d'action de décantation.....	40
Tableau 7 : les produits auxiliaires utilisé dans l'unité MAP Soluble .....	45
Tableau 8 : Généralité sur les incompatibilités chimiques.....	47
Tableau 9 : Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage pour certaines matières auxiliaires.....	47
Tableau 10 : Stabilité et réactivité pour certaines matières auxiliaires .....	48

# Table des matières

<b>DEDICACES .....</b>	<b>I</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>II</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>III</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>IV</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>V</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b><u>CHAPITRE I PRESENTATION DE L'ORGANISME D'ACCUEIL .....</u></b>	<b><u>2</u></b>
<b>I. PRESENTATION DU GROUPE OCP .....</b>	<b>3</b>
<b>II. PRESENTATION DU COMPLEXE INDUSTRIEL DE JORF LASFAR .....</b>	<b>3</b>
<b>III. UNITE D'ACCUEIL MAP S .....</b>	<b>3</b>
<b><u>CHAPITRE II DESCRIPTION DU PROCEDE DE FABRICATION DE MAP SOLUBLE.....</u></b>	<b><u>5</u></b>
<b>I. APERÇU SUR LE MONO-AMMONIUM PHOSPHATE SOLUBLE MAP S.....</b>	<b>6</b>
1. LES AVANTAGES .....	6
2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE .....	6
3. PRODUCTION.....	7
<b>II. PRETRAITEMENT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE FAIBLE .....</b>	<b>7</b>
1. INTRODUCTION .....	7
2. DESULFATATION : .....	7
3. DESARSENIATION : .....	8
4. DECANTATION : .....	9
5. ALUMINISATION.....	9
6. LAVAGE DU GAZ DE PRETRAITEMENT.....	9
<b>III. PURIFICATION CHIMIQUE .....</b>	<b>10</b>
1. NEUTRALISATION .....	10
2. DEFLUORATION.....	11
3. LA FILTRATION .....	11
4. LAVAGE ACIDE DES GAZ : .....	12
<b>IV. CRISTALLISATION .....</b>	<b>12</b>
1. PRINCIPE .....	12
<b>V. ESSORAGE ET SECHAGE DES CRISTAUX .....</b>	<b>14</b>
1. ESSORAGE DES CRISTAUX .....	14
2. SECHAGE DES CRISTAUX.....	15
<b>VI. CRIBLAGE DES CRISTAUX ET CONDITIONNEMENT .....</b>	<b>15</b>
1. CRIBLAGE DES CRISTAUX .....	15
2. CONDITIONNEMENT .....	15
<b><u>CHAPITRE III ETABLISSEMENT DES BILANS MATIERES POUR L'UNITE DE PRETRAITEMENT.....</u></b>	<b><u>16</u></b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>17</b>
<b>II. BILAN MATIERE .....</b>	<b>17</b>
1. DESULFATATION.....	17

2. DESARSENIATION .....	18
3. DECANTATION .....	19
4. ALUMINISATION.....	21

**CHAPITRE IV DIAGNOSTIC SUR LES PARAMETRES INFLUENÇANT LES OPERATIONS DE L'UNITE DE PRETRAITEMENT ..... 22**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>23</b>
<b>I. GENERALITES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE.....</b>	<b>23</b>
1. INTRODUCTION .....	23
2. PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LA VOIE THERMIQUE .....	24
3. PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LA VOIE HUMIDE (ATTAQUE SULFURIQUE) .....	24
4. ETAPES DE FABRICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LE PROCEDURE DI-HYDRATE .....	26
<b>II. DIAGNOSTIC : LES FACTEURS INFLUENTS LES OPERATIONS DE L'UNITE DE PRETRAITEMENT .....</b>	<b>26</b>
1. INTRODUCTION .....	26
<b>III. DESULFATATION .....</b>	<b>27</b>
1. LE MILIEU REACTIONNEL .....	27
a. La cristallisation du sulfate de calcium.....	27
b. Température de réaction .....	29
c. Solubilité .....	29
2. DOSAGE DU PHOSPHATE.....	30
3. LA DISPERSION DES REACTIFS INTRODUITS.....	31
a. L'agitation .....	31
4. LE TEMPS DE SEJOUR.....	31
5. LA QUALITE DU PHOSPHATE .....	31
a. La qualité physique du phosphate .....	31
b. La qualité chimique du phosphate .....	32
6. LA QUALITE D'ACIDE .....	32
a. Sulfates libres .....	32
7. DIAGRAMME ISHIKAWA.....	32
<b>IV. DESARSENIATION.....</b>	<b>34</b>
1. INTRODUCTION .....	34
2. LE MILIEU REACTIONNEL .....	34
b. La précipitation du sulfure : précipitation sélective.....	34
c. Turbulence .....	35
3. LA PRESSION DANS LE REACTEUR DE DESARSENIATION .....	35
4. DOSAGE DE NAHS.....	36
5. LE TEMPS DE SEJOUR.....	36
6. PREPARATION DE LA SOLUTION NAHS .....	36
<b>IV. FLOCCULATION - DECANTATION .....</b>	<b>38</b>
1. INTRODUCTION .....	38
<b>V. PLAN D'ACTION DE L'UNITE DE PRETRAITEMENT .....</b>	<b>38</b>
1. DEFINITION .....	38
2. UTILITE D'UN PLAN D'ACTION .....	38
3. PLAN D'ACTION DE DESULFATATION .....	39
4. PLAN D'ACTION DE DESARSENIATION .....	39
5. PLAN D'ACTION DE FLOCCULATION.....	40
6. PLAN D'ACTION DE DECANTATION .....	40



<b>CHAPITRE V GESTION DES PRODUITS AUXILIAIRES .....</b>	<b>41</b>
<b>I. GENERALITES .....</b>	<b>42</b>
1. OBJECTIF .....	42
2. DEFINITION .....	42
3. METHODOLOGIE .....	42
<b>II. LA PROCEDURE OPERATOIRE .....</b>	<b>43</b>
1. DIAGRAMME DE FLUX .....	43
2. LISTER TOUS LES PRODUITS AUXILIAIRES.....	45
a. L'étiquetage des produits chimiques .....	45
b. La Fiche de données de sécurité FDS .....	45
c. Fiche de Données de Sécurité Simplifiée FDSS.....	46
3. REPERER LES INCOMPATIBILITES CHIMIQUES DE STOCKAGE .....	46
a. Définition incompatibilité chimique.....	46
b. Local de stockage .....	47
c. La matrice d'incompatibilité.....	48
d. Plan d'action.....	49
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>51</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE &amp; WEBOGRAPHIE .....</b>	<b>52</b>
<b>Annexe 1 .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>Annexe 2 .....</b>	<b>53</b>
<b>Annexe 3 .....</b>	<b>54</b>

## Introduction générale

Dans le cadre de la concurrence mondiale, et la grande compétitivité dans le monde industriel, les entreprises sont appelées à améliorer la qualité, la diversité et la disponibilité de leurs produits. Elles doivent adopter une politique solide qui tient en compte l'évolution économique afin de faire face aux impératifs du marché et assurer le développement durable.

Afin de renforcer son rang de leader, le groupe OCP considère l'adoption de nouvelles technologies de production comme étant un choix prioritaire dans sa stratégie concurrentielle. Ces technologies visent notamment à se positionner sur de nouveaux marchés porteurs et à développer des produits adaptés aux besoins des consommateurs finaux.

C'est dans cette perspective, que le groupe OCP exploitera d'une nouvelle technologie dans une unité de production de MAP soluble d'une capacité de 100 kT par an, qui va permettre l'entrée du groupe OCP dans le marché des engrais de précision.

Pour cela, le groupe OCP a proposé comme projet, la préparation de démarrage de l'unité MAP Soluble.

En effet, l'étude du projet comprend trois parties. En premier lieu, il s'agit de l'étude de la correction en établissant les bilans de matière de l'unité de prétraitement. En deuxième lieu, nous allons procéder à faire un diagnostic sur les paramètres de marche de cette unité. En dernier lieu, il s'agit d'une étude des matières auxiliaires afin d'assurer un usage en toute sécurité.

Le présent rapport récapitule le travail réalisé tout au long de mon stage de fin d'étude. Il est composé des chapitres suivants :

- Le premier chapitre est réservé à la présentation de l'organisme d'accueil.
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons le procédé de fabrication de MAP Soluble
- Le troisième chapitre est destiné à l'établissement des bilans de matière de l'unité de prétraitement.
- Le quatrième chapitre présente un diagnostic sur les paramètres de marche de l'unité de prétraitement.
- Le cinquième chapitre est consacré à la gestion des matières auxiliaires.

# Chapitre I

## Présentation de l'organisme d'accueil

## I. Présentation du groupe OCP

Le Groupe OCP est le leader incontesté des phosphates. Il a su mobiliser ses ressources humaines et organisationnelles pour devenir et maintenir sa position de premier exportateur mondial de phosphate brut et d'acide phosphorique. La renommée nationale et internationale acquise par le Groupe est le fruit d'une stratégie de développement réussie, une organisation structurée, une politique efficace de commercialisation et de la dynamique de partenariat adoptée par l'Office.

## II. Présentation du complexe industriel de JORF LASFAR

Le complexe des industries chimiques de JORF LASFAR a été mis en exploitation en 1986. Il est situé à 24 Km au sud de la ville d'El Jadida avec une superficie globale de 1 835 ha. Le site a l'avantage de la proximité de l'un des plus importants ports du Royaume. Le site de JORF LASFAR regroupe les industries Chimiques de valorisation de minerais de phosphates et de production des engrais phosphatés et /ou azotés. Les produits commercialisés par le site sont :

- L'acide phosphorique ordinaire qualité engrais
- L'acide phosphorique purifié qualité alimentaire
- Les engrais.

## III. Unité d'accueil MAP S

Le projet « MAPS », abréviation de « Mono-Ammoniaque du Phosphate Soluble » s'inscrit dans le cadre d'une ambitieuse stratégie industrielle mise en œuvre par le Groupe Office Chérifien des Phosphates « OCP » dès 2013. Ce projet en cours de réalisation sur le complexe de Jorf Lasfar, visent à construire des nouvelles plateformes industrielles intégrées de production des engrais phosphatés destinés aux investisseurs étrangers. L'objectif majeur de ce projet est d'accroître la capacité de production chimique du groupe OCP pour conquérir de nouveaux marchés à l'échelle internationale ainsi qu'accompagner la demande mondiale en fertilisants.

Le projet consiste en la conception d'une usine de 100 kT par an de phosphate mon-ammoniaque soluble dans l'eau (WS MAP), nommée unité 207A, et comprend les sections suivantes :

Section 000

- Distribution de vapeur et retour des condensats
- Distribution des eaux industrielles
- Distribution de l'air comprimé
- Distribution de l'eau de refroidissement
- Distribution de l'eau de bourrage des pompes

Section 100

- Prétraitement de l'acide phosphorique faible
- Lavage des gaz du prétraitement

Section 200

- Neutralisation
- Filtration
- Lavage des gaz de la neutralisation

Section 300/400

- Cristallisation

Section 500

- Centrifugation des cristaux MAP
- Séchage des cristaux MAP
- Criblage des cristaux MAP
- Conditionnement des cristaux MAP.

# Chapitre II

## Description du procédé de fabrication de MAP Soluble

## I. Aperçu sur le mono-ammonium phosphate soluble MAP S [1]

MAP est un engrais phosphaté mono-ammoniaque soluble sous forme de poudre cristalline à écoulement libre. C'est un engrais de précision (soluble dans l'eau) adapté aux systèmes de micro-irrigation et destiné aux cultures à haute valeur ajoutée

Le mono-ammonium phosphate (MAP) est une source de phosphore et d'azote commun utilisée. Il est fabriqué à partir des deux constituants les plus répandus dans l'industrie des engrais, avec une teneur en P la plus élevée de tous les engrais solides.

### 1. Les avantages

Le MAP se dissout rapidement pour fournir de l'azote (sous forme d'ammoniac) et du phosphore aux plantes à tous les stades de croissance, dans les cultures hydroponiques ainsi que dans les cultures en pleine terre. Ce produit ne contient ni chlore, ni sodium, ni métaux lourds.

La qualité élevée de ce produit rend le MAP adapté à tous les systèmes d'irrigation par :

- Irrigation goutte-à-goutte
- Arroseurs
- Pivots centraux
- Systèmes d'irrigation à mouvement latéral.

### 2. Propriétés physico-chimique

Tableau 1 : les caractéristiques physico-chimique du MAP S

Formule chimique	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
N ammoniacal	11,8% minimum
$\text{P}_2\text{O}_5$ total	61% minimum
Solubilité 20°C (eau)	365 g/l
Insolubles	0,5% maximum
Humidité	0,5% maximum
Métaux lourds	10 ppm maximum
Forme	Cristaux
Couleur	Blanc

### 3. Production

L'unité MAP S a pour but la production de phosphate mono-ammonium soluble dans l'eau. Le procédé de fabrication de phosphate mono-ammonium soluble comprend 5 étapes principales :

- Prétraitement de l'acide phosphorique faible
- Purification chimique
- Cristallisation
- Essorage et séchage des cristaux
- Criblage des cristaux et conditionnement

## II. Prétraitement de l'acide phosphorique faible [2]

### 1. Introduction

Afin de minimiser le taux de sulfate et de l'arsenic ainsi que celui du fluor pour atteindre les spécifications nécessaires des cristaux MAP, il est tout d'abord nécessaire de procéder à un prétraitement d'acide phosphorique 29% en  $P_2O_5$  qui comprend quatre étapes principales :

- Désulfatation
- Désarséniation
- Flocculation / Décantation
- Aluminisation

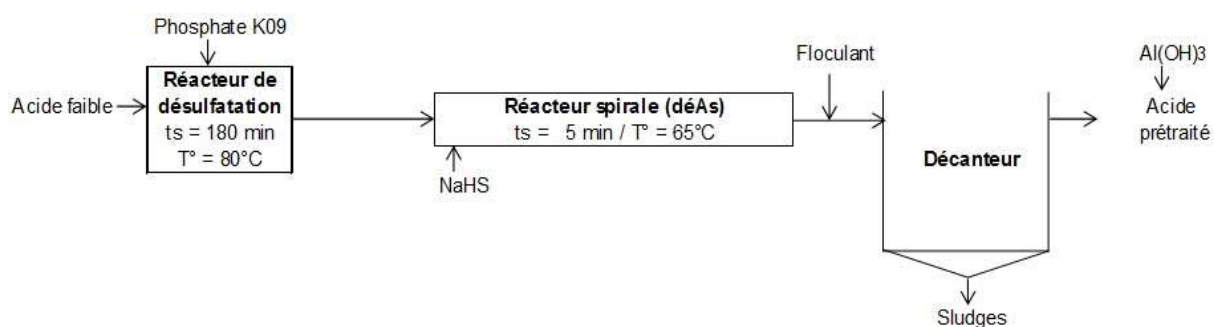


Figure 1 : Schéma du procédé de prétraitement

### 2. Désulfatation :

La désulfatation de l'acide phosphorique (ACP) consiste à réduire le taux de sulfate libre dans l'acide par l'addition du phosphate de calcium, la réaction entre l'excès de sulfate dans l'acide et le phosphate de calcium précipite le sulfate de calcium, La réaction de désulfatation se déroule



dans une cuve de désulfatation (207A-AR-102) entre le sulfate libre de l'acide 29% et CaO du phosphate selon la réaction suivante :

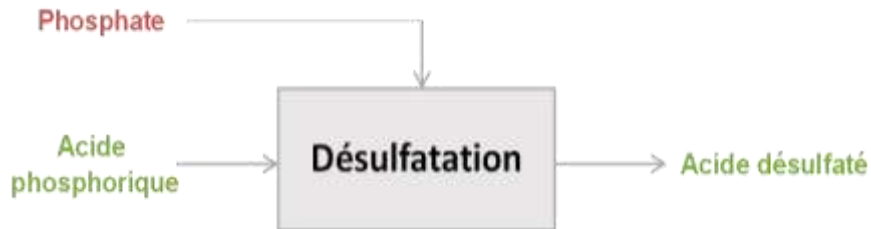
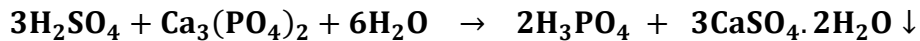


Figure 2 : Schéma du processus de désulfatation

L'acide 29% entre avec une teneur de  $\text{SO}_4^{2-}$  (3% max) et après désulfatation, ce titre est ramené à environ 0.6%. On utilise de phosphate bien broyé pour augmenter la surface d'attaque afin d'avoir un meilleur rendement de la réaction, aussi l'acide est chauffé entre 80 et 85°C afin de cristalliser un sulfate de calcium di-hydraté ayant de bonnes propriétés de décantation.

### 3. Désarséniation :

La désarséniation consiste à minimiser la quantité d'arsenic dans l'acide, la réaction consiste à précipiter l'arsenic présent dans l'acide par l'ajout d'une solution de NaHS, la réaction se fait dans un réacteur tubulaire (207A-AR-103) sous pression pour améliorer l'échange entre la phase liquide et gazeuse ( $\text{H}_2\text{S}$ ) car la solubilité de ce dernier dans l'acide est faible. La réaction de désarséniation est très violente et rapide, elle s'opère avec dégagement de  $\text{H}_2\text{S}$  selon les réactions suivantes :

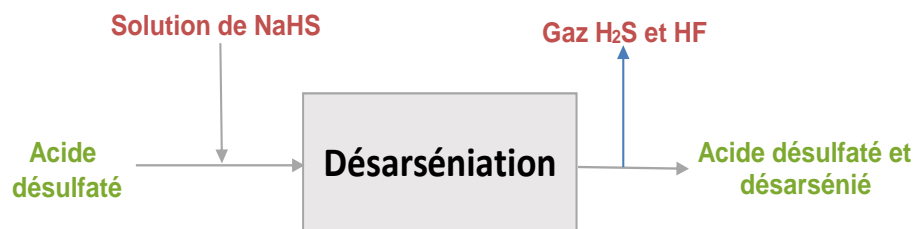
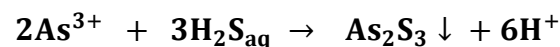
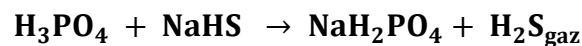


Figure 3 : Schéma du processus de désarséniation

Le réacteur tubulaire fournit le temps de contact approprié entre  $\text{H}_2\text{S}$  et l'arsenic. L'arsenic précipite sous la forme  $\text{As}_2\text{S}_3$  ou  $\text{As}_3\text{S}_5$  tandis que  $\text{H}_2\text{S}$  est libéré.

#### 4. Décantation :

L'acide désulfaté et désarsénié contient une certaine quantité de précipités arsénieux difficile à décanner, ainsi que les solides formés lors de la désulfatation de l'acide est acheminé vers le décanteur (207A-AR-104) où il subit une séparation solide-liquide par ajout du floculant approprié.

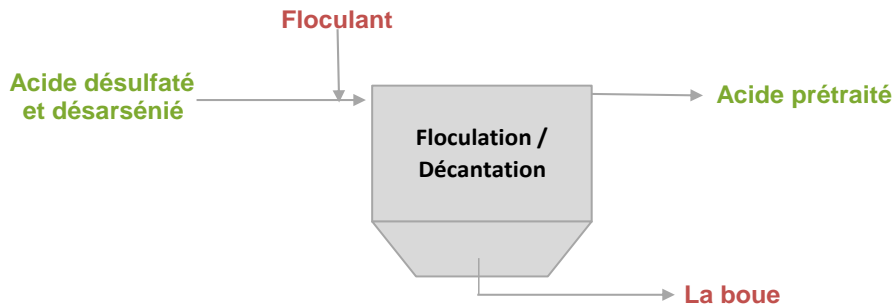
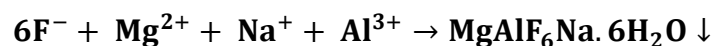
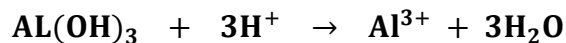


Figure 4 : Schéma du processus de floculation / Décantation

L'ajout du floculant favorise la décantation des solides, la boue est recueillie au fond du décanteur tandis que l'acide limpide (prétraité) déborde le décanteur vers le bac d'aluminisation.

#### 5. Aluminisation

L'acide phosphorique prétraité est ensuite dopé avec de l'hydroxyde d'aluminium pour précipiter un composé double de magnésium et d'aluminium, qui favorise également la précipitation du fluor selon les réactions suivantes :

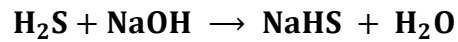
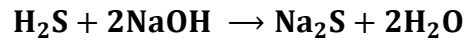


Cette étape se fait à la sortie du prétraitement, l'hydroxyde d'aluminium est ajouté au réservoir d'aluminisation (207A-AR-105) en quantité proportionnelle au débit d'acide. L'acide phosphorique est ensuite transféré dans le réservoir tampon de 800 m<sup>3</sup> (207A-AR-106).

#### 6. Lavage du gaz de prétraitement

Afin de ne pas libérer dans l'environnement les gaz fluorés et soufrés produits lors des opérations de prétraitement, un lavage des gaz est nécessaire. Les gaz sont aspirés par un ventilateur et amenés vers une acheminée en passant par une tour de lavage à trois étages :

- **1<sup>er</sup> étage** : le fluor est absorbé dans une boucle d'eau
- **2<sup>ème</sup> étage** : le soufre est neutralisé dans une boucle de soude caustique



- **3<sup>ème</sup> étage** : les rejets gazeux nettoyés sont rincés avec la purge de la tour de refroidissement (207A-AE-040/041) utilisant comme eau d'appoint de la boucle de défluoration.

Les gouttelettes de solution entraînées avec les gaz propres sont ensuite éliminées par centrifugation au travers d'une hélice statique.

### III. Purification chimique [2]

Afin d'assurer la bonne cristallisation de la solution MAP qui est l'un des deux défis de l'unité MPA Soluble, une purification chimique est nécessaire et comprend 3 étapes principales :

- Neutralisation
- Défluoration
- Filtration

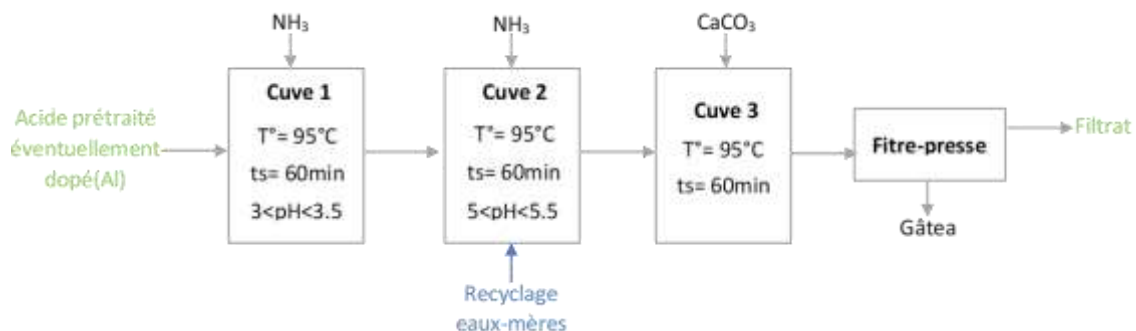


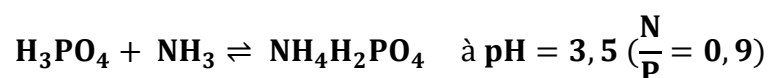
Figure 5 : Schéma du procédé de purification chimique

#### 1. Neutralisation

La réaction de neutralisation, qui se fait en deux étapes consiste à précipiter les sels métalliques afin de diminuer le taux des impuretés dans la solution par l'augmentation du pH

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

- **Réaction 1**



Dans le premier réacteur (rapport N/P = 0,9), on précipite principalement des phosphates de fer et d'aluminium. Ces sels forment des « bons » cristaux, qui peuvent servir de germes pour la cristallisation dans le second réacteur.

▪ Réaction 2



Dans le second réacteur, on précipite davantage de fluor, de silice qui cristallisent plus difficilement.

Neutraliser en deux étapes permet d'améliorer significativement la filtrabilité.

**Remarque :**

La température dans la section de neutralisation et jusqu'à la cristallisation est maintenue à 95 °C afin d'éviter la co-précipitation des cristaux MAP.

La réaction de neutralisation entre l'acide et l'ammoniac est exothermique, alors la température du réacteur doit être contrôlée et stabilisée.

**2. Défluoration**

Au cas où la teneur en fluor reste élevée, la solution de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  est ajoutée afin d'atteindre une très faible teneur en fluor en précipitant du fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$  selon la réaction suivante :



**3. La filtration**

A ce stade, la solution de MAP contient diverses impuretés ayant précipité. Celles-ci sont difficiles à séparer par décantation et, par conséquent, doivent être éliminées par filtration. Cette opération est réalisée sur des filtres-presses. Les réservoirs tampons avant et après filtres-presses sont nécessaires car ce type de filtration est un procédé discontinu. La solution est maintenue chaude grâce à l'isolation des réservoirs et des lignes.

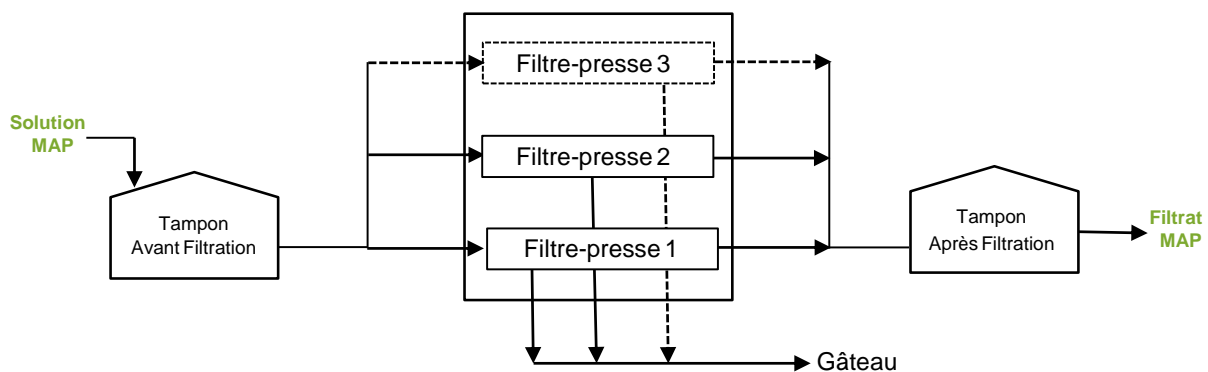


Figure 6 : Schéma du processus de filtration

Trois filtres presse sont prévus (207A-AS205/206/207). A la base, 2 d'entre eux fonctionnent alternativement tandis que le troisième sert de réserve, mais, en cas de filtration difficile, tous les 3 peuvent fonctionner alternativement.

La filtration se poursuit jusqu'à ce que les chambres soient pleines de matières solides, le filtrat étant envoyé au réservoir tampon de sortie des filtres-presses (207A-AR-207). L'alimentation du filtre presse-pressé est ensuite stoppée et les gâteaux sont soumis à une pression élevée. Après pressage, les gâteaux sont débâchés et évacués à l'aide d'une vis dans le bac de repulpage des gâteaux des filtres-presses (207-AR-205), où la purge d'eaux-mères arrive également. De temps en temps, les toiles sont lavées avec une boucle d'eau chaude à partir du réservoir d'eau de lavage des toiles (207A-AR-215).

#### **4. Lavage acide des gaz :**

Les gaz des sections de neutralisation et de filtration et du réservoir tampon d'eaux-mères (207A-AR-501) peuvent contenir une petite quantité d'ammoniac. Afin de ne pas libérer cet ammoniac dans l'environnement, les gaz sont aspirés des réservoirs (ventilateur 207A-AC-250) et collectés ensemble vers une cheminée, en passant par une tour de lavage acide (207A-AD-250).

L'ammoniac est neutralisé avec de l'acide phosphorique dans une boucle d'acide. Les gouttelettes acides emportées avec les gaz propres sont ensuite éliminées par centrifugation au moyen d'une hélice statique.

En fait, l'acide phosphorique prétraité provenant du réservoir tampon (207A-AR106) est utilisé comme appoint du laveur acide (207A-AD-250), tandis que la saignée est pompée dans le réacteur 1 (207A-AR-201). A côté de la boucle acide sur le laveur-même, une boucle acide secondaire liée au laveur est utilisée pour dissoudre les cristaux de MAP éventuellement emportés avec les gaz à la sortie des cristalliseurs (207A-AR-320/420) et pour neutraliser l'ammoniac gazeux.

## **IV. Cristallisation**

### **1. Principe [3]**

La cristallisation est l'opération qui consiste, à partir d'une solution (solvant + soluté) ou d'un solide fondu, à former un solide cristallisé. Le soluté cristallise en général sous une forme géométrique prédéfinie (cubique, cubique face centrée, etc...), la forme ou formule chimique des cristaux peut dépendre de la température de cristallisation.

On distingue deux types de cristallisation:

**Voie sèche:** on part d'un solide fondu, et on opère la cristallisation par refroidissement de ce solide. L'alimentation est un solide fondu pur ou mélange de plusieurs constituants. La sortie du procédé est constituée d'une ou plusieurs phases solides.

**Voie humide** ou cristallisation en solution: le soluté est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé au sein de la solution soit par évaporation de solvant, soit par refroidissement de la solution, soit les deux. En sortie de procédé, on obtient ainsi 2 ou 3 phases: une phase vapeur (constituée de solvant pur), une phase solide cristallisée, et une phase liquide contenant du solvant et du soluté dissous, en général à saturation et appelée "eaux mères" ou "liqueur mère".

La cristallisation s'opère dans un évaporateur/cristalliseur sous vide, générant la sursaturation par deux mécanismes:

- Concentration de la solution
- Refroidissement

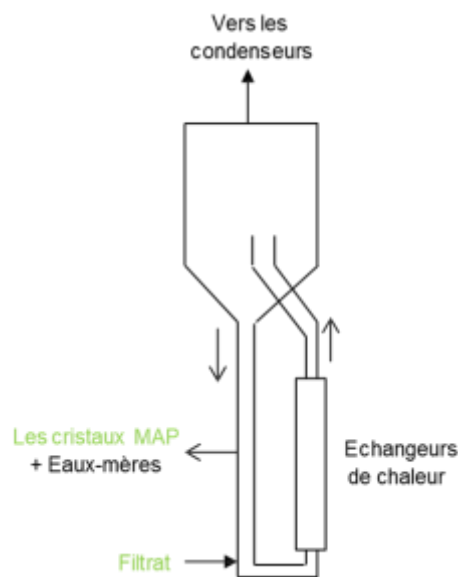


Figure 7 : Schéma du processus de cristallisation

A partir du bac tampon de sortie des filtres presses (207A-AR-207), la solution de MAP est d'abord amenée à un évaporateur (207A-AR-310) où sa concentration en MAP est augmentée mais reste à l'extérieur de la zone de cristallisation. Dans la boucle de concentration mise en mouvement par un circulateur, la solution de MAP est chauffée à travers 2 échangeurs de chaleur successifs. (1<sup>er</sup> effet).

La saignée de la boucle de solution de MAP de l'évaporateur (207A-AR-310) est ensuite transférée vers la boucle du cristalliseur (207A-AR-320). Dans le cristalliseur, la concentration est effectuée jusqu'à la cristallisation du MAP.

Dans la boucle de concentration du cristalliseur mise en mouvement par le circulateur, la solution de MAP est chauffée à travers un échangeur de chaleur alimenté avec les vapeurs provenant de l'évaporateur (207A-AR 310). (2<sup>nd</sup> effet)

La chambre de cristallisation est partiellement remplie et une partie de la solution de MAP, judicieusement soutirée, est chauffée à travers un échangeur de chaleur afin de faire fondre les cristaux fins, puis réintroduite dans la chambre du cristalliseur (207A-AR-320) dans le but de favoriser davantage la croissance de cristaux plus gros.

Le fait d'alimenter l'échangeur de chaleur du cristalliseur (207A-AR-320) avec les gaz évaporés dans l'évaporateur (207A-AR-310), appelé « double effet », permet de limiter la consommation de vapeur vive lors de la cristallisation.

## V. Essorage et séchage des cristaux [2]

### 1. Essorage des cristaux

La saignée de la boucle de solution de MAP, qui est en fait une solution contenant des cristaux de MAP, est pompée à partir des deux cristalliseurs (207A-AR-320/420) vers les centrifugeuses afin de séparer les cristaux de MAP des eaux-mères par centrifugation continue.

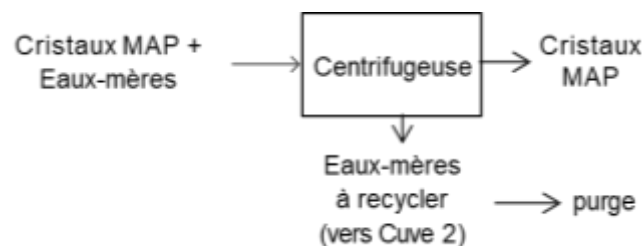


Figure 8 : Schéma du processus de centrifugation

Cette opération ne peut pas être réalisée directement et nécessite un épaissement préalable de la solution au moyen des épaisseurs. La surverse des épaisseurs alimente directement le bac tampon des eaux-mères (207A-AR-501), tandis que la sous verse alimente les centrifugeuses. Les cristaux de MAP sont également lavés dans les centrifugeuses avec des condensats de cristallisation. Cette eau de lavage vient dans le bac tampon d'eaux-mères (207A-AR-501) avec les eaux-mères.

Les eaux-mères sont pompées depuis le bac tampon (207A-AR-501) et alimentent le réacteur 2 de la neutralisation et le repulpage du gâteau en sortie de filtre.

## **2. Séchage des cristaux**

Au niveau de la sortie des centrifugeuses, les cristaux de MAP sont transférés par un couloir vibrant dans un séchoir à tambour dans lequel ils sont séchés avec un courant d'air chaud co-courant dans un premier secteur et refroidis avec un courant d'air froid à contre-courant dans un deuxième secteur. Des flux d'air sont soufflés à travers un réchauffeur par un ventilateur vers l'entrée du séchoir à tambour (air chaud) et à travers un refroidisseur par un ventilateur vers la sortie du séchoir à tambour (air froid). L'air est ensuite aspiré hors du séchoir par un ventilateur à travers un filtre à dépoussiérage.

# **VI. Criblage des cristaux et conditionnement [2]**

## **1. Criblage des cristaux**

A partir de la sortie du séchoir à tambour, les cristaux de MAP séchés sont acheminés par un élévateur à godets sur un tamis vibrant afin de séparer les particules trop grosses et les corps étrangers. Le passant du tamis (bons cristaux) tombe par gravité dans l'une des 2 trémies tampon (207A-AR-553 ou 207A-AR-554) alimentant la ligne d'ensachage ou la ligne de mise en big-bags.

## **2. Conditionnement**

Toute la production de cristaux de MAP peut être soit emballée en big-bags (machine de remplissage des big-bags) ou ensachés (machine de remplissage de sacs). Les sacs sont ensuite palettisés (palettiseur). Les big-bags sont déposés sur des palettes. Les palettes de sacs sont housées avec film plastique (housseuse). Les palettes de big-bags peuvent également être housées. Les palettes sont ensuite transférées par chariots élévateurs dans un entrepôt de 8 000 tonnes de capacité, à partir duquel elles sont chargées sur des camions (à nouveau avec chariots élévateurs) pour expédition.



# Chapitre III

## Etablissement des bilans de matière pour l'unité de prétraitement

## I. Introduction

Afin de savoir comment gérer la variation des teneurs en impuretés dans l'acide phosphorique 29% ainsi de faire les corrections nécessaires pour chaque paramètre, il est tout d'abord nécessaire d'établir les bilans de matière théoriques pour une cadence de 100% (production de 14T de MAPS).

## II. Bilan de matière

Il est à noter que les masses molaires des principaux éléments et molécules qui entrent en jeu au niveau des réactions chimiques sont les suivants :

**Tableau 2 : les masses molaires des principaux éléments et molécules**

éléments	Masse molaire (g/mol)
CaO	56
SO <sub>4</sub>	96
As	75
NaHS	56
H <sub>2</sub> S	34
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	172
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	246

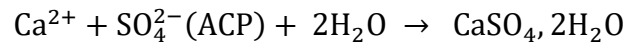
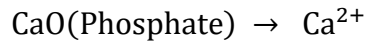
### 1. Désulfatation

Pour le calcul du bilan autour de la désulfatation, il a été tenu compte les caractéristiques contractuelles du phosphate et d'acide phosphorique

**Tableau 3 : les caractéristiques contractuelles du phosphate et d'acide phosphorique**

Les caractéristiques contractuelles	Les éléments	Acide phosphorique 25%	phosphate
	% SO <sub>4</sub>	3 max	-
% CaO	0.6 max	49-52	
% Humidité	-	4	

Afin d'avoir une opération stable, le débit d'acide phosphorique est maintenu constant à 42 m<sup>3</sup>/h. Les réactions mises en jeu au niveau du réacteur sont les suivantes :



Le débit du phosphate requis pour avoir un taux de sulfate inférieur à 0.6% dans l'acide phosphorique après la désulfatation est :

### **Bilan sur SO<sub>4</sub>**

$$m(\text{SO}_4)_{\text{alim}} = m(\text{SO}_4)_{\text{sortie}} + m(\text{SO}_4)_{\text{consommé}}$$

$$m(\text{SO}_4)_{\text{consommé}} = m(\text{SO}_4)_{\text{alim}} - m(\text{SO}_4)_{\text{sortie}} = 1,296 \text{ t/h}$$

### **Bilan sur CaO**

$$m(\text{CaO})_{\text{alim phos}} + m(\text{CaO})_{\text{alim acide}} = m(\text{CaO})_{\text{sortie}} + m(\text{CaO})_{\text{consommé}}$$

$$m(\text{CaO})_{\text{alim phos}} = m(\text{CaO})_{\text{sortie}} + m(\text{CaO})_{\text{consommé}} - m(\text{CaO})_{\text{alim acide}}$$

$$\begin{aligned} m(\text{CaO})_{\text{alim phos}} &= m(\text{SO}_4)_{\text{sortie}} \cdot \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{SO}_4)} + m(\text{SO}_4)_{\text{consommé}} \cdot \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{SO}_4)} - m(\text{CaO})_{\text{alim acide}} \\ &= 0.608 \text{ t/h} \end{aligned}$$

D'après les caractéristiques contractuelles du phosphate sec, le phosphate utilisé a une teneur moyenne en CaO de 50%.

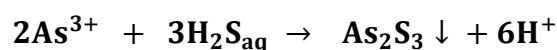
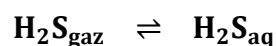
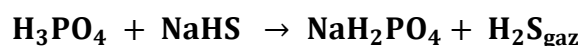
$$m(\text{Phosphate sec}) = \frac{m(\text{CaO})_{\text{alim phos}}}{0.5} = 1.216 \text{ t/h}$$

Cependant, le phosphate utilisé est humide avec un taux d'humidité de 4% au moyen. Donc le débit nécessaire est de :

$$m(\text{Phosphate}) = \frac{m(\text{Phosphate sec})}{1 - 0.04} = 1.266 \text{ t/h}$$

## **2. Désarséniation**

Après la désulfatation l'acide est acheminé vers un réacteur tubulaire où s'effectue la désarséniation par l'injection d'une solution de NaHS de densité 1,08. Les réactions mises en jeu au niveau du réacteur sont les suivantes :



Le débit de NaHS requis pour avoir un taux d'arsenic inférieur à 1 ppm dans l'acide phosphorique après la désarséniation est :

### Bilan sur As

$$m(\text{As})_{\text{alim}} = m(\text{As})_{\text{sortie}} + m(\text{As})_{\text{consommé}}$$

$$m(\text{As})_{\text{consommé}} = m(\text{As})_{\text{alim}} - m(\text{As})_{\text{sortie}} = 16 \text{ ppm} = 0,888 \text{ kg/h}$$

### Bilan sur NaHS

$$n(\text{NaHS}) = n(\text{H}_2\text{S}_{\text{gaz}})$$

$$n(\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}) = \frac{3}{2} n(\text{As})$$

Cependant, le coefficient de transfert entre la phase gazeuse et la phase liquide de H<sub>2</sub>S dans le réacteur tubulaire est de :  $\frac{m(\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}})}{m(\text{H}_2\text{S}_{\text{gaz}})} = 0,1$

Alors,

$$m(\text{NaHS}) = \frac{3}{0,2} \cdot \frac{M(\text{NaHS})}{M(\text{As})} \cdot m(\text{As})_{\text{consommé}} = 9,9456 \text{ kg/h}$$

Puisque NaHS ajouté ne contient que 70% de NaHS, alors le débit de NaHS requis est de :

$$m(\text{NaHS}) = \frac{9,9456}{0,7} = 14,2 \text{ kg/h}$$

## 3. Décantation

### a. Taux de solides

Pour déterminer le taux de solides dans l'acide phosphorique à l'entrée du décanteur, on doit savoir le taux de solides générer par la désulfatation et la désarséniation.

- Taux de solide générer par la désulfatation

$$n(\text{CaO}) = n(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{CaO})_{\text{consommé}} \cdot \frac{M(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CaO})} = 2,322 \text{ t/h}$$

Avec la solubilité de CaSO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O à 80 °C est de 1,2 g/l donc :

$$m(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}} = 2,27 \text{ t/h}$$

Alors,

$$\text{Taux de solides} = \frac{m(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}}}{m(\text{ACP})} \cdot 100 = 4.1\%$$

- Taux de solide générer par la désarséniation

$$n(\text{As}_2\text{S}_3) = \frac{n(\text{As})}{2}$$

$$m(\text{As}_2\text{S}_3) = \frac{m(\text{As})_{\text{consommé}}}{2} \cdot \frac{m(\text{As}_2\text{S}_3)}{m(\text{As})} = 1,45 \text{ kg/h}$$

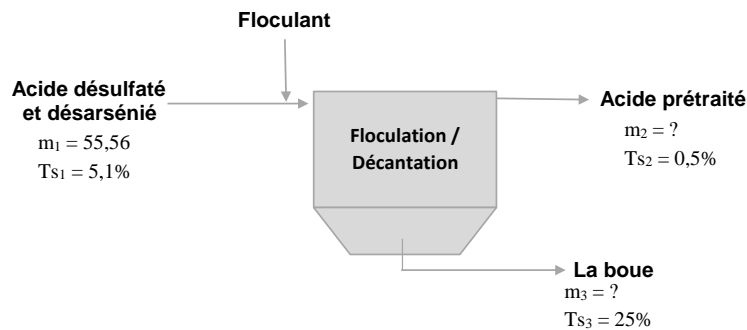
Alors,

$$\text{Taux de solides} = \frac{m(\text{As}_2\text{S}_3)_{\text{solide}}}{m(\text{ACP})} \cdot 100 = 0.002\%$$

Initialement l'acide a un taux de solides de 1% au moyen, donc le taux de solides dans l'acide phosphorique à l'entrée du décanteur est de :

$$\text{Taux de solides} = 1 + 4,1 + 0.002 = 5,1\%$$

### b. Débit des boues soutirées au décanteur



**Figure 9 : Schéma du processus de floculation / Décantation montrant les débits entrants et sortants**

$m_1$  : débit massique d'acide désulfaté, désarsénié

$m_2$  : débit massique d'acide clarifié

$m_3$  : débit massique des boues soutirées

$Ts_1$  : taux de solide d'acide désulfaté, désarsénié

$Ts_2$  : taux de solide d'acide clarifié

$Ts_3$  : taux de solide des boues soutirées

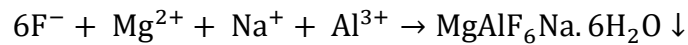
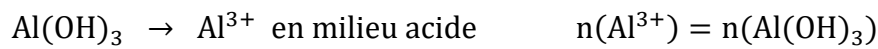
Bilan global :  $m_1 = m_2 + m_3$

Bilan partiel par rapport au solide :  $m_1 \cdot T_{s1} = m_2 \cdot T_{s2} + m_3 \cdot T_{s3}$

$$m_3 = m_1 \cdot \frac{T_{s1} - T_{s2}}{T_{s3} - T_{s2}} = 10,4 \text{ t/h}$$

$$m_2 = 45,1 \text{ t/h}$$

#### 4. Aluminisation



$$n(\text{MgO}) = n(\text{Al(OH)}_3)$$

$$m(\text{Al(OH)}_3) = m(\text{MgO}) \cdot \frac{M(\text{Al(OH)}_3)}{M(\text{MgO})}$$

$$m(\text{Al(OH)}_3) = 0,004 \times 42 \cdot \frac{78}{40,3} = 0,325 \text{ m}^3/\text{h}$$

Cependant, la densité de l'hydroxyde d'aluminium est  $d = 1,15$

$$m(\text{Al(OH)}_3) = 0,373 \text{ T/h}$$

Puisque l'hydroxyde d'aluminium ajouté ne contient que 62 % de  $\text{Al(OH)}_3$ , alors le débit de  $\text{Al(OH)}_3$  requis est de :

$$m(\text{Al(OH)}_3) = \frac{0,373}{0,62} = 600 \text{ Kg/h}$$

La partie des bilans matières est accompagnée d'un fichier Excel.

# Chapitre IV

## Diagnostic sur les paramètres influençant les opérations de l'unité de prétraitement

## Introduction

Une bonne cristallisation des cristaux MAP exige une bonne qualité d'acide phosphorique traité dans l'unité de prétraitement.

En effet, les performances de l'unité de prétraitement se traduisent dans la maîtrise d'ensemble des opérations (désulfatation, désarséniation et décantation...) et la qualité des matières premières.

Pour cela il est utile de rappeler les caractéristiques générales de la matière première (acide phosphorique), ensuite établir un diagnostic qu'il va nous permettre de déterminer les différents paramètres qui peuvent influencer la bonne démarche des opérations de l'unité de prétraitement.

Ce diagnostic est établi à l'aide de la méthode Brainstorming et le diagramme Cause-Effet pour schématiser les différents paramètres.

Construire un diagramme Cause-Effet, c'est construire une arborescence, qui de l'effet (phénomène à étudier) va remonter dans toutes les causes possibles (branches), dans les causes secondaires (petites branches), et jusqu'aux détails.

Le diagramme Cause-Effet n'apporte pas directement de solutions, il permet néanmoins de bien poser et comprendre le problème.

## I. Généralités sur l'acide phosphorique [4]

### 1. Introduction

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide ortho-phosphorique  $H_3PO_4$ , est une importante composante chimique de l'industrie des engrais (intermédiaire entre la roche phosphatée et les principaux produits tels que le phosphate di-ammoniaque (DAP), le phosphate mono-ammoniaque (MAP) ou encore le superphosphate triple (TSP), utilisés en agriculture). Il est utilisé dans la fabrication des détergents, le traitement de l'eau et comme supplément alimentaire.

Acide phosphorique est une désignation imprécise, dans le sens où huit acides de phosphore sont connus, parmi lesquels quatre sont phosphoriques : hypophosphorique  $H_4P_2O_6$ , pyrophosphorique  $H_4P_2O_7$ , métaphosphorique  $HPO_3$  et ortho-phosphorique  $H_3PO_4$ . Bien que le terme acide phosphorique soit inapproprié, il est néanmoins celui utilisé tant par les producteurs que par les distributeurs pour désigner l'acide ortho-phosphorique. Pour une plus grande confusion dans l'industrie des engrais, le terme d'acide phosphorique est présenté comme un synonyme de

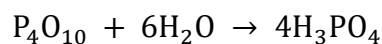
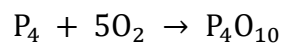


pentoxyde de phosphore  $P_2O_5$ . Dans toutes ces désignations imprécises, il existe pourtant un consensus universel : l'unité  $P_2O_5$  est le dénominateur commun pour exprimer la teneur en phosphore tant dans l'acide phosphorique que dans la roche phosphatée (Waggaman [1969]).

Deux voies, à savoir la voie humide et la voie thermique, sont envisageables pour produire de l'acide phosphorique à partir de la roche phosphatée.

## 2. Production d'acide phosphorique par la voie thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique, par réduction de phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique à  $2000^\circ\text{C}$ . Le phosphore obtenu est oxydé en  $P_2O_5$  puis hydraté en acide.

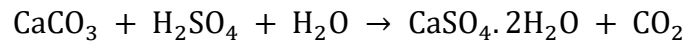
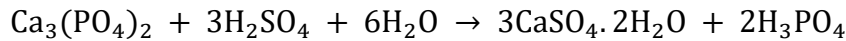


Cette voie qui donne un acide de très haute pureté est peu à peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification par extraction liquide-liquide.

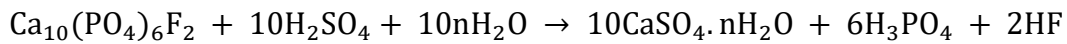
## 3. Production d'acide phosphorique par la voie humide (attaque sulfurique)

C'est le procédé le plus ancien dans l'industrie phosphorique, ainsi il est le plus utilisé dans le monde entier, vu son faible coût de revient par rapport à celui issu de la voie thermique. L'acide phosphorique produit par voie humide est obtenu à partir des phosphates naturels par attaque d'acide (nitrique, chlorhydrique ou sulfurique), L'attaque par l'acide sulfurique est le plus utilisé et présente plusieurs avantages, notamment son faible coût de revient relativement aux autres procédés, et la facilité de séparation de l'acide produit (le sulfate de calcium obtenu est pratiquement insoluble dans l'acide phosphorique).

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide ortho-phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , peut être issu de l'attaque sulfurique de roches naturelles constituées principalement de fluorophosphates de calcium, de fer et d'aluminium. A ce titre, on peut dire que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est le plus important des dérivés de l'acide sulfurique. Les réactions principales (toutes exothermiques) de production de l'acide phosphorique, issu de l'acidification de concentrés phosphatés, sont généralement les suivantes :



Ou plus correctement :



Avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

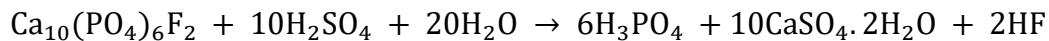
Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide, ...), on peut avoir :

n = 0 : formation d'anhydrite  $\text{CaSO}_4$  (50-55%  $\text{P}_2\text{O}_5$  à 120-130°C) ;

n = 0.5 : formation d'hémi-hydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (42-45%  $\text{P}_2\text{O}_5$  à 20-100°C) ;

n = 2 : formation de di-hydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30-32%  $\text{P}_2\text{O}_5$  à 68-78°C).

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



Il conduit à un acide avec une teneur de 28 à 32% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ; suite à une étape de concentration, le procédé fournit des acides titrant entre 46 et 54% en  $\text{P}_2\text{O}_5$

Les procédés au di-hydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) restent les plus importants du fait de leur flexibilité. On pourrait en citer :

- Le procédé Rhône-Poulenc
- Le procédé Prayon
- Le procédé Dorr Oliver
- Le procédé Taki
- Le procédé Nissan.

#### 4. Etapes de fabrication d'acide phosphorique par le procédé di-hydrate

La production d'acide phosphorique par le biais de procédé humide di-hydrate, comprend cinq étapes successives :

- Broyage du phosphate
- Attaque sulfurique
- Filtration du gypse
- Concentration de l'acide
- Purification et récupération de  $H_2SiF_6$ .

## II. Diagnostic : les facteurs influents les opérations de l'unité de prétraitement

### 1. Introduction

Le but principal de l'atelier prétraitement est de réduire la teneur en sulfates libres, en arsenic et en solides dans l'acide 25% en  $P_2O_5$  non clarifié, appelé acide prétraité. Cet acide est destiné en totalité à l'unité de neutralisation en vue de produire de l'acide purifié. L'acide à la sortie de l'unité de prétraitement doit avoir les caractéristiques suivantes :

- $P_2O_5 > 26\%$ ;
- $SO_4 < 0,6 \%$
- $As < 1\text{ppm}$
- Taux de Solide  $< 0,5 \%$
- $MER = 0,2 - 0,3 \%$

MER : (Minor Elements Ratio), indicateur général de la concentration en impuretés métalliques de l'acide  $MER = \frac{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%MgO}{\%P_2O_5}$

Pour avoir la qualité souhaitée, l'acide subit une succession des opérations au sein de l'unité de prétraitement.

- Désulfatation
- Désarséniation
- Flocculation / Décantation
- Aluminisation

### III. Désulfatation

La désulfatation de l'acide permet de réduire fortement le taux de purge des eaux-mères au niveau de la cristallisation (MAP). L'abattement du sulfate s'effectue par ajout d'une source de calcium et précipitation du sulfate de calcium (gypse).

La source de calcium idéale est le phosphate de calcium, disponible sur site et qui permet un apport de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La réaction peut être influencée par plusieurs facteurs

- Le milieu réactionnel
- La dispersion des réactifs introduits
- La qualité d'acide phosphorique 29%
- La qualité du phosphate utilisé
- Le temps de séjour dans le réacteur....

#### 1. Le milieu réactionnel

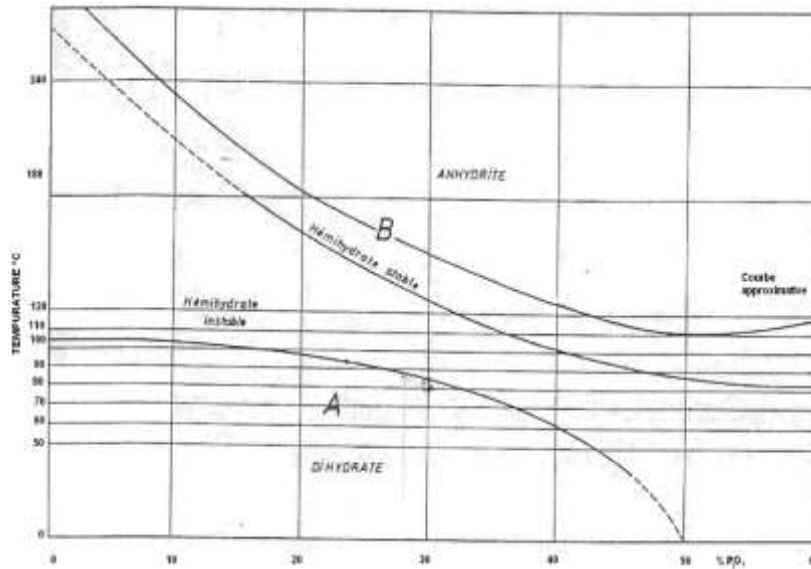
##### a. La cristallisation du sulfate de calcium [5]

Le dosage de phosphate présente le grand avantage du fait que le sulfate de calcium cristallisé est quasiment insoluble dans la solution d'acide phosphorique produit et par la suite sa séparation se fait par décantation, cependant on ne peut négliger l'influence de la cristallisation, son rendement ainsi que les dimensions des particules gypseuses produites sur la désulfatation. D'où la nécessité de maîtriser la phase de cristallisation du sulfate de calcium.

La cristallisation du sulfate de calcium se déroule en milieu phosphorique. Elle est régie par la nucléation et la croissance des cristaux. Selon les conditions opératoires de la cristallisation, le sulfate de calcium cristallise avec des degrés variés d'hydratation.

Le degré d'hydratation du sulfate de calcium produit en milieu phosphorique est déterminé par les niveaux de température et de concentration de l'acide phosphorique (% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

La stabilité des régions des différentes formes de sulfate de calcium dans l'acide phosphorique est précisée dans le diagramme de NORDEN GREEN, le di-hydrate est formé dans la zone située au-dessous de la courbe (A), l'hémi-hydrate instable apparaît entre les courbes (A) et (B), et au-dessus de la courbe (B) se produit l'hémi-hydrate stable. Pour un acide phosphorique 29% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on travaille à des températures inférieures à 80°C pour avoir un di-hydrate stable.

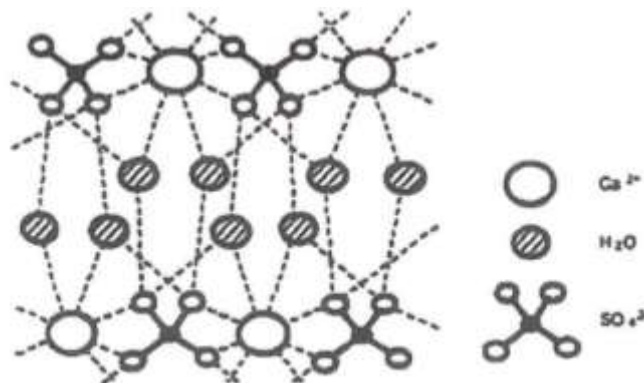


**Figure 10 : (Diagramme de NORDENGREEN) Cristallisation du sulfate de calcium en fonction de la température et de la concentration en  $P_2O_5$**

Les meilleures conditions imposent la formation de cristaux larges. Les trois formes de précipitation des sulfates de calcium donnent lieu à des cristaux différents :

- Le gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) :** Le gypse présente une structure feuilletée dans laquelle alternent une couche d'eau et deux couches de sulfate de calcium  $CaSO_4$  (Figure 11) [6]. Les feuillets, comportant des groupements  $SO_4^{2-}$  liés aux cations  $Ca^{2+}$ , sont disposés en doubles couches entre lesquelles s'installent les molécules d'eau, ce qui offre au gypse son clivage structural caractéristique. Chaque ion  $Ca^{2+}$  est entouré par les oxygènes, d'un groupement  $SO_4^{2-}$  et d'une molécule d'eau ; les ions calcium sont donc liés à un oxygène dans la même couche et à un autre dans la couche voisine.

Le gypse comporte des liaisons ioniques dans les feuillets ( $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ ), dues aux différences de charges électriques (liaisons fortes), et des liaisons d'hydrogènes entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ions sulfates.



**Figure 11 : Structure cristalline du gypse (Pascal, 1958) [6].**

- **Hémi-hydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )** : cristallise dans le Système hexagonal sous deux variantes de masses volumiques respectives

$$\begin{cases} \rho_1 = 2,67 \text{ kg/l} \\ \rho_2 = 2,73 \text{ kg/l} \end{cases}$$

- **Le sulfate de calcium anhydre  $\text{CaSO}_4$**  : cristallise dans le système rhomboédrique sous une forme soluble de masse volumique  $\rho_1 = 2.32 \text{ kg/l}$ , et sous une forme insoluble ayant  $\rho_2 = 2.99 \text{ kg/l}$ .

Le diagramme de NORDENGREEN reflète les zones de cristallisation des trois types précités ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) en fonction de la température et de la concentration de l'acide rapportée au titre en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Pour obtenir du gypse dans les conditions industrielles de production, il y a lieu de maintenir des températures voisines de  $80^\circ\text{C}$  et des concentrations de 28 à 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### b. Température de réaction

La température est un facteur important pour toutes les réactions chimiques, elle joue un rôle catalytique en plus elle contrôle la précipitation du sulfate de calcium.

Si la température est au départ trop faible, cela peut entraîner la formation des cristaux trop fins du di-hydraté difficilement filtrables.

À des températures trop élevées on aura la présence de sulfate semi-hydraté stable (difficile à filtrer) qui se transforme difficilement en di-hydraté.

Selon le procédé adopté on cherche des cristaux de la forme di-hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cette forme est trouvée stable suivant le diagramme de « NORDENGREEN ». Pour un acide phosphorique 25-29% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , on travaille à des températures  $80\text{-}85^\circ\text{C}$  pour avoir un di-hydrate stable.

#### c. Solubilité [5]

La réaction est limitée à un équilibre. On ne peut pas abattre la totalité du sulfate et le dosage de phosphate doit résulter d'un compromis entre la volonté d'atteindre un bas sulfate et le risque d'avoir une trop haute concentration en calcium.

La solubilité du sulfate de calcium dans le milieu phosphorique a été étudiée par plusieurs auteurs notamment par Weber, Saint Fourch..., ils ont établi pour chaque température la courbe représentant la solubilité du sulfate de calcium en fonction de la concentration de l'acide phosphorique (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

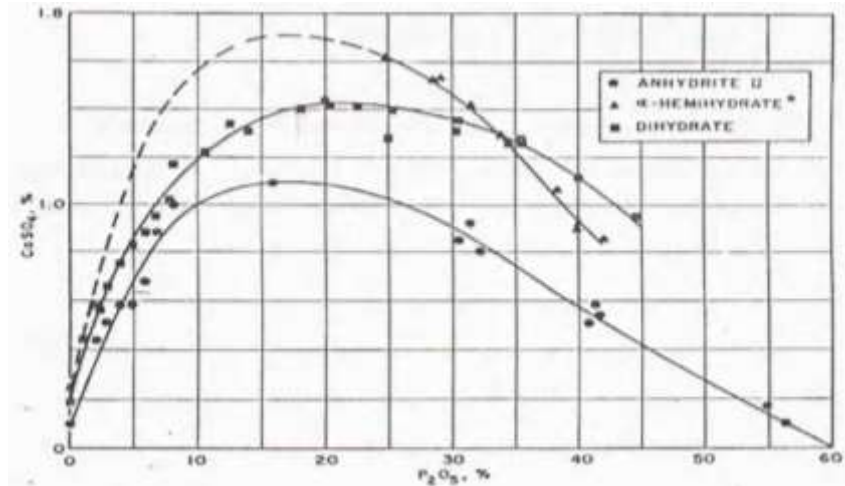


Figure 12 : Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique à 80°C

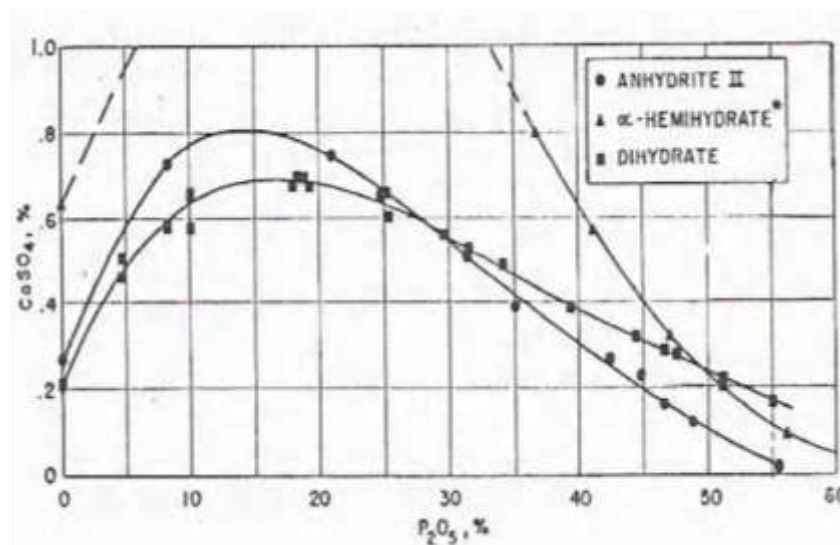


Figure 13 : Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique à 20°C

## 2. Dosage du phosphate

Un dosage insuffisant conduit à une teneur résiduelle en sulfate trop élevée qui va réagir avec l'ammoniaque en produisant le sulfate d'ammonium qui est néfaste pour la suite du procédé

Un surdosage entraîne une consommation excessive de phosphate et une surcharge du décanteur.

### 3. La dispersion des réactifs introduits

Il faut avoir une bonne dispersion du phosphate dans le milieu réactionnel, en assurant son homogénéisation avec l'acide phosphorique par un agitateur.

#### a. L'agitation

L'agitation est nécessaire à différents points de vue :

- Elle sert à homogénéiser la pulpe (acide 29% + phosphate), afin d'obtenir un bon rendement et une bonne cristallisation du sulfate de calcium
- Elle facilite le contact entre les matières premières pour éviter les zones de surconcentration.

### 4. Le temps de séjour

Le temps de séjour dans la cuve de désulfatation joue un rôle primordial dans le processus de fabrication de l'acide prétraité.

Il faut bien maintenir le réacteur à certaine niveau d'une façon à donner le temps nécessaire pour favoriser la bonne cristallisation du sulfate de calcium (gypse).

La réaction de désulfatation demande un temps de séjour minimum dans le réacteur de 3h ou bien le niveau dans le réacteur doit être maintenu à environ 5,5 m (volume dans le réacteur = 126 m<sup>3</sup>).

### 5. La qualité du phosphate

#### a. La qualité physique du phosphate

La granulométrie est parmi les facteurs influençant le déroulement de l'attaque du phosphate dans le milieu réactionnel, une granulométrie volumineuse ou trop fine engendre une mauvaise attaque.

En générale, plus la taille des particules est petite, et plus la surface exposée à l'attaque acide est importante. Ainsi la finesse du phosphate va accélérer la vitesse d'attaque et libération des ions Ca<sup>2+</sup> qui participent à la cristallisation du gypse. Des particules trop fines ou trop grosses sont à éviter. Les premières vont conduire à une vitesse trop rapide d'attaque et une libération excessive des ions Ca<sup>2+</sup> ce qui va amener à des sursaturations élevées. Les grosses particules n'auront pas assez de temps pour être complètement attaquées.



Elles auront tendance à être recouvertes d'une couche protectrice de gypse, ainsi le pourcentage d'inattaqué va augmenter.

La taille des particules doit être aussi régulière que possible pour permettre d'avoir une bonne homogénéisation de la distribution de la taille des cristaux de gypse et une stabilité du système réactionnel.

#### **b. La qualité chimique du phosphate**

Les principales facteurs CaO et le pourcentage de matière organique

### **6. La qualité d'acide**

#### **a. Sulfates libres**

Les sulfates libres proviennent de l'acide sulfurique lors de la réaction d'attaque filtration. Une grande teneur en sulfates dans l'acide phosphorique 29% non clarifié rendra la marche de la désulfatation difficile, et une consommation excessive de phosphate et cela ne pas être supportable parfois par les équipements de désulfatation ce qui entraîne la diminution de la cadence de production.

### **7. Diagramme Ishikawa**

Pour résumer toutes les causes agissantes sur la désulfatation, le diagramme Causes-Effets ou diagramme d'Ishikawa représenté ci-dessous est le meilleur outil. Pour cette fin, on va utiliser la méthode des **5M** :

- **Main d'œuvre** (Problème de compétence, d'organisation, de management),
- **Matière** (Causes ayant pour origine les supports techniques et les produits utilisés),
- **Méthode** (Procédures ou modes opératoires utilisés),
- **Machines** (Causes relatives aux équipements et moyens concernés),
- **Milieu** (environnement)

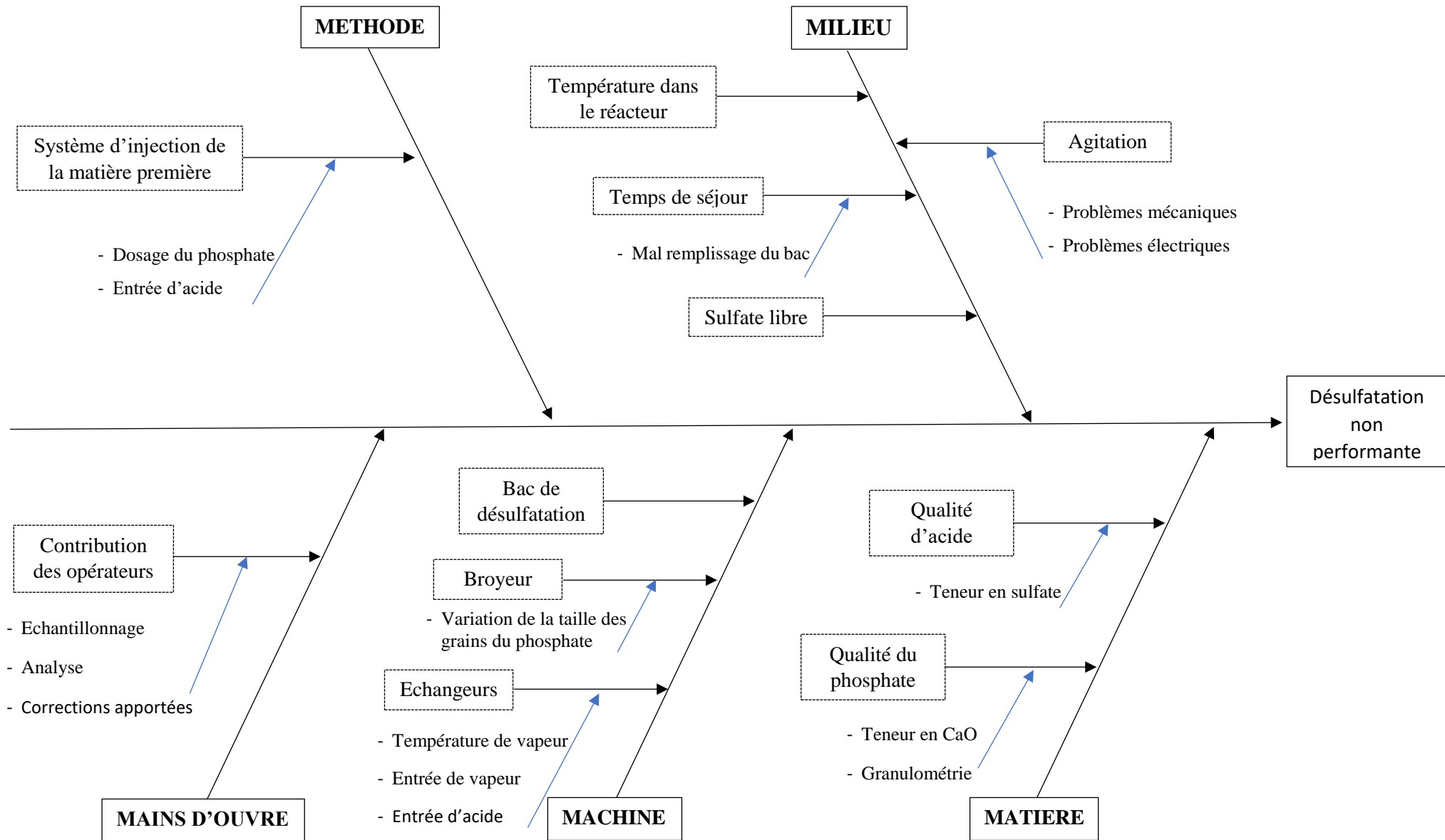


Figure 14 : diagramme d'Ishikawa du processus de désulfatation

## IV. Désarséniation

### 1. Introduction

Lors de la cristallisation du MAP, la quasi-totalité de l'arsenic présent dans le milieu réactionnel se retrouve dans les cristaux.

Il n'y a donc aucune possibilité de jouer sur le taux de purge des eaux-mères pour limiter la teneur en arsenic des cristaux. **Il est indispensable d'abattre l'arsenic au prétraitement.**

Les paramètres influant la désarséniation sont :

- Le milieu réactionnel
- La pression dans le réacteur de désarséniation
- Turbulence
- La densité de la solution de NaSH
- Le temps de séjour dans le réacteur....

### 2. Le milieu réactionnel

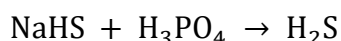
Etant donné la toxicité de l'arsenic et de ses dérivés, des méthodes d'analyse de traces de ces substances ont été mises au point. A plus forte concentration, les dérivés de l'arsenic peuvent être détectés par : [7]

- La précipitation de  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  (solide blanc) ou de  $Ag_3AsO_4$  (solide brun)
- La précipitation du sulfure :  $As_2S_3$  (jaune) ou  $As_2S_5$  (jaune) en milieu acide.

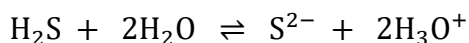
#### b. La précipitation du sulfure : précipitation sélective

La précipitation des sels d'acide faible, et en particulier des sulfures, peut être rendue sélective en ajustant le pH de la solution.

La désarséniation se fait par ajout de NaHS (source de sulfure), dans l'acide, en très large excès par rapport à la quantité d'arsenic :

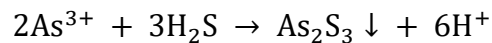


En effet, la concentration en ions  $S^{2-}$  dans une solution de  $H_2S$  peut être modifiée en réglant le pH de la solution. On opère en général avec des solutions saturées en  $H_2S$ .



La précipitation d'un sulfure a lieu lorsqu'atteint sa limite de solubilité. La concentration en ions  $S^{2-}$  décroît lorsque l'acidité de la solution augmente. Par conséquent, en milieu très acide ne précipiteront que les sulfures les moins solubles.

L'arsenic présent dans l'acide en deux formes  $As^{3+}$  et  $As^{5+}$ , en milieu acide l'arsenic  $As^{5+}$  se transforme en  $As^{3+}$ . Par réaction avec  $H_2S$  à **pH très bas (pH = 0,3)**, précipitent les sulfures les moins solubles ( $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ ,  $SnS...$ ).



### c. Turbulence

En amont l'écoulement de l'acide phosphorique est uniforme (régime laminaire A), alors qu'après l'injection de la solution NaHS l'écoulement reste uniforme, des obstacles doivent être placés dans la conduite afin de perturber l'écoulement et assurer le contact du gaz  $H_2S$  avec l'arsenic présent dans l'acide (régime turbulent C).

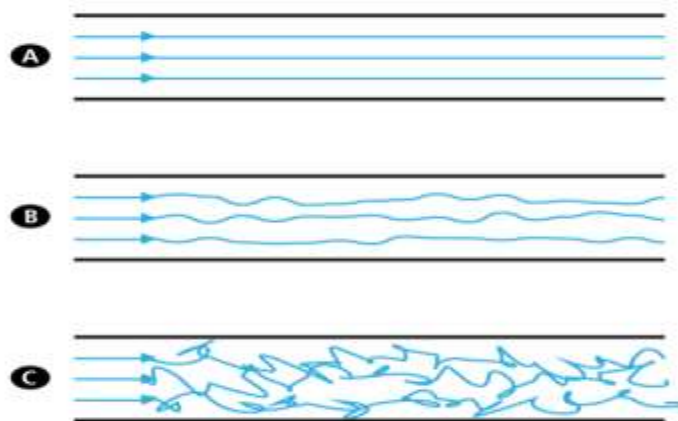
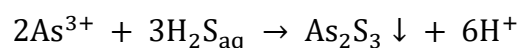
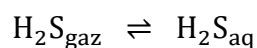


Figure 15 : la transition du régime laminaire vers le régime turbulent dans la conduite

## 3. La pression dans le réacteur de Désarséniation

Les réactions considérées



Ces réactions se déroulent dans le serpentin **sous pression**, en opérant dans un milieu acide. On doit donc à la fois réaliser le transfert gaz-liquide de  $H_2S$  et sa réaction avec l'arsenic dans la phase liquide [8].

Le réacteur tubulaire de la désarséniation est maintenu sous pression pour améliorer :

- Le rendement d'absorption
- Les échanges entre les phases liquide et gazeuse
- La précipitation de l'Arsenic soluble de l'acide.

La pression dans le serpentin doit être suffisante (environ 3 barg) pour éviter le dégazage du H<sub>2</sub>S.

#### 4. Dosage de NaHS

- Un dosage insuffisant conduit à une teneur résiduelle en arsenic trop élevée.
- Un surdosage entraîne une production trop élevée de gaz H<sub>2</sub>S à absorber dans le laveur de gaz, alors une consommation excessive de NaOH.

#### 5. Le temps de séjour

La réaction de désarséniation est très rapide et demande un temps de séjour relativement bref environ 2 min. Il doit donner le temps nécessaire pour assurer la bonne précipitation du sulfure d'arsenic.

#### 6. Préparation de la solution NaHS

- Remplir le bac de préparation 207A-AR-123 de la moitié de la quantité d'eau nécessaire à la production d'un batch de solution de NaHS 10%.
- Démarrer l'agitateur 207A-AA-123-M.
- Verser dans le bac de préparation 207A-AR-123 une charge de NaHS solide.
- Compléter le volume de dilution par l'eau.
- Vérifier la densité de la solution résultante (densité = 1,08) pour ne pas avoir une dilution trop importante.
- Attendre que la solution soit homogène.
- Verser la solution produite dans la cuve de stockage 207A-AR-113.

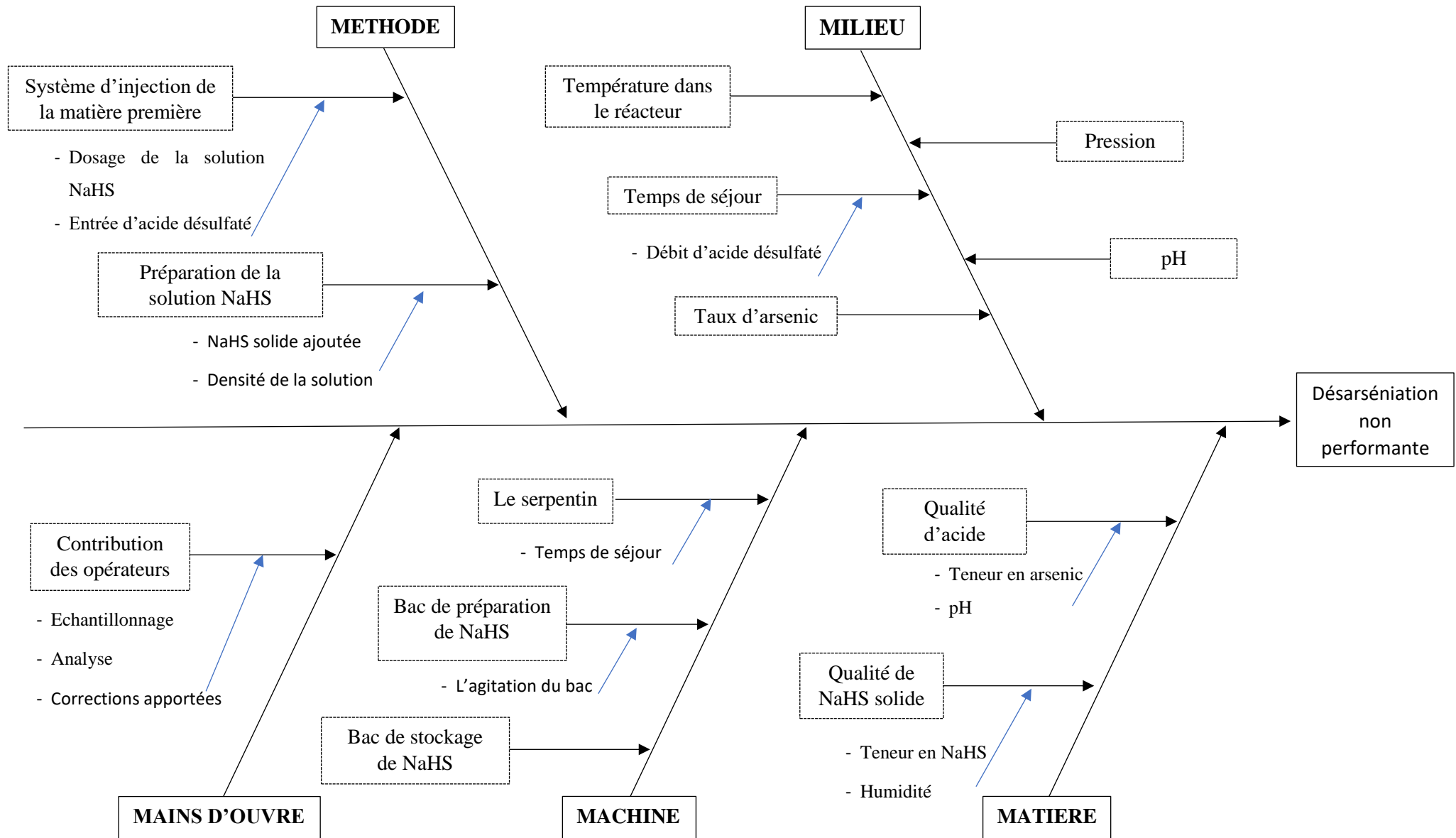


Figure 16 : diagramme d'Ishikawa du processus de désulfatation

## IV. Flocculation - Décantation

### Introduction

La flocculation est un processus physico-chimique au cours duquel des matières en suspension dans un liquide s'agglomèrent pour former des particules plus grosses, nommées floccs.

La décantation des floccs est beaucoup plus rapide que celles des matières en suspension en l'absence de flocculation.

Les sulfures d'arsenic étant des solides très fins, **la flocculation est indispensable pour permettre leur décantation.** Donc il est nécessaire de maîtriser l'opération flocculation/décantation.

Cette opération peut être influencée par plusieurs facteurs :

- La taille des cristaux
- Agitation
- La vitesse de décantation
- La densité et le débit d'injection de la solution de flocculant.

## V. Plan d'action de l'unité de prétraitement

### 1. Définition

Un plan d'action est un type de plan qui privilégie les initiatives plus importantes pour répondre à certains objectifs et propos. Ainsi, un plan d'action est constitué comme une espèce de guide offrant un cadre ou une structure au moment où il y a lieu de mener un projet.

### 2. Utilité d'un plan d'action [9]

Cette démarche permet de véritablement contrôler ce qui est à faire et comment c'est fait. "Contrôler" est ici à prendre dans le sens "maîtriser". Voici quelques effets bénéfiques :

- **Permettre de ne rien oublier en listant les tâches à accomplir.** Ce qui donne une vision globale et exhaustive sur la charge à venir.

- **Optimiser les moyens humains et financiers.** Cela permet d'identifier comment les moyens sont utilisés et pour quel résultat.
- **Maîtriser le temps de mise en œuvre.** Grâce à une planification rigoureuse, il est possible d'anticiper les effets de retards éventuels.
- **Pouvoir trouver des solutions de repli** en étant capable d'analyser les conséquences sur les autres actions.

**Bref... cela permet un véritable pilotage.**

### 3. Plan d'action de désulfatation

Tableau 4 : Plan d' d'action de désulfatation

Point de contrôle	Responsabilité	Fréquence
Débit d'acide 42 m <sup>3</sup> /h	Production	
La teneur en sulfates dans l'acide	Production	
La quantité de phosphate ajoutée	Production	
L'état du silo	Régulation	
La marche de l'agitateur	Electrique	
Le niveau du bac	Régulation	
La température dans le bac	Production	
Le mouillage de phosphate	Production	

### 4. Plan d'action de désarséniation

Tableau 5 : Plan d'action de désarséniation

Point de contrôle	Responsabilité	Fréquence
Débit d'acide 42 m <sup>3</sup> /h	Production	
La teneur en arsenic dans l'acide	Production	
La préparation de la solution NaHS (densité)	Production	
L'état du bac de stockage de la solution NaHS (207A-AR-113)	Régulation	
La marche des agitateurs (bac de préparation et de stockage de NaHS)	Electrique	
La pression dans le serpentín	Production	



## 5. Plan d'action de floculation

Tableau 6 : Plan d'action de floculation

Point de contrôle	Responsabilité	Fréquence
Contrôle débit d'eau	Production	
Contrôle la quantité de flocculant 170 g/h pour 42m <sup>3</sup> /h d'acide	Production	
Contrôle la marche des agitateurs (207A-AR-114)	Electrique	

## 6. Plan d'action de décantation

Tableau 7 : Plan d'action de décantation

Point de contrôle	Responsabilité	Fréquence
Contrôle du débit de flocculant	Production	
Contrôle la marche de la pompe des boues	Electrique	
Contrôle systématique débitmètre des boues	Régulation	
Contrôler la densité des boues (1450)	Production	
Contrôle le taux solide d'acide phosphorique prétraité	Production	
Contrôle systématique la marche du racleur	Electrique	
Contrôle l'état du solide à déférente hauteur de décanteur	Production	
Contrôle l'état du déversoir de décanteur	Production	

# Chapitre V

## Gestion des produits auxiliaires

## I. Généralités [10]

### 1. Objectif

Le but de ce chapitre est d'assurer l'élaboration et la mise en œuvre de principes de gestion permettant un usage en toute sécurité et respectueux de l'environnement pour les produits auxiliaires de sorte à éviter des expositions à risque du personnel ainsi que des fuites ou pertes non contrôlées de ces produits

### 2. Définition

Est défini comme produit auxiliaires tout produit dangereux sous forme de gaz, liquide ou solide destiné à être utilisé et consommé lors des opérations sur le site. Il s'agit donc de toute substance entrant dans la fabrication du MAP S par exemple des réactifs (matières premières), additifs....

### 3. Méthodologie

Au niveau du site de production MAPS on compte un nombre de PA avec de grandes quantités. Du fait de ces variabilités, ce chapitre a été conçu comme un document cadre sous lequel des procédures opératoires complémentaires et spécifiques devraient être développées pour chaque PA.

La procédure opératoire considère deux éléments principaux, à savoir :

- **Les propriétés physiques et chimiques** d'un PA donné, issues des fiches de données sécurité FDS ou d'autres source d'information technique fiable (Identification et Classification).
- **Les installations et procédés** auxquels sont soumis les PA sur le site et les expositions des personnes et de l'environnement qui peuvent en résulter. Cet élément a été traité selon le cycle de vie des PA sur le site, et divisé selon les étapes suivantes : Transport, Stockage, Procédé et Recyclage

L'interaction possible du PA avec les installations et procédés et les effets possibles de ceci sur les humains et l'environnement en exploitation normale et lors d'un incident sont évalués dans une analyse des risques, point de départ pour développer et écrire une **procédure opératoire** appropriée à chaque PA.

## II. La procédure opératoire

La manipulation et le stockage des produits chimiques utilisés en entreprise présentent des risques comme l'incendie et l'explosion, mais peuvent aussi être dommageables pour la santé. Des précautions sont donc à prendre. Voici quelques étapes à respecter.

- Faire un diagramme de flux
- Lister tous les produits
- Repérer les incompatibilités de stockage
- Stocker les produits en tenant compte de leur incompatibilité

### 1. Diagramme de flux

Est un outil de planification et de gestion qui décrit visuellement le flux de travail. Le diagramme de flux montre une série d'événements qui produisent un résultat final. Il est aussi appelé organigramme de processus, diagramme de processus, diagramme de processus fonctionnel.

Le diagramme de flux permet de mettre en lumière le gaspillage, de fluidifier les processus de travail et d'optimiser leur compréhension par chacun.

On utilise les organigrammes et les cartes de processus pour :

- Mieux comprendre un processus
- Déterminer les flux entrant dans un processus
- Montrer comment se déroule un processus
- Améliorer la communication entre les personnes impliquées dans un même processus

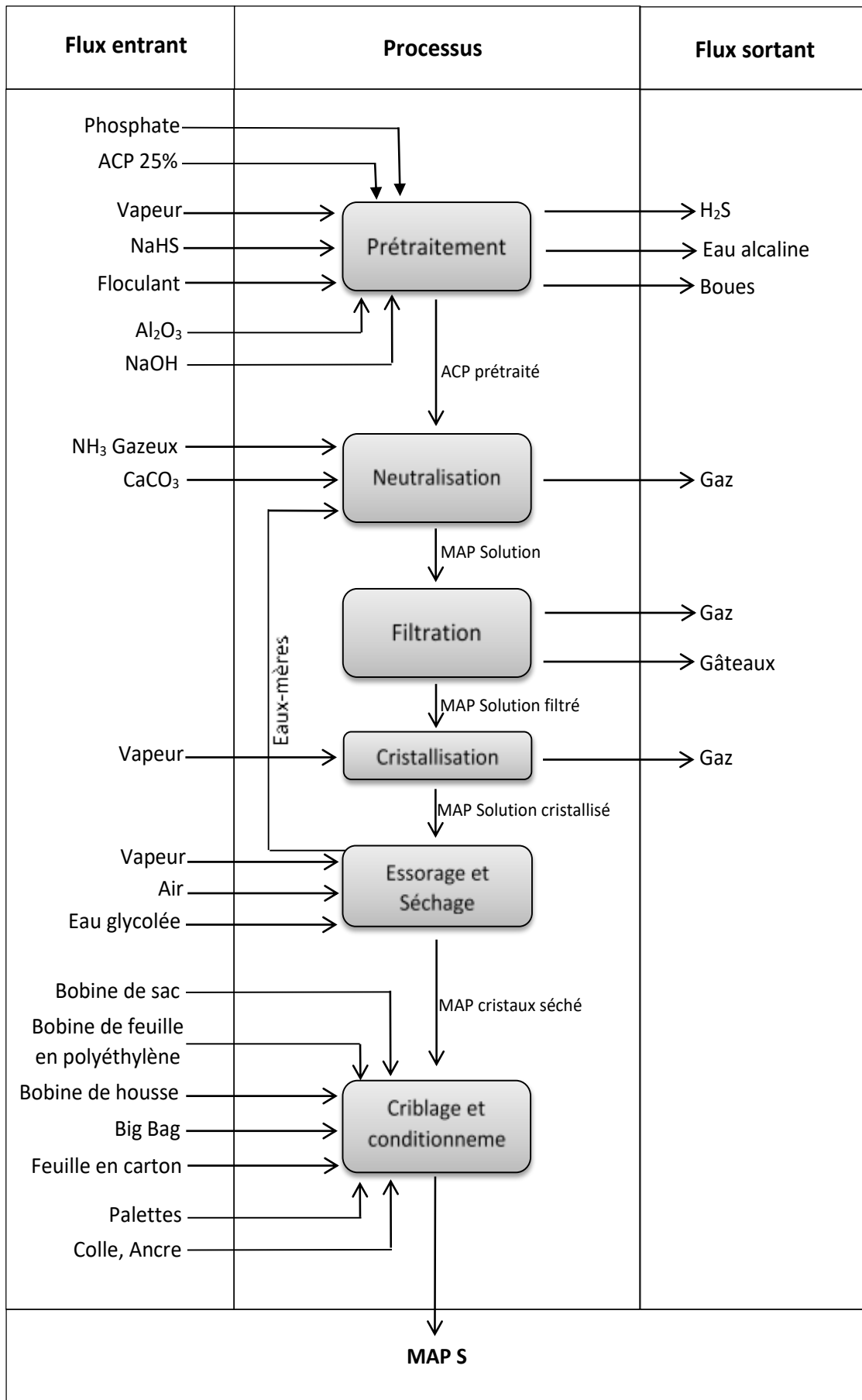


Figure 17 : Diagramme de flux de l'unité de production MAP Soluble

## 2. Lister tous les produits auxiliaires

L'objectif est de lister puis d'identifier les caractéristiques des produits chimiques stockés et utilisés sur le site. Il est nécessaire de se reporter :

- À l'étiquetage du produit
- À la Fiche de données de sécurité FDS

Tableau 8 : les produits auxiliaires utilisés dans l'unité MAP Soluble

Produit auxiliaire	Consommation spécifique / t MAP	Moyen de stockage	Capacité
Acide phosphorique	3 m <sup>3</sup>	Réservoir	24 h
Phosphate naturel	1.2 -1.8 t	Entrepôt	150 t
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 kg	Entrepôt	5 mois
NaHS	1 kg	Entrepôt	4 mois
Floculant	0.012 kg	Entrepôt	1 an
NaOH	1.071 l	Réservoir	80 jours
NH <sub>3</sub>	0.22 – 0.26 t	--	--
CaCO <sub>3</sub>	0 – 21 kg	Silo	4 jours
Eau glycolé	--	Réservoir	--
Biocide	--	Réservoir	--
Biodispersant	--	Réservoir	--
Anti-tartre	--	Réservoir	--

### a. L'étiquetage des produits chimiques

Grâce aux pictogrammes et classes de danger et également aux conseils de prudence qui sont présent sur les étiquettes, cet outil fournit à l'utilisateur une idée immédiate en termes de compatibilité ou incompatibilité de deux substances.

### b. La Fiche de données de sécurité (FDS)

Une FDS est un document comportant un certain nombre d'informations sur le produit, qui rassemble des données physico-chimiques, les risques présentés dans différentes conditions d'emploi ainsi que les mesures de précaution d'emploi et de prévention à mettre en œuvre. Cette fiche doit à présent comporter 16 rubriques d'informations relatives à la sécurité d'utilisation du produit

Pour tout produit chimique manipulé par vos salariés, vous devez fournir la Fiche de Données de Sécurité collectée auprès de votre fournisseur. Ces fiches de données sécurité FDS sont souvent indigestes, donc rarement lues par les personnes exposées... en plus d'être difficiles à tenir à jour.

Pour ceci, nous avons réalisé une fiche de donnée de sécurité simplifiée (FDSS) pour chaque produit auxiliaire utilisé sur l'unité MAPS à partir de la FDS fournie par le fournisseur.

### c. Fiche de Données de Sécurité Simplifiée FDSS [11]

La fiche de données de sécurité simplifiée est une extraction des informations pertinentes de la FDS fournie par votre fournisseur et qui peut s'avérer riche en éléments. La FDSS récapitule sur une unique page les informations indispensables à l'utilisation de tout produit chimique : étiquetage, phrases de risques et conseils de sécurité ou mention de danger et conseils de prudence, composition du produit, protection à porter en cas d'utilisation et les premiers secours en cas d'incident.

La FDSS est facilement exploitable directement par tout le monde, ces FDSS seront appliquer sur l'unité. Les FDSS des PA sont en « **Annexe 2** »

## 3. Repérer les incompatibilités chimiques de stockage

### a. Définition incompatibilité chimique

D'après T. Yoshida, [12] certaines substances sont définies comme incompatibles lorsqu'elles présentent un potentiel de risque très élevé quand elles sont mélangées avec d'autres alors qu'elles, ne sont pas intrinsèquement dangereuses. Il s'agit des substances susceptibles de s'enflammer ou de produire des gaz dangereux lorsqu'elles sont mises en contact avec d'autres substances ou matériaux.

D'après Gautret de la Moricière, [13] l'incompatibilité chimique est une réaction chimique plus ou moins violente d'un produit mis délibérément ou accidentellement, au contact d'un autre produit pour lequel il présente une affinité particulière. En analysant les différents cas d'incompatibilités chimiques, les deux définitions se révèlent correctes mais pas complètes et il est très difficile de trouver, dans la littérature, une définition exhaustive d'un phénomène si complexe. Dans la pratique, la rencontre et la combinaison de deux produits incompatibles se traduit non seulement par une réaction chimique non désirée mais aussi rapide, perturbant les effets attendus de chaque produit et pouvant mener à des conséquences catastrophiques.

Les incompatibilités, les plus connues, figurent dans le tableau suivant [14]

Tableau 9 : Généralité sur les incompatibilités chimiques

Substance A	Substance B	Réaction potentiellement observable
Combustible	Comburant	Combustion
Oxydant	Réducteur	Réaction d'oxydoréduction
Acide	Base	Réaction acido-basique
Substance pyrophorique	Air	Inflammation spontanée
Substance hydroréactive	Eau	Dégagement de gaz inflammables

Ce tableau couvre une bonne partie des réactions incompatibles, mais n'est pas exhaustif

Les produits incompatibles doivent être stockés physiquement séparés par une barrière et à une distance minimum les uns des autres afin d'éviter la réaction s'il y a une fuite.

L'incompatibilité sera traitée juste pour les produits qui seront stocker dans l'entrepôt (Phosphate naturel, NaHS, Alumine et le Floculant) afin de savoir les produits qui peuvent être stocké ensemble.

### b. Local de stockage

Le local de stockage permet d'entreposer diverses marchandises dans l'enceinte d'un bâtiment. Celui-ci doit être convenablement aménagé pour le bon déroulement des opérations de manutention et de circulation.

Tableau 10 : Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage pour certaines matières auxiliaires

Matière	Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage
<b>PHOSPHATE NATUREL</b>	Garder les conteneurs fermés en dehors de leur utilisation. Conserver dans un endroit sec, frais et bien ventilé.
<b>NaHS</b>	Conserver dans un endroit frais, à l'abri des rayons solaires directs, dans un endroit sec, dans un endroit bien ventilé, Conserver sous clé. Tenir à l'écart d'agents d'oxydation, acides (forts), métaux et eau/humidité.
<b>Floculant</b>	Conserver dans un endroit sec et frais (0 – 35 °C). Les agents oxydant peuvent causer une réaction exothermique.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Bien fermé. A l'abri de l'humidité Conserver de +5 °C à 30 °C Eviter : - la formation de poussières - l'humidité Les poussières peuvent former un mélange explosif avec l'air.



### c. La matrice d'incompatibilité

Pour repérer les incompatibilités des produits, il est nécessaire soit de se reporter à un tableau des pictogrammes pour comparer leurs caractéristiques, soit d'utiliser un logiciel avec lequel on va traiter cette partie. Cela permettra d'identifier les produits que l'on peut stocker ensemble et donc de penser à l'aménagement du stockage des produits chimiques.

Le logiciel utilisé est CAMEO Chemicals (Computer-Aided Management of Emergency Operations) [15] est un logiciel gratuit développé par l'Office of Emergency Management of Environmental Protection Agency (EPA) et le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) dans lequel les premiers produits ont été introduits en 1986. Il consiste en une base de données de produits chimiques dangereux que les utilisateurs peuvent sélectionner pour obtenir des recommandations d'intervention et pour prévoir les risques associés à leur utilisation. De plus, il dispose d'un outil de prédiction de la réactivité entre produits chimiques qui fournit le type des réactions à prévoir et des informations assez détaillées sur les réactions dangereuses possibles (en forme de matrice d'incompatibilité). Enfin, un lien vers la documentation d'où sont extraites les informations est également disponible.

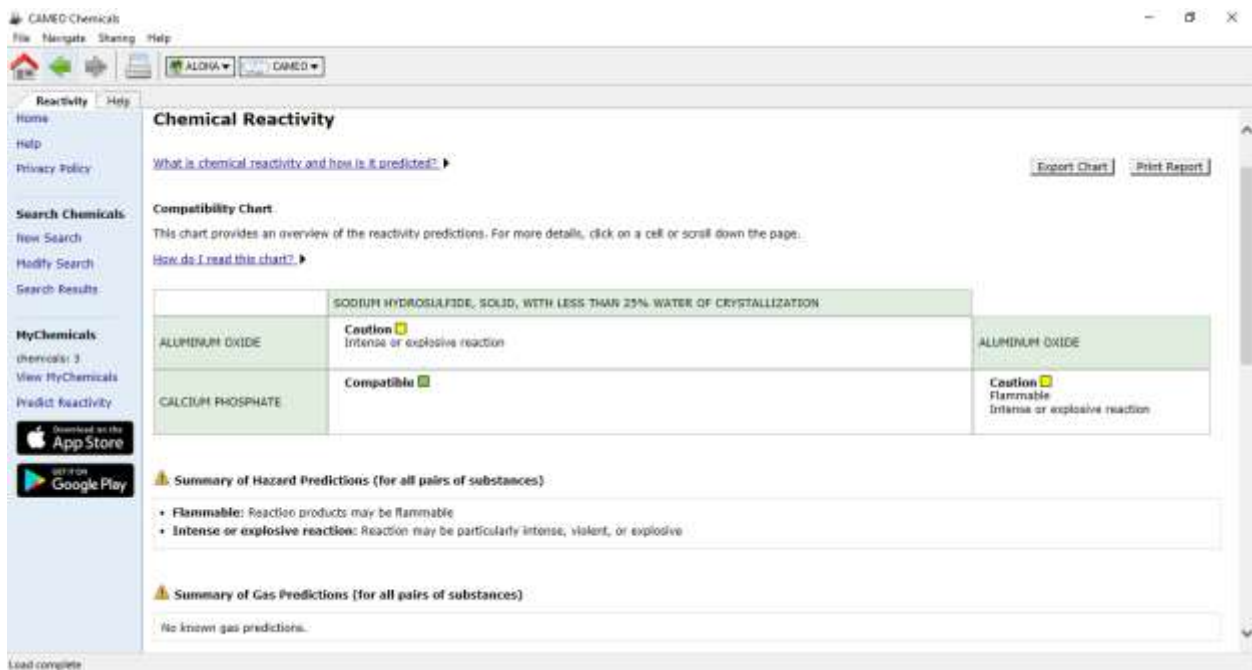


Figure 18 : La matrice d'incompatibilité (obtenue avec CAMEO Chemicals) entre les produits auxiliaires

Il y a d'autre moyen pour vérifier l'incompatibilité des produits, il s'agit des tables d'incompatibilité chimique à la base des pictogrammes de danger, des classes des produits.... Ces tables sont très utilisées dans le milieu industriel.

Les tables d'incompatibilités sont décrites en « **Annexe 3** ».

La matrice d'incompatibilité obtenue avec CAMEO Chemicals nous a fourni les informations suivantes :

- **NaHS avec  $Al_2O_3$  : compatible sous conditions particulières**

**Réaction intense ou explosive** : la réaction peut être intense, violente ou explosive.

- **Le phosphate de calcium (naturel) avec NaHS : compatible**

Aucune réaction dangereuse connue.

- **Le phosphate de calcium avec  $Al_2O_3$  : compatible sous conditions particulières**

**Inflammable** : les produits de réaction peuvent être inflammables.

**Réaction intense ou explosive** : la réaction peut être intense, violente ou explosive.

Afin de savoir la possibilité de stocker ensemble ces matières (Phosphate naturel, NaHS, Alumine et le Floculant), il est tout d'abord nécessaire d'avoir leurs stabilités et réactivités.

Tableau 11 : Stabilité et réactivité pour certaines matières auxiliaires

Matière	Stabilité et réactivité
<b>PHOSPHATE NATUREL</b>	Stable dans les conditions normales de manipulation et de stockage.
<b>NaHS</b>	Réagit avec (certains) acides: libération de gaz/vapeurs toxiques/combustibles (sulfure d'hydrogène). Réagit avec les oxydants (forts): libération de gaz/vapeurs toxiques et corrosifs (dioxyde de soufre). Réagit lentement avec l'eau/l'air (humide): libération de gaz/vapeurs toxiques/combustibles (sulfure d'hydrogène) et libération de produits corrosifs (hydroxyde de sodium).
<b>Floculant</b>	Stable.
<b><math>Al_2O_3</math></b>	Cette substance est stable aux conditions de manipulation et de stockage.

#### d. Plan d'action

**Le PHOSPHATE NATUREL** : on peut le stocker avec NaHS (compatible) aussi avec le Floculant (stable) mais isoler de l'hydroxyde d'aluminium qui peut former un mélange explosif en cas de présence des poussières.

**NaHS** : on peut le stocker avec le floculant (stable) et le phosphate naturel mais il est préférable d'être séparé avec l'hydroxyde d'aluminium qui peut réagir NaHS en libérant de gaz/vapeurs toxiques et corrosifs (dioxyde de soufre).

**Le floculant** : il est préférable de le stocker séparément de l'hydroxyde d'aluminium.

**L'hydroxyde d'aluminium** : il est préférable de le stocker séparé dans un endroit bien fermé. A l'abri de l'humidité avec des précautions de formations des poussières.

### **Quelques règles simples à respecter :**

- Veillez à ce que les étiquettes ne soient jamais enlevées des emballages.
- Ne transvasez pas les produits hors de leur emballage d'origine, vous risqueriez de ne plus savoir quels sont les risques associés au produit.
- Stockez les produits dangereux dans des zones convenablement aménagées (rétention, aération, etc.) et dont l'accès est limité (sous clef par exemple). Les produits incompatibles sont séparés physiquement.
- Entreposez Les produits chimiques dans des zones identifiées afin d'éviter les mélanges.
- Privilégiez les petits conditionnements afin de limiter les transvasements, les quantités stockées et donc les conséquences des incompatibilités.

## Conclusion générale

L'objectif de ce projet a été de participer dans le processus de facilitation la phase de démarrage de l'unité MAP Soluble et particulièrement l'unité de prétraitement, en travaillant sur des tâches nécessaires avant le démarrage de l'unité.

Une première étape fut l'établissement des bilans de matière pour une production de 14 T MAP/h. Les résultats de ces bilans ont été comparés aux résultats donnés par la société qui a réalisé les essais à l'échelle pilote. L'écart entre les résultats de ces bilans et les résultats donnés était faible, ce qui confirme la fiabilité de ces bilans.

Une deuxième étape a consisté dans le diagnostic des paramètres de marche des principales opérations de l'unité de prétraitement afin de maîtriser et d'assurer le bon fonctionnement de cette unité lors et après le démarrage. Dans cette partie, d'une part, nous avons identifié les facteurs influençant les opérations. D'autre part nous avons établi un plan d'action pour la mise en place de certains points à contrôler.

Dans la troisième étape l'objet a été l'élaboration et la mise en œuvre de principes de gestion permettant un usage en toute sécurité et respectueux de l'environnement pour les produits auxiliaires, en mettant en œuvre des fiches de données de sécurité simplifiées et une étude d'incompatibilité chimique des matières auxiliaires.

Cette étude peut être améliorée, d'une part, en effectuant une analyse pour déterminer les optimums des paramètres de marche de l'unité prétraitement en exploitant les essais de démarrage. D'autre part, un diagnostic approprié sur les paramètres de marche de l'unité cristallisation pour s'avérer intéressant afin de maîtriser cette étape qui est le deuxième défi de l'unité MAP Soluble. De plus, il faudra penser à la problématique des rejets de la tour de lavage gazeux notamment le sulfure d'hydrogène, l'objectif est de proposer une mesure efficace pour recycler la solution produite lors de lavage ainsi d'optimiser la consommation de l'hydrogènesulfure de sodium.

Cette expérience était enrichissante à plusieurs échelles, elle m'a permis de découvrir le monde d'entreprise, de confronter mes acquis théoriques à la réalité pratique. J'ai réussi ainsi à développer ma capacité d'adaptation, mon sens analytique, et surtout mon esprit d'équipe et de recherche.

## BIBLIOGRAPHIE & WEBOGRAPHIE

- [1] : <http://www.prayon.com/publications/monoammonium-phosphate-map/index.html>
- [2] : Manuel opératoire du MAP-C (Section A - Description Générale du Procédé)
- [3] : [www.azprocede.fr/Cours\\_GC/cristallisation\\_introduction.html](http://www.azprocede.fr/Cours_GC/cristallisation_introduction.html) (24/06/2019)
- [4] : Fernando Pereira. Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés. Géochimie. Thèse doctorale. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. Français.
- [5] : Rapport de stage
- [6] : SALHAMEN Fatima. Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes. Thèse doctorale. UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL FACULTÉ DES SCIENCES Rabat.
- [7] : Introduction à la chimie générale: Vol. 2 - Chimie minérale- pages 139, 140 et 337
- [8] : Pierre Trambouze. Les réacteurs chimiques. ©1984, Editions Techip. PARIS
- [9] : [www.manager-go.com](http://www.manager-go.com) (24/06/2019)
- [10] : Standard environnement (document OCP) (2015/2016)
- [11] : <https://www.tdc-securite.fr>. (24/06/2019)
- [12] : T. Yoshida - Safety of reactive chemicals, Elsevier, Amsterdam, 1987
- [13] : G. Gautret de la Moricière - Guide du risque chimique, identification - évaluation - maîtrise (4ème édition), Dunod, Paris, 2006.
- [14] : O. Laulagnet, Rapport de Stage "Etat de l'art sur les incompatibilités chimiques", Ineris, 2011
- [15] : Site de CAMEO Chemicals : <http://cameochemicals.noaa.gov/about>. (24/06/2019)
- [16] : Standard environnement (document OCP) (2015/2016).

# Annexe 1



## FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

Nom du produit	Hydrogénosulfure de sodium 70%, solide (NaHS,xH <sub>2</sub> O)
----------------	-----------------------------------------------------------------

Pictogramme		
Toxique	Corrosif	Dangereux pour l'environnement

Identification des dangers	
Mentions de dangers	Conseils de Prudence
Très toxique pour les organismes aquatiques	Conserver uniquement dans le récipient d'origine (sacs)
Toxique par contact avec la peau	Ne pas respirer les poussières ou brouillards
Provoque des brûlures	Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit

Composition		
Nom Chimique	Formule chimique	Concentration %
Hydrogénosulfure de sodium	NaHS	70 à 72,5
Eau de cristallisation	H <sub>2</sub> O	25
Disodium sulfide	Na <sub>2</sub> S	2,5

Protections individuelles			
Masque antipoussières filtre P3 Masque à gaz avec type de filtre B	Gants : caoutchouc au butyle Gants : PVC	Lunettes bien ajustables	Vêtements résistant à la corrosion

Premiers secours			
Après inhalation	Contact avec la peau	Après ingestion	Contact avec les yeux
Emmener la victime à l'air frais	Rincer immédiatement à grande eau pendant 15 min	Rincer la bouche à l'eau	Rincer immédiatement avec beaucoup d'eau pendant 15 min
	Enlever les vêtements pendant le rinçage	faire boire beaucoup d'eau	Ne pas utiliser de produits neutralisants
	Si les vêtements collent à la peau, ne pas les enlever	Ne pas faire vomir	

Stabilité et réactivité		
Conditions à éviter	Matières à éviter	Conditions de stockage en sécurité
Risque d'incendie possible : sources de chaleur sources d'ignition	agents d'oxydation	Conserver dans un endroit frais
Stabilité : Instable sous l'action de l'humidité	acides (forts)	Conserver à l'abri des rayons solaires directs
Réactions : Réagit en présence d'eau (humidité)	métaux	Conserver dans un endroit sec
	eau/humidité	Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé

Environnement - élimination du produit	Equipements de premiers secours	
Neutraliser Précipiter/rendre insoluble		
	Rinçage des yeux	Douche de sécurité

## Annexe 2

### Les tables d'incompatibilités

Les tables d'incompatibilité (ou compatibilité) chimique sont des outils très utilisés dans le milieu industriel et dans les laboratoires académiques pour vérifier la compatibilité entre deux substances ou entre une substance et le matériau de son contenant. Il s'agit d'un tableau à deux entrées, dans lequel les différentes classes de substances sont représentées sur les lignes et colonnes soit par des pictogrammes qui en décrivent leurs dangers selon la directive "substances dangereuses"

- Table d'incompatibilité chimique à la base des pictogrammes de danger

	●	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	+	✗
	✗	+	✗	✗	✗	✗	✗	✗	+	✗
	✗	✗	+	●	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	✗	✗	●	+	●	✗	✗	✗	✗	✗
	✗	✗	✗	●	●	●	●	●	●	●
	✗	✗	✗	✗	●	+	+	+	+	+
	✗	✗	✗	✗	●	+	+	+	+	+
	✗	✗	✗	✗	●	+	+	+	+	+
	+	+	✗	✗	●	+	+	+	+	+
	✗	✗	✗	✗	●	+	+	+	+	+

+ Peuvent être stockés ensemble  
 ● Peuvent être stockés ensemble sous conditions particulières  
 ✗ Ne doivent pas être stockés ensemble

- Table d'incompatibilités chimiques par familles chimique

01 Acides minéraux	01																		
02 Acides organiques	⊗	02																	
03 Bases (sans NH <sub>3</sub> )	⊗	⊗	03																
04 Amines	⊗	⊗	⊗	04															
05 Composés halogénés	⊗			⊗	05														
06 Alcools, glycols	⊗					06													
07 Aldéhydes	⊗	⊗	⊗	⊗			07												
08 Cétones	⊗			⊗				08											
09 Hydrocarbures saturés									09										
10 Hydrocarbures aromatiques	⊗									10									
11 Esters	⊗		⊗	⊗							11								
12 Phénols			⊗	⊗			⊗					12							
13 Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	⊗	⊗					⊗	⊗		⊗	⊗		13						
14 Halogènes			⊗				⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		14					
15 Éthers	⊗												⊗		15				
16 Soufre à l'état de mélange										⊗	⊗					16			
17 Anhydrides d'acides	⊗		⊗	⊗		⊗	⊗							⊗					17

⊗ : mélange à éviter.