

PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention de la :

Licence Sciences et Techniques (LST) :

Géosciences Appliquées

Caractérisation physico-chimique des tranches granulométriques d'un phosphate k09

Réalisé par :

➤ Mr Yassine MASTOUR

Encadré par :

➤ Mr A. CHEMAA (OCP)

➤ Mr A. LAHRACH (FST)

Soutenu le 22 Juin 2011, devant les jurys composé de :

➤ Mr L. BENABIDATE

➤ Mr A. LAHRACH

Stage effectué à L'OCP Jorf Lasfar
Année Universitaire 2010/2011

Sommaire:

Remerciements.....	3
Avant propos.....	4
Introduction.....	5
Liste des abréviations.....	6

Partie I : PRESENTATION DU GROUPE OCP JORF LASFAR

Organigramme du groupe OCP.....	8
Présentation de l'OCP JORF LASFAR :	
II.1- Situation géographique.....	9
II.2- Historique.....	10
II.3- Complexe industriel JORF LASFAR.....	11
II.3.1- Domaine d'activité.....	12
II.3.2- Présentation du laboratoire central et organisation	14

Partie II : LA METHODE D'ANALYSE DE LA GRANULOMETRIE DES PHOSPHATES PAR TAMISAGE

Échantillonnage et analyse granulométrique :	
I.1- Généralités sur les phosphates.....	18
I.1.1. Qualités des Phosphates Marocain.....	19
I.2- Granulométrie.....	19
I.3- Détermination des tranches granulométriques par voie sèche.....	20
II- Analyse granulométrique par tamisage :	
II.1- Notions statistiques.....	25
II.2- Critère de validation d'une méthode d'analyse.....	26
III- Étude statistique et analyse de la granulométrie par tamisage :	
III.1- Méthode d'analyse des phosphates.....	28
III.1.1- Résultats et discussion :	
1- Fidélité.....	28
a- Répétabilité.....	28
b- Reproductibilité.....	28
IV- Analyse de la granulométrie par granulo-laser :	
1- Mode opératoire	33
2-Interpretation	35
V- Comparaison de la granulométrie par tamisage et la granulométrie laser....	35

Partie III : LES ANALYSES CHIMIQUES DES TRANCHES GRANULOMETRIQUES DE PHOSPHATE K09

I-Introduction.....	37
II-Mode opératoire.....	37
III- Méthodes d'analyse :	
III.1- Détermination de l'humidité par étuvage dans les phosphates.....	38

III.2- Analyse de l'anhydride carbonique dans les phosphates.....	39
III.3- Analyse de la silice totale dans les phosphates par gravimétrie.....	40
III.4-Détermination de la teneur en silice réactive par absorption atomique.....	42
III.5-analyse du fluor dans les phosphate.....	43
III.6-Méthode d'analyse par mise en solution :	
III.6.1-Mise en solution par attaque perchlorique.....	44
III.6.2-Mise en solution par minéralisateur.....	45
III.7-Analyse de la chaux à l'EGTA dans les phosphate.....	47
III.8-Analyse de P_2O_5	48
III.9-Analyse des éléments de traces.....	49
IV- Résultats des analyses chimiques des tranches granulométrique :	
IV.1- L'humidité.....	50
IV.2- Éléments majeurs.....	51
IV.3- Éléments de traces.....	53
V- Analyses et interprétations.....	55
Conclusion générale.....	56
Bibliographie.....	57

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Directeur de Maroc Phosphore III et IV JORF LASFAR, et à Mr H. BOUDDOU chef de service laboratoire central.

Je tiens également à remercier Mr A. CHEMAA mon parrain de stage qui m'a accompagné avec son aide et ses conseils précieux ainsi que Mr A. FERMAS et Mr S.KOUNBACH.

Mes sincères remerciements sont encore à :

- Mr N. DERRI de m'avoir aidée dans la partie de la granulométrie par tamisage.

- Mr K. CHERKI, Mr A. ABDELHAKIM et Mlle I. MOUJOURD de m'avoir aidé dans mes différentes analyses chimiques avec leurs conseils précieux, leurs encouragements qu'ils n'ont cessé de prodiguer tout au long de ce travail.
- Mr M. DAHRI dans l'analyse de P2O5 par Spectrophotomètre Automatique (SCALARE).
- Mlle H. BOUTAYAB dans l'analyse des éléments trace par ICP (indicatif couplage plasma).
- Mr H. HARROUD, Mme H. ELBIED, Mlle K. BOUSAADANE dans l'analyse de silice.
- Mr A. LAMKHAYAR dans l'analyse de fluor.
- Mr A. DOUAIBI et Mr M. FAQIR.

Sans toutefois oublier toute l'équipe des chimistes qui n'ont épargné aucuns efforts pour m'aider durant mon séjour dans le laboratoire, j'ai pour vous l'estime et l'admiration qu'imposent votre compétence, votre sérieux et votre professionnalisme.

J'exprime également mon grand respect et gratitude à Mr A. LAHRACH mon encadrant à la faculté des sciences et techniques de Fès FSTF pour sa disponibilité, son assistance et ses précieux conseils.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des jurys qui ont accepté d'assister à cette soutenance.

Enfin, que toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, trouve ici l'expression de mes gratitude.

Avant propos

Au terme de sa formation, tout étudiant est tenu d'effectuer un stage dans l'un des établissements publics ou privés, ce stage fera l'objet d'un rapport que le stagiaire doit rédiger, déposer et le discuter pendant l'épreuve de la soutenance. Grâce à ce stage, l'étudiant pourra rapprocher ses acquis théoriques à la pratique, il lui permet de confronter le milieu professionnel, de se familiariser avec le domaine du travail et de connaître les différentes tâches effectuées par les différents services.

Ainsi, le stage est une conséquence évidente pour un passage durant une formation professionnelle, qui permet de mettre en œuvre les techniques et les outils de travail acquis pendant la formation. Mon stage a été effectué au sein du groupe OCP, pour une durée de deux mois, s'étalant du 25/04/2011 au 30/06/2011

Introduction

L'industrie des phosphates, grâce à la stratégie du groupe office chérifien des phosphates, relève le défi de l'industrie chimique au Maroc. En effet, la demande mondiale des phosphates et de ses produits dérivés connaît un développement soutenu ses dernières années.

Par ailleurs, le commerce international du phosphate et de ses dérivés continue de connaître une mutation profonde, passant d'un marché de matières premières à un marché de produits finis et semi-finis.

La direction des industries chimiques de JORF LASFAR détient une grande part de la production en matière d'acide phosphorique et des engrais, et dans le but d'établir des suivis et contrôles permanents de la qualité de tel produit. Cette direction a instauré au départ de son installation un laboratoire central, permettant d'établir des analyses sur la totalité des produits existants. Ces analyses sont établies selon des normes nationales et internationales, elles portent sur les phosphates, l'acide phosphorique, le gypse, les engrais et également sur les eaux, le soufre et l'acide sulfurique.

Le but de ce stage c'est l'amélioration des qualités des phosphates, pour cela l'analyse physico-chimique des tranches granulométrique effectuée sur les phosphates s'inscrit dans le cadre d'une analyse plus détaillé pour chaque tranche qui sera l'objet de mon sujet de fin d'étude.

Le rapport est subdivisé en trois parties : une présentation générale du groupe OCP, aperçu sur les méthodes d'analyses du phosphate, notamment la granulométrie avec présentation de l'étude expérimentale enfin, les analyses chimiques des différentes tranches granulométriques du phosphate K09.

Liste des abréviations :

- **OCP : L'Office Chérifien des Phosphates.**
- **EMAPHOS : Euro Maroc phosphore. L'usine d'Emaphos a été construite sur le site de JORF LASFAR, en partenariat avec la société Chemische Fabrik Budenheim (CFB-Allemagne). Elle a une capacité de production de 120.000 tonnes d'acide phosphorique purifié par an.**
- **IMACID : Indo Maroc Phosphore.**
- **ODEP : L'Office d'exploitation des ports.**
- **ONCF : L'Office National des chemins de fer.**
- **ONE : L'Office National de l'Électricité.**
- **ONEP : L'Office National de l'eau potable.**
- **MAP : Mono Ammonium Phosphate.**
- **DAP : Di ammoniac Phosphate.**
- **ASP : Amono-Sulfo-Phosphate.**
- **NPK : Azote Phosphore Potassium.**
- **TSP : Triple super phosphate.**
- **Engrais : Les engrais sont des substances, le plus souvent des mélanges d'éléments minéraux, destinées à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs de façon à améliorer leur croissance et augmenter le rendement et la qualité des cultures.**
- **ISO 14001 : La norme ISO 14001 est la plus utilisée des normes de la série des normes ISO 14000 qui concernent le management environnemental. Elle a été réalisée par l'Organisation internationale de normalisation, désignée internationalement sous son sigle d'origine ISO (International Organisation for standardisation) qui est systématiquement repris dans la dénomination des normes.**

La norme ISO 14001 constitue le référentiel de base pour la certification. Il représente 18 exigences réparties en 6 chapitres :

 - 1. Les exigences générales (intentions de l'établissement en termes d'environnement).**
 - 2. La politique environnementale (objectif de l'entreprise).**
 - 3. La planification.**
 - 4. La mise en œuvre (réalisation des actions planifiées pour satisfaire le politique environnementale).**
 - 5. Les contrôles et les actions correctives (surveillance de la fonctionnalité du Système de Management Environnementale).**
 - 6. La revue de direction.**



Partie I

PRESENTATION DU GROUPE

OCP JORF LASFAR

I-Organigramme du groupe OCP :

L'organigramme du groupe OCP se présente comme suit :

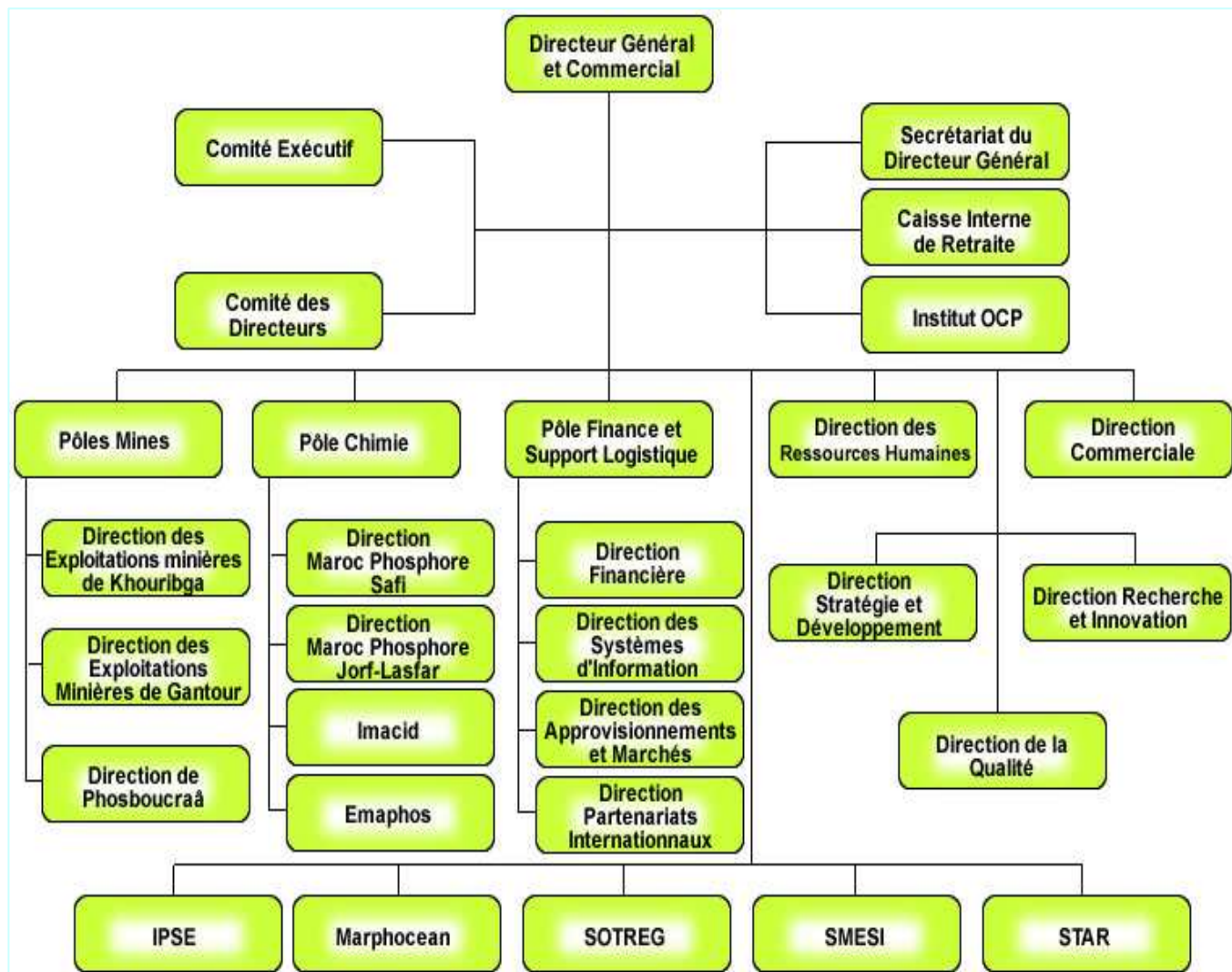


Figure 1 : organigramme du groupe OCP

II-Présentation de l'OCP Jorf lasfar :

II-1. Situation géographique :

La figure suivante représente la situation géographique du site du groupe OCP JORF LASFAR

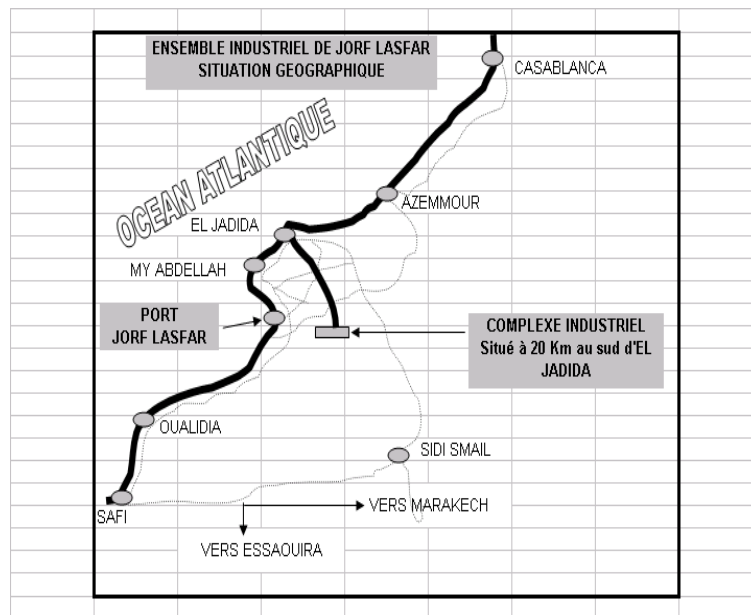


Figure 2 : carte schématique de la région de Jorf Lasfar



Image satellitaire de la région de Jorf Lasfar (google.map.com).

II-2. Historique :

Les ressources phosphatées que recèle le sous-sol marocain représentent les trois quarts des réserves mondiales. L'exploitation de cette richesse a fait du Maroc le premier pays exportateur ; environ 31% des livraisons mondiales, et le troisième producteur mondial des phosphates et de leurs dérivés avec une capacité de 30 millions de tonnes par an.

Pour l'exploitation de cet énorme potentiel, le Maroc a créé en 1920 l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) qui est une entreprise publique à caractère industriel et commercial.

L'OCP, ainsi dispose du monopole de l'extraction, du traitement, de la valorisation et de la commercialisation des phosphates ainsi que de leurs dérivés.

Bien qu'a été limité au départ ses activités à l'extraction et à la commercialisation du minerai, l'OCP a élargi, dès 1965, son domaine d'action par la construction à Safi du complexe Maroc Chimie pour la valorisation des phosphates par la production de l'acide phosphorique et des engrais. L'OCP a ensuite consolidé cette tendance au début des années 70 par l'élargissement du complexe industriel de Safi par la construction des usines Maroc Phosphore I et II, ce qui porta la capacité annuelle de production d'acide phosphorique à près de 1,5 millions de tonnes d'anhydre phosphorique (P_2O_5), soit douze fois la capacité installée à Maroc Chimie en 1965. Le leadership de l'OCP en matière de valorisation des phosphates se renforçât en 1986 par l'édification d'un nouveau pôle industriel à Jorf lasfar par la construction de Maroc phosphore III et IV à Jorf lasfar. Des partenariats internationaux ont par ailleurs permis à l'OCP d'étendre ses activités au-delà des frontières nationales ainsi que de renforcer son potentiel de valorisation par la production d'acide phosphorique purifier.

II-3. Complexe industriel Jorf Lasfar :

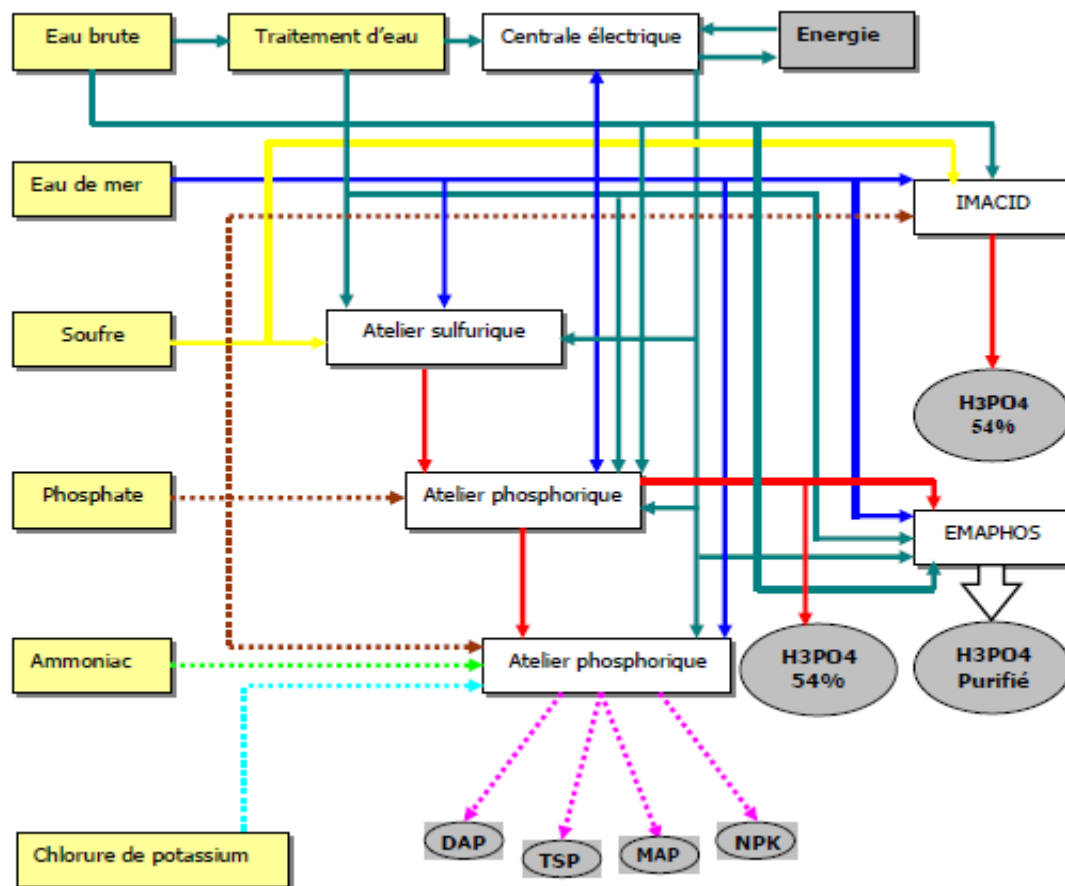


Figure 3 : Diagramme bloc de l'ensemble industriel de Jorf Lasfar

Poussé par le souci de décentration d'une part, et de subvention aux besoins du marché mondial en produits phosphatés d'autre part, le group OCP a installé un complexe chimique à Jorf Lasfar, pour traiter les phosphates en provenance de Khouribga.

Cet ensemble s'étale sur une superficie d'environ 1700 ha et permet de produire annuellement environ deux millions de tonnes de P_2O_5 , sous formes d'acide phosphorique, nécessitant la transformation d'environ :

- ❖ 7.7 millions de tonnes des phosphates extraits de Khouribga.
- ❖ 2 millions de tonnes de soufre.
- ❖ 0.5 millions de tonnes d'ammoniac.

Une partie de cette production est transformée localement en engrais DAP, MAP, NPK et TSP, soit environ 1.8 millions de tonnes équivalent DAP et en acide phosphorique purifié, soit 0.12 million de tonne de P_2O_5 par an. L'autre partie est exportée en tant qu'acide phosphorique marchand.

Le complexe industriel du groupe OCP à Jorf Lasfar comporte :

- ❖ Les unités de production d'acide phosphorique et d'engrais Maroc Phosphore III et IV qui ont démarré en 1986 et qui appartiennent totalement à l'OCP.

- ❖ L'unité de production d'acide phosphorique purifié Euro Maroc Phosphore (EMAPHOS), en partenariat avec le groupe Belge Prayon (40%) et le groupe allemand CF Budenheim (20%), qui a démarré en 1998.
- ❖ L'unité de production d'acide phosphorique Indo Maroc Phosphore (IMACID) en partenariat avec le groupe Indien Birla (50%), qui a démarré en 1999.

L'installation du complexe de Jorf Lasfar a permis le développement d'une infrastructure moderne et diversifiée (ONCF, ONE, ONEP, ODEP, etc.).

II-3-1. Domaine d'activité :

II.3.1.1. Production d'acide sulfurique :

L'acide sulfurique est un mélange de trioxyde de soufre et de l'eau, c'est un liquide lourd, huileux, corrosif et miscible dans l'eau.

Il est utilisé par les industries chimiques comme agent d'attaque des phosphates minéraux au cours de la fabrication d'acide phosphorique. Le reste, en moindre quantité, sert à la fabrication des engrais azotés.

La fabrication de l'acide sulfurique comporte les principales étapes suivantes :

- Combustion du soufre et obtention de SO₂.



- Transformation de l'anhydride sulfureux SO₂ en anhydride sulfurique SO₃.



- Absorption de SO₃ par l'eau former l'acide sulfurique H₂SO₄.



II.3.1.2. Production d'acide phosphorique :

L'acide phosphorique H₃PO₄ est produit à partir des phosphates naturels au moyen de deux grandes catégories de procédés : Thermique et Humide.

- ❖ Le procédé thermique : Il consiste à oxyder P₂O₅ qui est ensuite hydraté pour obtenir finalement de l'acide phosphorique H₃PO₄.
- ❖ Le procédé humide : Il est basé sur l'attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique avec formation de l'acide phosphorique et de sulfate de calcium qui précipite (gypse).

Ce procédé qui est le plus utilisable pour produire H₃PO₄, il nécessite cinq étapes :

- Broyage du phosphate.
- Attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique.

- Filtration de la bouillie phosphorique.
- Concentration de l'acide phosphorique dilué produit.
- Clarification de l'acide phosphorique concentré.

II.3.1.3 Production des engrais :

Les engrais sont des produits azotés utilisés dans le domaine agricole comme produit de base pour enrichir le sol et donner aux plantes leur besoins en azote, potassium, phosphate et autres éléments nécessaires pour leurs croissance. Ils occupent une très grande partie dans l'industrie mondiale et valeur importante dans le développement agricole.

Le pôle chimie du groupe OCP produit les types d'engrais suivant :

- ❖ Triple Super Phosphate (TSP) : Engrais Simple à un seul élément fertilisant (phosphate). La fabrication du TSP est basée sur la réaction du phosphate broyé avec l'acide phosphorique à 42%. L'attaque est ensuite complétée par un séchage progressif de la bouillie. Après granulation, le produit subit un sélectionnement par des tamis vibrant.
- ❖ Amono-Sulfo-Phosphate (ASP), Mono-Ammonium Phosphate (MAP) et Diammoniac phosphate (DAP): Engrais binaires à deux élément fertilisants (phosphore et azote). On procède par une neutralisation partielle d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique avec l'ammoniac.
- ❖ Azote Phosphore Potassium (NKP) : Engrais complexe qui renferme les trois éléments fertilisants nutritifs primaires. Il est directement désigné par son pourcentage en azote, en phosphate sous forme de P_2O_5 et potassium sous forme de K_2O .

II.3.1.4. Production d'électricité :

Au cours de la fabrication d'acide sulfurique, la réaction exothermique de combustion de soufre, libère une grande quantité d'énergie, cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau qui sert à actionner les turbosoufflantes des ateliers sulfurique et les alternateurs de la centrale thermique (production d'électricité).

II.3.2. Présentation du Laboratoire Central et Organisation :

Il s'agit d'un service rattaché à la direction logistique et ressources de Maroc Phosphore III et IV de Jorf Lasfar. Il a pour mission générale de contribuer à la réalisation, au moindre coût, des objectifs de la direction par les prestations fournies dans le domaine de la qualité des produits et de l'environnement.

La personne morale, juridiquement responsable du laboratoire central est le société Maroc Phosphore, filiale du Group OCP.

Le service Laboratoire Central a pour mission principale, le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis du pôle chimie Jorf Lasfar ainsi que les effluents gazeux, liquides et solides.

Il dispose des cellules suivantes :

- ❖ Une cellule technique composée des sections techniques.

- ❖ Une cellule de gestion.
- ❖ Une cellule métrologique.
- ❖ Une cellule de coordination du système de managements de l'environnement.

II.3.2.1. Cellule technique :

Elle comprend les sections techniques qui ont pour mission d'effectuer, pour le compte de différents ateliers de Maroc Phosphore Jorf Lasfar, IMACID et EMAPHOS, des analyses chimiques, physiques, granulométriques et environnementales.

❖ Section «phosphore» et la section «phosphate et engrais» :

Ces sections réalisent les analyses physico-chimiques des phosphates, des acides phosphoriques et des engrais nécessaires pour le bon fonctionnement des ateliers phosphoriques et des engrais de Maroc Phosphore Jorf Lasfar et de l'atelier phosphorique d'IMACID, ainsi que les analyses granulométriques des phosphates et des engrais.

Ces deux sections réalisent également toutes les analyses de l'acide phosphorique et des engrais exportés.

❖ Section «fusion, utilités et sulfurique» :

Cette section à la charge de réaliser les analyses nécessaires aux ateliers sulfuriques, centrales et traitement des eaux de Maroc Phosphore Jorf Lasfar et d'IMACID. Les échantillons analysés peuvent être soit de l'acide sulfurique, du soufre et des eaux des ateliers sulfurique, de traitement des eaux soit des condensas de la centrale thermique.

❖ Section «analyses environnementales» :

En outre, cette section assure le suivi des émissions gazeuses et des rejets liquides et solides de tout l'ensemble industriel de Jorf Lasfar.

❖ Section «prétraitement et purification» :

Cette section réalise le contrôle et le suivi des produits de l'unité de prétraitement et de l'usine d'EMAPHOS. Elle effectue des analyses physico-chimiques et granulométriques de ces ateliers.

Par ailleurs pour chaque section technique, on effectue :

- La réception des échantillons.
- La préparation des échantillons.
- La préparation des réactifs et des étalons.
- La granulométrie pour les phosphates et les engrais.

Les prestations effectuées par le laboratoire central sont réalisées pour des clients internes, qui sont les différents ateliers et services du pôle chimie.

Parfois, le laboratoire central effectue des prestations pour des clients externes soit du groupe OCP ou autre.

Différents équipements sont ainsi utilisés pour la réalisation de ces analyses à savoir :

- Les spectromètres à plasma (ICP).
- Les spectrophotomètres d'absorption atomique (SAA).
- Les minéralisateurs.
- Les analyseurs automatiques du P_2O_5 (Scalare) et du carbone organique (TOC).
- Les spectrophotomètres UV visible.
- Les pH-mètres, les conductimètres, les Ionomètre, les potentiographes, les densimètres automatique, les turbidimètres, etc.
- Les balances, les étuves, les fours, les plaques chauffantes, etc.

II.3.2.2. Cellule de gestion :

La cellule de gestion est chargée de :

- L'élaboration des budgets d'investissement.
- L'élaboration des cahiers de charges de matériels.
- La réception de matériels.
- La gestion de matériel.
- L'élaboration des expressions des besoins pour l'approvisionnement en produits consommables.
- De la réception de produits chimiques et matériels consommables.
- Du suivi et la gestion de matériel consommable reçu.
- L'élaboration et le suivi des besoins en personnel en coordination avec le service gestion du personnel du IDJ/LC (Industrie Direction Jorf Lasfar/ Laboratoire centrale).
- L'expression des besoins en formation, en coordination avec le responsable technique du laboratoire.
- Le suivi des mouvements du personnel (planning des congés, pointage, absence...).

II.3.2.4. Cellule de coordination du système de management de l'environnement (SME) :

Elle est assurée par le représentant de la direction du système de management de l'environnement (SME) qui est responsable de la maîtrise et du suivi des aspects environnementaux au sein du laboratoire central conformément aux exigences du référentiel ISO14001. La coordination de cette cellule est assurée par le coordinateur du SME au sein du laboratoire.

Les analyses environnementales sont assurées par la cellule technique, qui transmet les résultats à la cellule de coordination du SME. Cette dernière se charge de leur diffusion auprès des concernés.



I- Échantillonnage et analyse granulométrique :

I-1. Généralités sur le phosphate :

L'élément phosphate participe aux substances les plus indispensables des organismes vivants. On le trouve en particulier dans les acides désoxyribonucléiques (ADN) constituants des noyaux cellulaires ; il existe en outre dans la plupart de parties constituantes du règne animal et végétal.

Il se trouve également emmagasiné sous différentes formes dans la croûte terrestre avec une grande abondance (1,1Kg de phosphore /tonne). Ceci lui donne la 12^{ème} place dans la liste des éléments classés par abondance décroissante, précédant ainsi des éléments tels que le carbone (14^{ème}), le soufre (15^{ème}) ou l'azote (17^{ème}).

Les principales sources de phosphore sont :

- _ Les os, contenant 50 à 70 % de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, qui sont utilisés dans l'industrie de la colle et de la gélatine.
- _ Les scories de déphosphoration de l'acier employées comme engrais,
- _ Les phosphates minéraux d'où est extraite la plus grande partie du phosphore et de ses dérivés.

Ces phosphates sont de types très divers mais les plus employés sont les phosphates d'aluminium et surtout de calcium ; ils se rencontrent un peu partout dans le monde. C'est à partir de ces phosphates minéraux que l'on fabrique le phosphore, l'acide phosphorique et la majeure partie des engrais phosphatés.

Le phosphate peut être associé à d'autres éléments et constitue des roches très variées. Certaines sont aussi dures que le calcaire dur ou silex tandis que d'autres sont tendres ; certaines sont d'aspect sableux ou gréseux, d'autres sont argileux.

Les colorations sont également très diverses : les unes foncées, presque noires, les autres claires. Plus ou moins colorées en ocre, en rose etc. Ceci fait que des identifications sont faciles ; il en a été souvent commis au cours de reconnaissances géologiques.

Les phosphates des gisements Marocains se trouvent sous forme calcique avec des qualités qui diffèrent selon la composition chimique en éléments chimiques majoritaires et, qui sont le phosphore, le calcium et le carbone.

Le patrimoine en matière des phosphates est reparti au Maroc dans la zone d'Ouled Abdoun à Khouribga, Ben Guérir, Youssoufia et Bou Grâa. Et pour ne pas s'étendre la dèche, le phosphate marocain est un gisement sédimentaire d'origines marines constitué par des couches généralement peu inclinées sur l'horizontales et dont l'épaisseur est de quelques mètres. Les minerais bruts ont des teneurs assez variables allant de 26% à 34% de P_2O_5 .

L'apatite est définie par la formule chimique : $[\text{P}_2\text{O}_5 (\text{CaO})_3] + \text{CaF}_2$. Elle est composée de deux principaux éléments :

- Les éléments majeurs : P_2O_5 , SiO_2 , CaO , F^- , et CO_2 .
- Les éléments de traces : Na_2O , K_2O , Cd , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 et SO_4

I-1-1. Qualités des Phosphates Marocain :

Les gisements des phosphates marocains contiennent autant de qualité de phosphate tricalcique qui varie en fonction de la teneur en P_2O_5 (le phosphore) qui est élément noble dans les phosphates, donc en classe ces qualités comme suit :

- ✓ K01 : 28.6%
- ✓ K02 : 30.21 à 30.66%

- ✓ K09 : 31.12%
- ✓ K10 : 32.04 à 32.49%
- ✓ K12 : 32.49%
- ✓ K20 : 32.95%
- ✓ K40 : 33.41%
- ✓ K41 : 33.87%

Avant d'entamer la granulométrie, il faut mentionner l'utilité de l'échantillonnage et la préparation de la prise d'essai.

I-2. Granulométrie :

La granulométrie est la séparation solide d'un échantillon composé de particules solides ayant des dimensions variables. Telle opération consiste à travailler sur une prise d'essai de 100g obtenue au fil de la préparation après échantillonnage. L'opération primordiale de construire la prise d'essai appel le quartage qui doit être effectué à l'aide d'un diviseur à riffle. Par la suite, et après avoir superposé un ensemble de tamis de mailles décroissantes du haut vers le bas, reposant sur un bac de refus on effectue l'analyse granulométrique de la prise d'essai quand la série des tamis est soumise aux vibrations du rot-tape.

Pour pouvoir réaliser l'analyse granulométrique, il est indispensable de respecter le protocole suivant tout en faisant attention des erreurs systématiques et accidentelles. Ainsi le protocole suivant est recommandé :

- L'échantillonnage.
- Quartage.
- Granulométrie proprement dite.

I-2-1. Échantillonnage :

L'échantillonnage est l'ensemble des pratiques qui permettent d'obtenir une quantité de masse réduite et ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que la masse totale du lot.

Dés lors, le but d'avoir un échantillon qu'on appelle aussi échantillon brut, c'est de retrouver toute les particularités de l'ensemble du lot sans avoir inspecter sa totalité.

L'échantillon brut n'est que la collecte d'un ensemble de prélèvements effectués au moment approprié et avec moyens matériels permettant la préservation des caractéristiques des lots entiers.

En fait, l'échantillon doit être bien emballé dans des sacs en plastique introduits à leurs tours dans des sacs en toile. En plus, il est recommandé de stocker les échantillons en absence des intempéries. Chaque échantillon doit être muni d'une étiquette sur laquelle sont indiqués :

- La qualité et la référence.
- La date et l'heure de prélèvement.
- Lieu de prélèvement.

I-2-2. Quartage :

C'est l'opération qui consiste à réduire l'échantillon global en un échantillon réduit ayant une masse voisine de 100g, le dispositif qui nous permet d'obtenir l'échantillon réduit est un diviseur à riffles qui consiste à verser l'échantillon global sur la diagonale du déversoir de diviseur qui, à son tour sépare l'échantillon dans deux bacs à des masses égales. On répète l'opération jusqu'à l'obtention de la prise d'essai précitée.

Cette méthode s'applique à tous les échantillons du minerai préalablement homogénéisés. Telle homogénéisation est réalisée manuellement à l'aide d'une pelle ou d'une spatule en fonction de la taille de l'échantillon. (Quelques dizaines de grammes à quelques dizaines de kilogrammes).

Après homogénéisation de l'échantillon initial, l'opération de quartage se fait soit manuellement, soit à l'aide d'un diviseur à riffles en fonction de la taille de l'échantillon à diviser (quantité de minerai à diviser, dimension des plus gros grains, humidité, etc....).

I-2-3. Granulométrie proprement dite :

C'est la séparation des grains solides par tamisage ou encore le classement volumétrique directe selon des dimensions des particules et ceux après avoir classé les tamis dans un ordre décroissant (du haut vers le bas) en prenant bien sur le refus du tamis inférieur dans un bac.

Le tamis disposé en décroissante avec le bac de refus doivent subir une vibration à l'aide d'un rot-tape pendant une durée de 10minutes ainsi chaque tamis retient une masse. Ce qui nous permettons de calculer le pourcentage de chaque tranche.

I-3. Détermination des tranches granulométriques par voie sèche :

L'analyse granulométrique d'un sol consiste à déterminer la proportion des diverses classes de grosseur des particules. Il n'existe pas de méthode parfaite pour déterminer la granulométrie, l'exactitude de la méthode dépend de la nature du sol et, plus précisément, de la forme géométrique des particules et du pourcentage des matières organiques qu'elles renferment.

1. Objet :

Détermination du pourcentage du poids cumulé dans les phosphates.

2. Principe :

Une portion d'échantillon est séchée et séparée par vibration sur une série de tamis superposés.

Par la suite, le contenu de chaque tamis est pesé et la fraction d'échantillon recueillie par tamis est rapportée sur la quantité d'échantillon totale.

3. Domaine d'application :

Dans le laboratoire central de l'OCP, nous avons effectués la granulométrie sur un échantillon de phosphate K09.

Cette méthode est utilisée pour déterminer la granulométrie des phosphates.

Le domaine d'application se situe entre 80 μm et 500 μm .

4. Appareillage :

La chaîne de tamisage est composé de :

- Diviseur à riffles.
- Secoueur.
- Tamis à ouvertures variables.
- Balance de précision.



Diviseur à riffles



Secoueur



Tamis à ouvertures variables



Balance de précision

5. Réactifs :

Le phosphate K09.

6. Mode opératoire :

6.1. Préparation de l'échantillon :

L'obtention d'un échantillon réduit qui va être soumis au test granulométrique est assurée par le diviseur à riffles à deux directions, qui ne sont pas équipé de pièces en mouvement. Il s'agit d'une trémie dont deux cotés sont verticaux et deux cotés en pente qui

font toute la longueur du diviseur à riffles. La trémie remplit une série d'au moins 12 fentes rectangulaires, chacune d'elles présentant une largeur d'au moins deux fois la dimension de particule maximale plus 5 mm. Chaque fente constitue l'ouverture d'une goulotte ; le produit est déversé en alternance par les goulottes dans des directions opposées dans deux récipients. Les diviseurs à riffles sont disponibles dans le commerce, dans de nombreuses dimensions depuis le modèle de table jusqu'au grand modèle sur pied.

Les récipients étant en place, l'échantillon de phosphate est versé doucement dans la trémie à l'aide d'une pelle dont la largeur est égale à la longueur du diviseur à riffles, de sorte que la nappe de matériau tombe verticalement et de manière régulière dans toutes les fentes. Si l'on ne prend pas soin de verser verticalement en nappe le produit, celui-ci aura tendance à tomber en plus grande quantité dans le récipient qui est le plus éloigné par rapport à l'opérateur et l'on obtiendra des échantillons inégaux et présentant un biais.

Pour les échantillons dont le volume est inférieur à la capacité du diviseur à riffles, on rejette le contenu de l'un des récipients et l'on verse à nouveau le contenu de l'autre dans le diviseur à riffle de manière qu'il passe dans deux nouveaux récipients. Suivant le degré de réduction, ce mode opératoire est répété et l'on rejette le contenu de l'un des récipients. Lorsqu'on a besoin d'un grand nombre de sous-échantillons, on réduit séparément le contenu de deux récipients jusqu'à l'obtention du nombre de sous-échantillons nécessaires. Afin d'obtenir une plus grande précision, chaque sous-échantillon est à nouveau divisé et les sous-échantillons réduits aux deux extrémités de la série sont combinés.

Les échantillons dont le volume supérieur à la capacité du diviseur à riffles, doivent être divisés en portions de même dimensions dont chacune correspond à la capacité du diviseur à riffles. Chaque portion est versée séparément dans le diviseur à riffles en conservant le contenu du récipient et en rejetant celui de l'autre. Le matériau retenu est bien mélangé et divisé à nouveau en portions égales, chacune des dimensions correspondant à la capacité du diviseur à riffles. Le mode opératoire est répété jusqu'à ce que la dimension de l'échantillon corresponde à la capacité du diviseur à riffles.

I.6).Mesure :

- On pèse à 0,1 g près une quantité d'échantillon d'environ 100, soit m_0 .
- On place les tamis sous forme d'une série superposée en mettant le tamis dont l'ouverture de la maille est la plus large en haut, puis le suivant ainsi de suite.
- On place la série de tamis sur le socle du secoueur.
- On met l'échantillon à analyser dans le tamis le plus haut de la série de tamis.
- On met le secoueur en marche en respectant les consignes de sécurité.
- On se conforme aux données de la mise en marche affichée à côté de l'appareil.
- Après la fin du tamisage (10mn environ), récupérer la série de tamis.
- On détache chaque tamis avec son contenu.
- On tare le contenu du tamis le plus haut T_1 (ouverture de la maille la plus large), soit m_1 .
- On tare le contenu du tamis suivant T_2 en l'ajoutant à celui de T_1 (en comptant toujours du haut vers le bas) soit m_2 , masse cumulative des deux premières tranches (les plus grosses).
- On tare le contenu du tamis suivant T_3 en ajoutant à ceux des précédents, soit m_3 qui sera la masse cumulative des trois premières tranches granulométriques.
- On procède de la même manière jusqu'au dernier tamis T_n , soit m_n , masse cumulative de toutes les tranches granulométriques de l'échantillon à analyser.

7. Expression des résultats :

Le pourcentage de chaque tranche granulométrique est donné par :

$$\%Tr_x = (m_x/m_0)*100$$

Avec :

m_x est la masse de la tranche granulométrique.

m_0 est la masse totale de l'échantillon.

8. Applications :

Sur un échantillon du phosphate K09 prélevé au niveau des trains prévenant de Khouribga, nous avons effectué une série d'analyses granulométriques répondant aux exigences de la validation. Le tableau suivant récapitule l'ensemble de mon travail :

échant	P.E (g)	>500 µm	>400 µm	> 315 µm	>250 µm	>160 µm	>125 µm	>80 µm	Refus <80 µm
1	103.1	14.7	2.6	5.2	8.6	39.8	12.3	14.7	5.2
	%poids	14.3	2.5	5	8.3	38.6	11.9	14.3	5
2	97.3	14.3	2.8	5.4	9.5	39.7	12.5	13.1	5.2
	%poids	14.7	2.9	5.6	9.8	40.8	12.8	13.5	5.3
3	100.9	13.7	2.7	5.7	10	38.1	12.2	14	4.5
	%poids	13.6	2.7	5.7	9.9	37.8	12.1	13.9	4.5
4	104.1	14.9	2.9	5.2	9.8	42.9	11	13	4.4
	%poids	14.3	2.8	5	9.4	41.2	10.6	12.5	4.2
5	104.1	14.7	2.8	5.3	9.3	42.4	11.4	13.4	4.8
	%poids	14.1	2.7	5.1	8.9	42.7	11	12.9	4.6
6	104.1	13.7	2.8	5.5	9.7	42.8	11.1	13.4	5.1
	%poids	13.2	2.7	5.3	9.3	41.1	10.7	12.9	4.9
7	104.6	14.5	3	5.4	9.3	41.6	12.5	13.4	4.9
	%poids	13.9	2.9	5.2	8.9	39.8	11.9	12.8	4.7
8	104	14.8	3.3	5	9.9	41.8	11.1	13.2	4.9
	%poids	14.2	3.2	4.8	9.5	40.2	10.7	12.7	4.7
9	104.7	14.4	2.8	5.7	9.6	42	11.3	13.8	5.1
	%poids	13.8	2.7	5.4	9.2	40.1	10.8	13.2	4.9
10	103.3	14	2.7	5.6	9.4	42.7	10	13.5	5.4
	%poids	13.6	2.6	5.4	9.1	41.3	9.7	13.1	5.2

Tableau 1 : résultats de granulométrie par tamisage.

II. Analyse granulométrique par tamisage :

II.1. Notions statistiques :

A ce niveau nous allons donner quelques notions statistiques afin de simplifier les différents symboles utilisés lors du traitement des données expérimentales.

II.1.1. La moyenne :

La moyenne ou moyenne arithmétique $\bar{X}$ est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

X_i : La mesure

n : Nombre de mesures effectuées.

II.1.2. L'étendue :

L'étendue R , ou l'amplitude d'une série de mesure est égale à la différence entre la plus grande valeur mesurée et la plus petite.

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

II.1.3. La variance :

La dispersion des valeurs X_i autour de leur moyenne est obtenue en calculant la variance.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$$

II.1.4. L'écart type :

L'écart type de l'échantillon, mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance.

$$\sigma = S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

II.1.5. Le coefficient de variation :

Le coefficient de variation se calcule en divisant l'écart type par la moyenne de la série des données, il est souvent exprimée en partie pour mille (‰), ou en pour-cent (%).

$$C.V = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

II.1.6. Les tests statistiques :

Comparaison de la précision des mesures :

Pour comparer les résultats de deux méthodes différents, concernant un même échantillon, on va rechercher si l'écart-type σ_1 du premier ensemble de résultats est significativement différent de celui du second ensemble, σ_2 .

On calcule le rapport F en plaçant la plus grande variance au numérateur afin que $F > 1$:

$$F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2$$

On va donc se reporter à la table des valeurs critique de F, établie pour des nombres d'observations variées (tableau).

- ❖ Si la valeur calculée excède la valeur tabulée, les moyennes sont considérées comme significativement différentes.

La variance σ_1^2 étant supérieur à σ_2^2 , la seconde série de mesures est donc plus précise.

- ❖ Si la valeur calculée est inférieure à la valeur tabulée, on peut dire que les précisions sont identiques.

Le test F peut être utilisé pour décider :

- ❖ Si la méthode A est plus précise que la méthode B.
- ❖ S'il y a une différence entre les précisions des deux méthodes.

II.2. Critère de validation d'une méthode d'analyse :

La validation c'est apporter des épreuves que la méthode est adaptée à ses objectifs. C'est aussi une procédure permettant d'établir par des études expérimentales, que les critères de performances de la méthode satisfont aux exigences prévues par les applications analytiques de la méthode.

On propose des définitions de quelques normes relatives à ces critères :

- Le domaine d'application :

Pour une analyse quantitative le domaine d'application d'une méthode est déterminé en examinant des échantillons avec des concentrations de substances différentes et en déterminant l'intervalle de concentration pour lequel la fidélité et la justesse peuvent être atteintes.

II.2.1. Fidélité :

A un niveau donné, étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises dans des conditions déterminées.

a-Répétabilité :

Étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais indépendants entre eux obtenus dans des conditions de Répétabilité.

Conditions de Répétabilité :

Conditions où les résultats d'essai indépendants entre eux sont obtenus avec la même méthode sur un échantillon identique soumis à l'essai effectué dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même équipement dans un court intervalle de temps.

b-Reproductibilité :

Étroitesse de l'accord entre les résultats d'essai, indépendants entre eux, obtenus dans des conditions de reproductibilité.

Conditions de reproductibilité :

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus avec la même méthode sur un échantillon identique soumis à l'essai dans différents laboratoires par différents opérateurs utilisant un équipement différent.

II.2.2. Justesse :

A un niveau donné, de l'accord entre la valeur vraie et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental un grand nombre de fois.

Elle s'exprime par l'erreur relative définie par l'équation suivante :

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|v_c - v_0|}{v_c} \times 100$$

III. Étude statistique et l'analyse de la granulation par tamisage :

III.1. Méthode d'analyse des phosphates :

A-Résultats et discussion :

1-Fidélité :

a-Répétabilité :

Les paramètres de Répétabilité ont été déterminés sur une série de 10 mesures déterminées dans des conditions de répétabilité. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Analyse granulométrique par tranches								
Essais N°	>500µm	>400µm	> 315µm	>250µm	>160µm	>125µm	>80µm	Refus <80µm
1	14.3	2.5	5	8.3	38.6	11.9	14.3	5
2	14.7	2.9	5.6	9.8	40.8	12.8	13.5	5.3
3	13.6	2.7	5.7	9.9	39.8	10.1	13.9	4.5
4	14.3	2.8	5	9.4	41.2	10.6	12.5	4.2
5	14.1	2.7	5.1	8.9	41.7	12	12.9	4.6
6	13.2	2.7	5.3	9.3	41.1	10.7	12.9	4.9
7	13.9	2.9	5.2	8.9	39.8	11.9	12.8	4.7
8	14.2	3.2	4.8	9.5	40.2	10.7	12.7	4.7
9	13.8	2.7	5.4	9.2	40.1	10.8	13.2	4.9
10	13.6	2.6	5.4	9.1	41.3	9.7	13.1	5.2
Moyenne	13.97	2.77	5.25	9.23	40.46	11.12	13.18	4.8
Variance	0.1912	0.0379	0.0806	0.2201	0.8716	0.9551	0.3771	0.1089
Écart type	0.4373	0.1947	0.2839	0.4692	0.9336	0.9773	0.6141	0.3300
CV(%)	3.1303	7.0289	5.4076	5.0834	2.3075	8.7886	4.6593	6.8750
Maximum	14.7	3.2	5.7	9.9	41.7	12.8	14.3	5.3
Minimum	13.2	2.5	4.8	8.3	38.6	9.7	12.5	4.2

Tableau 2 : Résultats d'analyse statistique de la répétabilité de chaque tranche.

Interprétation :

Après avoir calculé le coefficient de variation on a trouvé que les valeurs calculés sont inférieures à 10%, donc on peut conclure que la répétabilité est bien atteinte, et que la méthode granulométrique dans toutes les tranches donne des résultats répétables.

b-Reproductibilité :

Les paramètres de reproductibilité ont été déterminés sur une série de 20 mesures. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants :

Test d'égalité des variances (F-Test) :

Afin d'éviter toute la partie relative aux calculs du test, nous avons utilisé une «macro» disponible sous EXCEL. Celle-ci nous donne les détails des calculs statistiques et les valeurs qui permettent de prendre une décision ferme lors des expériences vécues.

La valeur critique F (loi de Fisher inverse) est calculé à l'aide de l'Excel avec une probabilité de 0.05 et un degré de libération (n-1=9).

-Pour la tranche >500µm :

Essais	>500	>500
1	14.3	13.7
2	14.7	14.2
3	13.6	14
4	14.3	13.5
5	14.1	13.6

6	13.2	13.8
7	13.9	14.3
8	14.2	13.9
9	13.8	14.4
10	13.6	13.3
Moyenne	13.97	13.87
Variance	0.1912	0.1290
Écart type	0.4373	0.3592
CV	3.1303	2.5895
F observé	1.4822	
F-Test	0.5670	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 3 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche >500µm.

-Pour la tranche >400 µm:

Essais	>400	>400
1	2.5	2.7
2	2.9	2.6
3	2.7	2.7
4	2.8	2.3
5	2.7	2.5
6	2.7	2.7
7	2.9	2.8
8	3.2	2.6
9	2.7	2.5
10	2.6	2.9
Moyenne	2.77	2.63
Variance	0.0379	0.0295
Écart type	0.1947	0.1717
CV	7.0289	6.5285
F observé	1.2847	
F-Test	0.6969	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 4 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche >400µm.

-Pour la tranche >315 µm:

Essais	>315	>315
1	5	4.8
2	5.6	5
3	5.7	5.4
4	5	5.3
5	5.1	4.7
6	5.3	5.2
7	5.2	5.1
8	4.8	4.7
9	5.4	5.5
10	5.4	5.3
Moyenne	5.25	5.1
Variance	0.0806	0.0844

Écart type	0.2839	0.2905
CV	5.4076	5.6960
F observé	0.9549	
F-Test	0.9452	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 5 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche >315µm.

-Pour la tranche >250µm :

Essais	>250	>250
1	8.3	8.8
2	9.8	9.5
3	9.9	9.7
4	9.4	8.9
5	8.9	9.6
6	9.3	9.4
7	8.9	8.7
8	9.5	9.8
9	9.2	8.7
10	9.1	9.4
Moyenne	9.23	9.25
Variance	0.2201	0.185
Écart type	0.4692	0.4301
CV	5.0834	4.6497
F observé	1.1897	
F-Test	0.8000	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 6 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche >250µm.

-Pour la tranche >160µm :

Essais	>160	>160
1	38.6	39.7
2	40.8	40.3
3	39.8	40.6
4	41.2	38.8
5	41.7	40.5
6	41.1	39.4
7	39.8	41.5
8	40.2	40.4
9	40.1	39.6
10	41.3	40.2
Moyenne	40.46	40.1
Variance	0.8716	0.5667
Écart type	0.9336	0.7528
CV	2.3075	1.8773
F observé	1.5380	
F-Test	0.5315	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 7 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche >160µm.

-Pour la tranche >125µm :

Essais	>125	>125
1	11.9	12.6
2	12.8	10.4
3	10.1	11.6
4	10.6	10.8
5	12	10.7
6	10.7	9.8
7	11.9	10.3
8	10.7	11.2
9	10.8	10.2
10	9.7	10.7
Moyenne	11.12	10.83
Variance	0.9551	0.6468
Écart type	0.9773	0.8042
CV	8.7886	7.4256
F observé	1.4767	
F-Test	0.5707	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 8 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche >125µm.

-Pour la tranche >80µm :

Essais	>80	>80
1	14.3	13.8
2	13.5	13.9
3	13.9	13.4
4	12.5	13.7
5	12.9	12.7
6	12.9	12.8
7	12.8	12.6
8	12.7	13.6
9	13.2	13.4
10	13.1	12.9
Moyenne	13.18	13.28
Variance	0.3771	0.2373
Écart type	0.6141	0.4871
CV	4.6593	3.6679
F observé	1.5791	
F-Test	0.6649	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 9 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche >80µm.

-Pour la tranche <80µm (refus) :

Essais	refus	refus
1	5	5.2
2	5.3	4.6
3	4.5	4.9
4	4.2	4.5

5	4.6	5.1
6	4.9	4.8
7	4.7	4.7
8	4.7	4.9
9	4.9	5
10	5.2	4.5
Moyenne	4.8	4.82
Variance	0.1089	0.0569
Écart type	0.3300	0.2385
CV	6.8750	4.9481
F observé	1.9139	
F-Test	0.3821	
Valeur critique de F	3.1789	

Tableau 10 : Résultats d'analyse statistique de la reproductibilité pour la tranche <80µm.

Interprétations :

- La valeur observée est inférieure à la valeur critique correspondante d'où l'hypothèse d'égalité des variances est validée.
- Les coefficients de variation sont inférieurs à 10% dans toutes les tranches granulométriques.

On peut déduire que la reproductibilité est atteinte et que la méthode granulométrique est reproductible.

IV. Analyse de la granulométrie par granulo-laser :

La granulométrie laser c'est une méthode de granulométrie par un appareil granulo-laser qui donne des résultats volumétriques de chaque tranche granulométrique.



Appareil de Granulo-Laser

IV.1. Mode opératoire :

On prend un échantillon de phosphate K09 et on l'homogénéise à l'aide d'un diviseur à riffles, après on le sépare en 10 échantillons, chaque échantillon dans un sac, les échantillons séparés procèdent au broyage à l'aide d'un broyeur à disque.

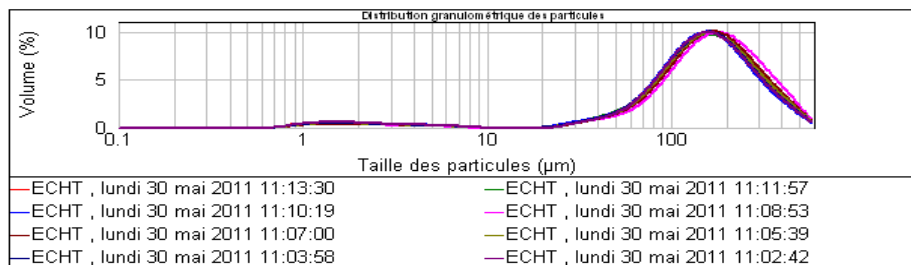
On introduit les échantillons broyés dans l'appareil de granulo-laser, le tableau suivant montre les résultats d'analyse :

	Analyse granulo-laser par tranches						
Essais N°	>500 μ m	>400 μ m	> 315 μ m	>250 μ m	>160 μ m	>125 μ m	>80 μ m
1	1.15	4.52	10.75	20.95	46.59	61.75	82.20
2	1.18	4.61	10.95	20.28	46.58	62.20	82.45
3	1.33	5.14	12.04	21.89	48.50	63.86	83.48
4	1.45	5.60	13.04	23.49	50.91	63.14	83.78
5	1.30	4.75	11.35	22.85	50.72	63.30	83.40
6	1.06	4.16	10.03	19.91	47.78	60.51	81.25
7	1.32	5.13	11.98	21.70	47.80	62.84	82.30
8	1.34	5.18	12.08	21.85	48.03	63.05	82.27
Moyenne	1.27	4.89	11.53	21.62	48.36	62.58	82.64
Variance	0.0158	0.2109	0.8961	1.4729	2.0973	1.1253	0.7139
Écart type	0.1257	0.4592	0.9466	1.2136	1.4482	1.0608	0.8449
CV	9.9	9.39	8.21	5.61	3	1.70	1.02

Tableau 11 : Résultats d'analyse statistique de la répétabilité de la granulométrie laser.

Les graphes de granulo-laser :

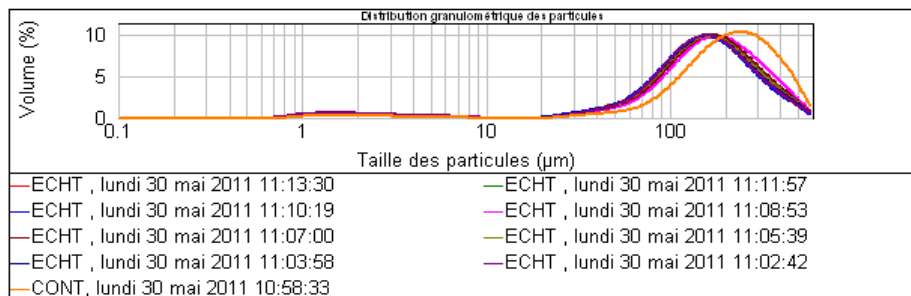
- Sans contrôle :



Taille (µm)	Refus en %	Taille (µm)	Refus en %	Taille (µm)	Refus en %	Taille (µm)	Refus en %
80.000	82.20	160.000	46.09	315.000	10.75	500.000	1.15
125.000	61.75	250.000	19.95	400.000	4.52		

Représentation graphique de l'analyse des tranches par granulo-laser.

➤ Avec contrôle :



Taille (µm)	Refus en %	Taille (µm)	Refus en %	Taille (µm)	Refus en %	Taille (µm)	Refus en %
80.000	92.13	160.000	68.85	315.000	24.96	500.000	3.18
125.000	80.65	250.000	40.18	400.000	11.70		

Représentation graphique de l'analyse des tranches avec contrôle par granulo-laser

2-Interprétation :

Les coefficients de variation sont inférieurs à 10% dans toutes les tranches, on peut dire que la répétabilité est bien atteinte, et que la méthode granulo-laser donne des résultats répétables.

Comparaison de la granulométrie par tamisage et la granulométrie laser :

La granulométrie par tamisage donne des pourcentages massiques par contre la granulométrie laser cède des pourcentages volumétriques, quand à l'échantillon que nous avons choisi. On peut établir le rapport entre le résultat par tamisage et celui laser sur chaque tranche. Pour réaliser ce travail on va éliminer les grands grains >525 dans l'analyse par tamisage. Ainsi, on obtient :

	Rapport entre la granulométrie et le granulo-laser						
	>500µm	>400µm	>315µm	>250µm	>160µm	>125µm	>80µm
Moyenne de la granulométrie (%m)	1.04	2.77	5.25	9.23	40.46	11.12	13.18
Moyenne du granulo-laser (%V)	1.27	4.89	11.53	21.62	48.36	62.58	82.64
G Tamisage/ G Laser	0.82	0.57	0.46	0.43	0.84	0.18	0.16

Tableau 12 : Rapport entre la granulométrie par tamisage et le granulo-laser.

Interprétation :

La granulométrie laser, à tendance d'augmenter les valeurs des pourcentages sur chaque tranche, cela revient aux angles d'incidence sur chaque grain par rapport aux rayons laser d'une part. Et d'autre par il y a coincement des grains au niveau des tamis qui ont des mailles aussi petites. Tout de même on ne peut oublier que nous avons admis au départ que la densité des grains des phosphate est presque la même chez la totalité des tranches.



Partie III

LES ANALYSES CHIMIQUES DES TRANCHES

GRANULOMETRIQUES

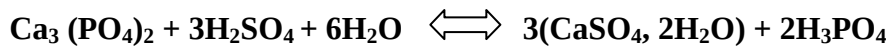
DE PHOSPHATE K09

I- Introduction :

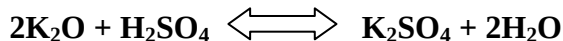
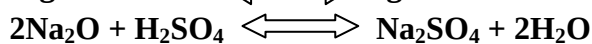
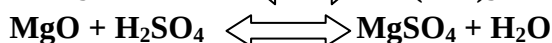
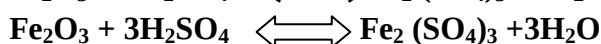
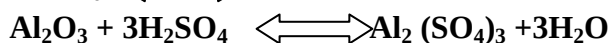
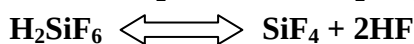
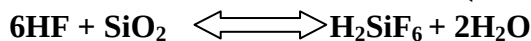
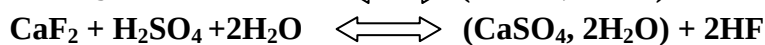
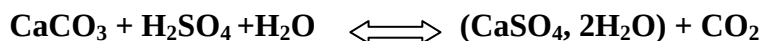
En principe, les résultats d'analyses granulométriques font partie des déterminations physiques. Ici, nous avons effectué des analyses chimiques, à l'instar de ce qui habituel, sur toutes les tranches objets de notre stage. L'objectif c'est d'avoir une idée sur la composition chimique de chaque tranche en vu de localiser la richesse ou le déficit en matière de tel ou tel élément.

Bien entendu, ces éléments entrent tous dans les réactions mises en jeu lors de la fabrication d'acide phosphorique. A savoir :

➤ La réaction globale :



➤ Les reactions secondaires:



II-Mode opératoire:

- On prend une masse d'environ 100g de phosphate.
- On sépare les différentes tranches granulométriques comme ce qui était décrit en analyse granulométrique.
- On procède au broyage des tranches >160µm et on les laisse séparées.
- On effectue sur chaque tranche, la mise en solution relative à la détermination souhaitée.
- On effectue l'analyse globale de chaque tranche.



Broyeur à disque

Ces analyses portent sur :

- Les éléments majeurs : %P₂O₅, %CaO, %CO₂, %F⁻, et % SiO₂.
- Les éléments de traces : %Al₂O₃, %Fe₂O₃, %K₂O, %MgO, %Na₂O, %SO₄, Cd ppm.
- Le pourcentage d'humidité.

III-Les méthodes d'analyse :

III.1. Détermination de l'humidité par étuvage dans les phosphates :

But : le but d'analyse de l'humidité de phosphate c'est pour jouer sur le coût de transport de phosphate de Khouribga à Jorf Lasfar.

Appareillage :

- Appareillage courant de laboratoire, et notamment :
 - Boîte de pétrie ou capsule à humidité.
 - Étuve réglée à $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - Dessiccateur garni de gel de silice.
 - Balance de précision.



Les appareillages de l'analyse de l'humidité.

MODE OPERATOIRE

- Peser, à 1 mg près, 10g de l'échantillon dans une boîte de pétrie ou capsule, préalablement séchée à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ et tarée après refroidissement.
- Porter la boîte de pétrie ou capsule ouverte sans couvercle et la prise d'essai dans l'étuve réglée à $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Laisser séjourner jusqu'à une masse constante (environ 4 heures)
- Refermer la boîte de pétrie et laisser refroidir dans le dessiccateur.
- Peser à 1 mg près.

EXPRESSION DES RESULTATS :

L'humidité de l'échantillon est exprimée par :

$$\% \text{ H}_2\text{O} = (M_1 - M_0) \times 100 / E$$

Soit :

E : Poids de la prise d'essai de l'échantillon en grammes.

M₀ : Masse du creuset vide en grammes.

M₁ : masse finale du creuset et son contenu en grammes.

III.2. Analyse de l'anhydride carbonique dans les phosphates par volumétrie (calcimètre de Bernard) :

But : le but d'analyse de CO₂ c'est pour avoir une idée sur la richesse ou le déficit de P₂O₅ parce que le pourcentage de CO₂ est inversement proportionnel à celui de P₂O₅.

APPAREILLAGE :

- Balance de précision
- Appareil de mesure du dégagement gazeux (Calcimètre de BERNARD) comprenant:
 - Tube mesureur de 20 ou 50 ml
 - Fiole d'attaque à fond plat, forme poire de 150 ml
 - Ampoule à brome, hauteur réglable
 - Tubes à hémolyse de 5 ml (65 x 13 mm)
 - Solution saturée en chlorure de sodium coloré par le rouge de méthyle (liquide de remplissage)

- **Thermomètre**
- **Raccords et tube en P.V.C.**
- **Matériel courant de laboratoire.**



Calcimetre de Bernard

MODE OPERATOIRE :

Prise d'essai :

- Peser avec précision une masse d'échantillon finement broyé et séché à 105 °C (en général 0.5 g) et l'introduire dans la fiole d'attaque sèche à fond plat (dans le cas des phosphates calcinés, ajouter environ 1 gramme de sulfate de cuivre (4.2))
- Déposer le tube à hémolyse de 5 ml rempli au 2/3 avec de l'acide chlorhydrique (4. 1) dans la fiole à réaction sans qu'aucune goutte d'acide ne se déverse sur le produit (dans le cas des phosphates calcinés, déposer un autre tube à hémolyse contenant de l'eau distillée pour éviter la prise en masse de la chaux libre contenu dans l'échantillon).

Dégagement de l'anhydride carbonique :

- Adapter la fiole au calcimetre.
- Mettre le niveau du liquide au niveau de la graduation 0 du tube mesureur, en déplaçant le réservoir.
- Fermer le robinet du calcimetre.
- Vérifier que le niveau du liquide n'a pas varié.
- Noter la température du gaz contenu dans la fiole et la pression atmosphérique.
- Noter le volume d'air initial V0
- Incliner la fiole (à l'aide d'une pince en bois) pour verser le contenu des tubes à hémolyse sur l'échantillon.
- baisser le réservoir pour maintenir le liquide à peu près au même niveau dans le tube mesureur et dans le réservoir.
- Agiter la fiole, sans interruption, jusqu'au moment où le niveau du liquide dans le tube mesureur ne varie plus (durée d'agitation très variable: 3 à 20 mn, selon la nature des carbonates).
- Laisser refroidir sans agiter. Lorsque la température est égale à la température initiale, noter le volume V1, en prenant soin d'amener le liquide au même niveau dans le réservoir et dans le tube mesureur.



Les étapes d'analyse de l'anhydride carbonique CO₂.

EXPRESSION DES RESULTATS :

$$\% \text{CO}_2 = V * K / \text{PE}$$

V : volume ($V = V_f - V_i$)

K : constante qui dépend de la température ($K = 0.1832$ pour 22°C)

PE : Prise d'essai

III.3. Analyse de la silice totale dans les phosphates par gravimétrie (nitrate d'aluminium)

APPAREILLAGE

- Matériel courant de laboratoire et notamment :
- Balance analytique.
- Dessiccateur
- Bain de sable.
- Étuve réglée à $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.
- Four à moufle réglable à 900°C .
- Capsule en platine ou creuset en porcelaine.
- Pince.

MODE OPERATOIRE :

- Peser à 0.1 mg près 1 gramme de phosphate broyé (granulométrie inférieure à $160 \mu\text{m}$) et séché à $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.
- Introduire cette prise d'essai dans un bêcher de 250 ml.
- Ajouter 3 grammes de nitrate d'aluminium (4.2) et quelques millilitres d'eau distillée.
- Agiter doucement pour faire dissoudre le nitrate d'aluminium.
- Verser lentement 15 ml d'acide perchlorique (4.1).
- Couvrir d'un verre de montre et chauffer modérément sur une plaque chauffante et sous la hotte jusqu'à la fin de dégagement des vapeurs nitreuses.
- Enlever le verre de montre et maintenir l'attaque jusqu'à mise à sec (déshydratation complète).
- Reprendre avec 10 ml d'acide chlorhydrique (4.3) et 20 ml d'eau distillée.
- Couvrir d'un verre de montre et porter à ébullition pendant 5 mn.
- Laver le verre de montre et filtrer à chaud sur filtre sans cendre à bande bleue.
- Laver le précipité à l'eau acidulée (4.4) chaude environ 200 ml en prenant soin de bien laver les bords du filtre pour éliminer les traces des perchlorates.
- Placer le filtre bien égoutté dans un creuset en porcelaine préalablement calciné et taré.
- Sécher le creuset et son contenu à l'étuve pendant 20 mn.
- Calciner dans un four réglé à 900°C pendant au moins une heure.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser.



Appareillage de l'analyse de silice total par gravimétrie.

EXPRESSION DES RESULTATS :

$$\% \text{SiO}_2 = (M_1 - M_0) \times 100 / E$$

E : Poids de la prise d'essai de l'échantillon en grammes.

M₀ : Masse du creuset vide en grammes.

M₁ : masse du creuset et son contenu en grammes.

III.4.Détermination de la teneur en silice réactive par absorption atomique :

APPAREILLAGE :

- Fioles jaugées en polyéthylène de 250 ml et 100 ml
- Entonnoir conique en polyéthylène de 70cm de diamètre
- Étuve réglée à 60°C + 5 °C
- Flacon de 50 ml en plastique
- Appareil d'absorption atomique
- Balance de précision
- Matériel courant de laboratoire



Spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

MODE OPERATOIRE :

Prise d'essai

- Peser 0,5 g d'échantillon de phosphate broyé et séché.

Attaque :

- Introduire la prise d'essai dans une fiole jaugée en polyéthylène de 250 ml. Ajouter 20 ml de la solution d'attaque (3.4). Laisser reposer pendant 2 mn, puis fermer hermétiquement la fiole et la placer dans une étuve réglée à 60°C + 5°C pendant deux heures. Après refroidissement, compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. A l'aide d'un entonnoir en polyéthylène muni d'un filtre plissé, filtrer la solution dans un flacon en plastique ou fiole de 100 ml en prenant soin de jeter les premiers ml de rinçage (éviter tout contact avec la verrerie). La solution est prête pour le dosage de SiO₂ réactive par spectrophotomètre d'absorption atomique.

EXPRESSION DES RESULTATS

La teneur de la silice réactive des phosphates est donnée comme suit :

$$\%SiO_2 = A \cdot K / PE$$

K : Facteur de dilution = 0.0535

A : Absorbance

PE : Prise d'essais de l'échantillon

III.5. Analyse du fluor dans les phosphates par électrode spécifique :

APPAREILLAGE :

- Balance de précision
- Ionomètre (millivoltmètre)
- Électrode spécifique au fluor
- Électrode de référence
- Agitateur magnétique
- PH mètre
- Matériel courant de laboratoire et verrerie en polyéthylène.



Appareil de l'Ionomètre.

MODE OPERATOIRE :

PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Peser :

- 0.2 g de phosphate
- Introduire la prise d'essai dans une fiole jaugée de 250 ml
- Ajouter :
 - 100 ml d'eau distillée
 - 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (4.6)
- Porter au bain marie réglé à 70 °C pendant 30 minutes
- Refroidir, jauger avec de l'eau distillée et homogénéiser
- Pipeter 10ml, les introduire dans une fiole jaugée de 50ml
- Ajouter quelques gouttes de l'indicateur bleu de Bromothymol

- Neutraliser par NaOH 10N
- Ajouter 25ml de la solution tampon (pH 5.25)
- Porter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Mesure

- Placer les électrodes dans le bêcher de 100 ml contenant l'étalon
- Agiter à l'aide d'un agitateur magnétique
- Lire la valeur affichée sur l'Ionomètre lorsque l'équilibre s'établit
- Après avoir noté les millivolts des étalons et des solutions à analyser
- Tracer la droite d'étalonnage sur papier semi logarithmique en portant en abscisse les concentrations des solutions étalons et en ordonné (sur l'échelle linéaire) les potentiels mesurés correspondants, et en déduire la masse m des solutions à analyser.

EXPRESSION DES RESULTATS :

Soit :

$$\% F^- = ((\text{lect} \times 25)/E) \times 10^{-3}$$

But : le but d'analyse de SiO_2 total et réactive et F^- c'est parce que la présence de SiO_2 et F^- donne SiF_4 qui a un effet indésirable sur les matières de fer (canaux d'acide phosphorique réservoir de l'acide phosphorique).

III.6. Méthode d'analyse (phosphates) par mise en solution :

Les analyses de P_2O_5 , CaO et les éléments de traces nécessitent la mise en solution de phosphate soit par l'attaque perchlorique soit par le minéralisateur :

III.6.1. Mise en solution par attaque perchlorique (HClO_4) :

Appareillage :

Appareillage courant de laboratoire, et notamment :

- Matériel courant de laboratoire
- Balance de précision
- Plaque chauffante

Mode opératoire :

- Introduire à 0.5 mg près, 1 g d'échantillon broyé dans un bêcher de 250 ml et mouiller avec quelques millilitres d'eau.
- Ajouter 15 ml d'acide perchlorique (3.1).
- Chauffer au bain de sable jusqu'à dégagement des fumées blanches.
- Laisser refroidir.
- Transvaser quantitativement dans une fiole de 500 ml en rinçant soigneusement le bêcher avec de l'eau distillée.
- Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Homogénéiser.
- Filtrer sur filtre plissé sec.
- Rejeter les premiers filtrats et recueillir le filtrat clair dans un flacon sec.



Appareillage de la mise en solution par attaque perchlorique.

III.6.2. Mise en solution par Minéralisateur :

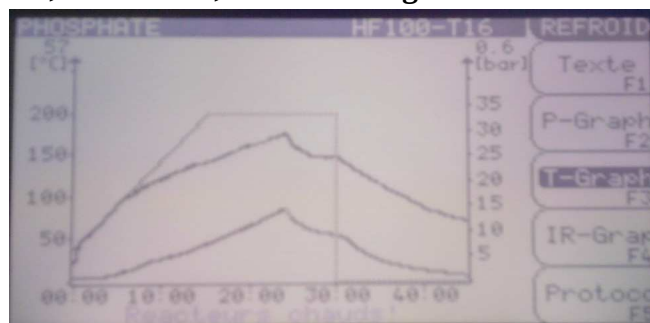
Appareillage :

-Minéralisateur.

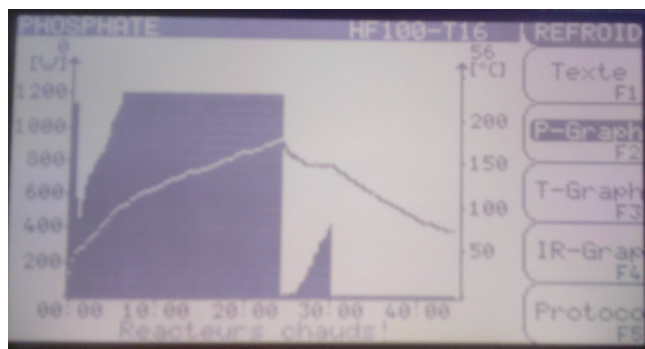


Le Minéralisateur.

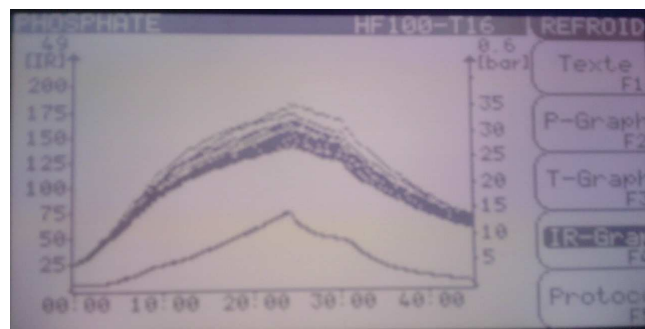
Pour avoir une mise en solution complète, le minéralisateur est fondé sur 3 paramètres essentiels : la Température, la Pression, et l'Infrarouge.



Graphe de température.



Graphe de pression.



Graphe de l'Infrarouge.

Mode opératoire :

- Introduire à 0.5 mg près, 0.75 g d'échantillon broyé dans le tube.
- Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (4.6)
- mettre les tubes dans leurs récipients.
- fermer les récipients avec les joints évasés.
- Mettez les récipients dans le rotor (le récipient de référence sur la position 1).

- Fermez le rotor à l'aide du couvercle.
- Insérez le rotor dans la chambre du four et fermez la porte.

A la fin de l'opération :

- Laisser refroidir.
- Transvaser quantitativement dans une fiole de 500 ml en rinçant soigneusement le tube et le joint avec de l'eau distillée.
- Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Homogénéiser.
- Filtrer sur filtre plissé sec.
- Rejeter les premiers filtrats et recueillir le filtrat clair dans un flacon sec.



Les étapes de la préparation de l'échantillon de phosphate.

III.7. Analyse de la chaux à l'EGTA dans les phosphates par volumétrie (dosage en retour) :

But : le but d'analyse de CaO c'est pour avoir une idée sur la formation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

APPAREILLAGE :

- Matériels courant de laboratoire.
- Agitateur magnétique.
- Burette automatique.



Burette automatique avec l'agitateur magnétique.

Mode opératoire :

Préparation des échantillons:

Se reporter à la méthode de la mise en solution.

Prélever, à la pipette de précision, 25 ml de la solution d'E.G.T.A (3.7). Introduire cette prise d'essai dans un vase à saturation de 500 ml et ajouter successivement :

- Solution d'attaque.....25 ml
- Solution de magnésium (3.1)..... 10 ml
- Solution de tartrate de sodium (3.2)..... 10 ml
- Solution de tri-éthanol-amine (3.3)5 ml
- Hydroxyde de sodium (3.4).....15 ml
- Indicateur (3.5) une pointe de spatule60 mg environ.

Agiter et titrer avec la solution étalon de calcium (3.6) en utilisant une burette automatique de précision de 20 ml.

- - Coloration initiale : bleue azur
- - Avant le point équivalent : bleu foncé
- - Au point équivalent : bleu violet
- - Après le point équivalent : violet puis rose
- Verser la solution de calcium lentement surtout au voisinage du point d'équivalence.

EXPRESSION DES RESULTATS :

La teneur en CaO de l'échantillon est :

$$\% \text{CaO} = (\text{T}_{\text{blanc}} - \text{T}_{\text{tech}}) \cdot 2.804 / \text{PE}$$

T_{blanc} : volume à équivalent de CaO ajouté au blanc (les réactifs sans échantillon)

T_{tech} : volume à équivalent de CaO ajouté à la solution d'attaque

III.8. Analyse de P_2O_5 :

But : le but d'analyse de P_2O_5 c'est pour avoir une idée sur la qualité de phosphate, aussi pour savoir le pourcentage de la perte au cours de la production d'acide phosphorique.

Appareillage :

-SCALARE.



Spectrophotomètre Automatique (Scalare)

Principe :

Les ortho phosphates donnent en milieu acide un complexe jaune, en présence de vanadate et de molybdate, dont l'intensité de la coloration est mesurée à une longueur d'ondes de 430 nm.

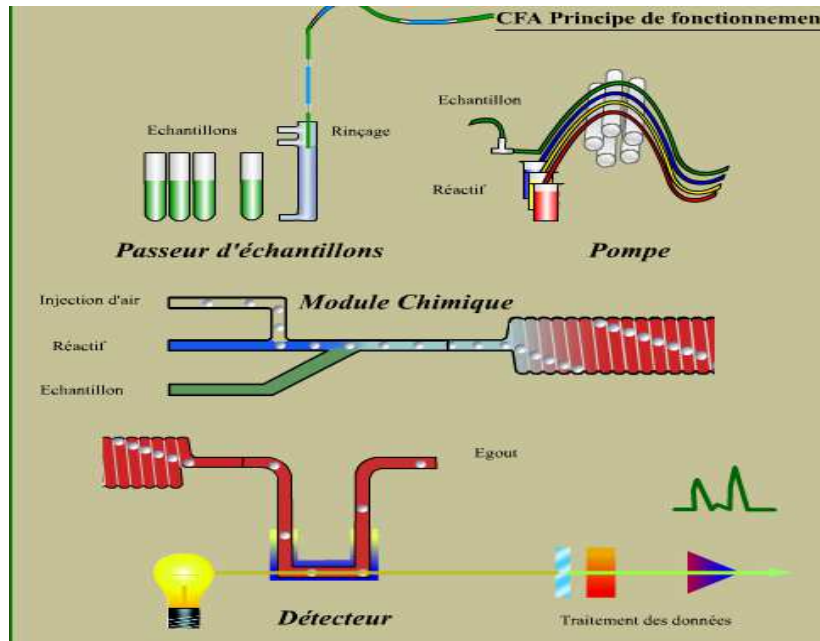


Figure 4 : Principe de fonctionnement de Scalare.

Mode opératoire :

Préparation des échantillons:

Se reporter à la méthode de la mise en solution.

Mettez la solution dans des tubes (godet) pour passer au Scalare.



Tubes d'analyse (Godet).

III.9. Analyse des éléments de traces :

But : on fait l'analyse des éléments de traces parce qu'ils ont des effets indésirés lorsqu'ils se présentent à une teneur élevée. Ex : sodium Na_2O et potassium K_2O qui empêchent la cristallisation du gypse.

Appareillage :

-Spectromètre à plasma (ICP).



Appareil de Spectromètre à plasma (ICP).

Principe :

Un courant d'argon très pur est ionisé en traversant un champ électromagnétique très intense. L'ionisation produite libère une quantité d'énergie calorifique très importante dont la température atteint 10.000°C. Les échantillons mis en solution sont aspirés au niveau de ce plasma qui va exciter à son tour, tous les éléments minéraux présents. Ces éléments minéraux vont émettre des photons sous forme de radiations caractéristiques, en dehors du champ d'excitation. Ces radiations en traversant un système optique, vont être décomposées et détectées par un système informatique adéquat permet à la fin de la chaîne, de saisir toutes les données, les traiter et de les convertir en information exploitables.

Préparation des échantillons :

Se reporter à la méthode de la mise en solution.

Mettez la solution dans des tubes (godet) pour passer à l'ICP.

IV. Résultats des analyses chimiques des tranches granulométriques étudiées :

Tableaux des résultats :

IV.1. L'humidité :

Détermination		%H ₂ O
Ech Total	Essai N°1	1.3
	Essai N°2	1.4
Moyenne		1.35
>500	Essai N°1	1.7
	Essai N°2	1.6
Moyenne		1.65
>400	Essai N°1	1.2

	Essai N°2	1.5
Moyenne		1.35
>315	Essai N°1	1.2
	Essai N°2	1.4
Moyenne		1.3
>250	Essai N°1	1.5
	Essai N°2	1.5
Moyenne		1.5
>160	Essai N°1	1.1
	Essai N°2	1.3
Moyenne		1.2
>125	Essai N°1	1.1
	Essai N°2	1.2
Moyenne		1.15
>80	Essai N°1	1.1
	Essai N°2	1.2
Moyenne		1.15
<80 Refus	Essai N°1	1.4
	Essai N°2	1.4
Moyenne		1.4

Tableau 13 : Résultats d'analyse de l'humidité dans chaque tranche granulométrique.

IV.2. Éléments majeurs :

%CaO, %CO₂, %F⁻, %SiO₂ total et réactive.

Détermination		%CaO	%CO ₂	%F ⁻	%SiO ₂ total	%SiO ₂ réactive
Ech Total	Essai N°1	50.22	7.32	3.47	2.36	1.94
	Essai N°2	50.32	7.24	3.45	2.58	1.94
Moyenne		50.27	7.28	3.46	2.47	1.94
>500	Essai N°1	49.02	8.72	3.15	4.09	3.82
	Essai N°2	49.74	8.84	3.09	3.51	3.15
Moyenne		49.38	8.78	3.12	3.8	3.49
>400	Essai N°1	49.77	7.32	3.26	2.82	2.86
	Essai N°2	50.60	6.65	3.48	2.15	2.20
Moyenne		50.19	6.99	3.37	2.49	2.53
>315	Essai N°1	51.37	6	3.50	1.39	1.10
	Essai N°2	51.11	6.12	3.39	1.63	1.74
Moyenne		51.24	6.06	3.45	1.51	1.42
>250	Essai N°1	51.29	5.56	3.52	1.60	1.55
	Essai N°2	50.64	6.21	3.41	2.21	2.32
Moyenne		50.97	5.89	3.47	1.91	1.94
>160	Essai N°1	51.22	5.71	3.48	1.76	1.46
	Essai N°2	50.53	5.83	3.49	1.41	1.53

Moyenne		50.88	5.77	3.49	1.59	1.50
>125	Essai N°1	50.76	5.93	3.25	1.41	1.40
	Essai N°2	50.15	6.12	3.40	1.85	1.68
Moyenne		50.46	6.03	3.33	1.63	1.54
>80	Essai N°1	48.87	8.49	2.85	3.71	2.05
	Essai N°2	46.75	9.14	2.87	3.26	2.27
Moyenne		47.81	8.82	2.86	3.49	2.16
<80 Refus	Essai N°1	46.11	15.88	1.91	2.12	3.89
	Essai N°2	46.52	16.42	1.82	2.69	4.43
Moyenne		46.32	16.15	1.87	2.41	4.16
Contrôle	Essai N°1	50.93	6.59	3.06	1.71	1.45
	Essai N°2	50.84	6.85	3.16	2.02	1.24
Moyenne		50.89	6.72	3.11	1.87	1.35

Tableau 14 : Résultats d'analyse des éléments majeurs dans chaque tranche granulométrique.

Détermination de %P₂O₅ par attaque perchlorique et par minéralisateur :

Tableau de résultat :

Détermination		% P₂O₅ par attaque perchlorique	% P₂O₅ par minéralisateur
Ech Total	Essai N°1	30.24	30.84
	Essai N°2	31.01	30.80
Moyenne		30.63	30.82
>500	Essai N°1	28.37	29.24
	Essai N°2	29.46	28.85
Moyenne		28.92	29.05
>400	Essai N°1	30.23	31.84
	Essai N°2	31.45	31.08
Moyenne		30.84	31.46
>315	Essai N°1	31.87	32.48
	Essai N°2	31.88	32
Moyenne		31.88	32.24
>250	Essai N°1	32.59	32.44
	Essai N°2	32.28	31.95
Moyenne		32.44	32.20
>160	Essai N°1	32.61	32.84
	Essai N°2	31.92	32.72
Moyenne		32.27	32.78
>125	Essai N°1	32	32.20
	Essai N°2	32.36	32.36
Moyenne		32.18	32.28
>80	Essai N°1	28.16	27.86
	Essai N°2	27.91	28.21
Moyenne		28.04	28.04

<80 Refus	Essai N°1	19.39	19.63
	Essai N°2	19.57	19.55
Moyenne		19.48	19.59
Contrôle	Essai N°1	31.54	31.89
	Essai N°2	31.55	31.88
Moyenne		31.55	31.89

Tableau 15 : Résultats d'analyse de P₂O₅ dans chaque tranche granulométrique.

IV.3. Éléments de traces :

Par attaque perchlorique :

Détermination		%Al₂O₃	%Fe₂O₃	%K₂O	%MgO	%Na₂O	%SO₄	Cd ppm
Ech Total	Essai N°1	0.48	0.25	0.08	0.34	0.80	1.88	19
	Essai N°2	0.65	0.27	0.08	0.36	0.81	1.95	23
Moyenne		0.57	0.26	0.08	0.35	0.81	1.92	21
>500	Essai N°1	0.63	0.35	0.10	0.37	0.78	1.65	27
	Essai N°2	0.77	0.32	0.08	0.37	0.81	1.88	27
Moyenne		0.70	0.34	0.09	0.37	0.80	1.77	27
>400	Essai N°1	0.51	0.33	0.09	0.34	0.79	1.86	19
	Essai N°2	0.67	0.26	0.07	0.33	0.81	2.04	18
Moyenne		0.60	0.30	0.08	0.34	0.80	1.95	19
>315	Essai N°1	0.44	0.23	0.08	0.29	0.84	2.02	15
	Essai N°2	0.54	0.21	0.06	0.31	0.87	2.07	15
Moyenne		0.49	0.22	0.07	0.30	0.86	2.05	15
>250	Essai N°1	0.41	0.21	0.07	0.28	0.85	2.07	12
	Essai N°2	0.54	0.24	0.06	0.29	0.80	2.04	15
Moyenne		0.48	0.23	0.07	0.29	0.83	2.06	14
>160	Essai N°1	0.40	0.22	0.07	0.27	0.85	2.09	13
	Essai N°2	0.53	0.21	0.06	0.29	0.81	2.06	13
Moyenne		0.47	0.22	0.07	0.28	0.83	2.08	13
>125	Essai N°1	0.44	0.21	0.08	0.29	0.84	2.06	14
	Essai N°2	0.57	0.21	0.07	0.30	0.82	2.13	14
Moyenne		0.51	0.21	0.08	0.30	0.83	2.10	14
>80	Essai N°1	0.54	0.22	0.08	0.38	0.82	1.73	25
	Essai N°2	0.66	0.21	0.07	0.39	0.66	1.86	26
Moyenne		0.60	0.22	0.08	0.39	0.74	1.80	26
<80 Refus	Essai N°1	0.90	0.38	0.13	0.81	0.60	0.99	47
	Essai N°2	1.10	0.36	0.09	0.81	0.50	1.49	46
Moyenne		1.00	0.37	0.11	0.81	0.55	1.24	47
Contrôle	Essai N°1	0.42	0.23	0.08	0.37	0.95	2.14	16
	Essai N°2	0.47	0.20	0.06	0.37	0.67	2.15	15
Moyenne		0.45	0.22	0.07	0.37	0.81	2.15	16

Tableau 16 : Résultats d'analyse des éléments de traces par attaque perchlorique.

Par Minéralisateur :

Détermination		%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%K ₂ O	%MgO	%Na ₂ O	%SO ₄	Cd ppm
Ech Total	Essai N°1	0.57	0.24	0.07	0.31	0.71	1.95	18
	Essai N°2	0.49	0.27	0.07	0.34	0.68	1.70	18
Moyenne		0.53	0.26	0.07	0.33	0.70	1.83	18
>500	Essai N°1	0.73	0.31	0.08	0.32	0.73	1.85	24
	Essai N°2	0.64	0.36	0.09	0.39	0.90	1.68	25
Moyenne		0.69	0.34	0.09	0.36	0.82	1.77	25
>400	Essai N°1	0.56	0.24	0.07	0.28	0.72	1.94	15
	Essai N°2	0.47	0.26	0.07	0.30	0.69	1.60	16
Moyenne		0.52	0.25	0.07	0.29	0.71	1.77	16
>315	Essai N°1	0.43	0.20	0.06	0.25	0.75	1.97	13
	Essai N°2	0.40	0.24	0.06	0.29	0.73	1.80	13
Moyenne		0.42	0.22	0.06	0.27	0.74	1.89	13
>250	Essai N°1	0.44	0.22	0.06	0.25	0.71	1.94	14
	Essai N°2	0.43	0.28	0.06	0.29	0.65	1.78	14
Moyenne		0.44	0.25	0.06	0.27	0.68	1.86	14
>160	Essai N°1	0.44	0.20	0.06	0.24	0.73	2.02	12
	Essai N°2	0.41	0.24	0.06	0.28	0.70	1.86	13
Moyenne		0.43	0.22	0.06	0.26	0.72	1.94	13
>125	Essai N°1	0.51	0.20	0.07	0.26	0.74	2.08	14
	Essai N°2	0.45	0.24	0.07	0.28	0.65	1.83	14
Moyenne		0.48	0.22	0.07	0.27	0.70	2.00	14
>80	Essai N°1	0.64	0.21	0.08	0.34	0.65	1.81	24
	Essai N°2	0.58	0.25	0.08	0.40	0.59	1.66	25
Moyenne		0.61	0.23	0.08	0.37	0.62	1.74	25
<80	Essai N°1	1.22	0.36	0.12	0.74	0.48	1.44	43
	Essai N°2	1.10	0.44	0.13	0.95	0.50	1.36	47
Moyenne		1.16	0.40	0.13	0.85	0.49	1.40	45
Contrôle	Essai N°1	0.34	0.18	0.06	0.30	0.74	2.06	15
	Essai N°2	0.35	0.23	0.06	0.36	0.71	1.98	16
Moyenne		0.35	0.21	0.06	0.33	0.73	2.02	16

Tableau 17 : Résultats d'analyse des éléments de traces par minéralisateur.

Conclusion :

On peut dire que la mise en solution par attaque perchlorique ou par minéralisateur donne presque les mêmes résultats, mais la mise en solution par attaque perchlorique contient des risques (projection de l'acide, la présence de l'acide perchlorique dans un système fermé avec une pression et une température élevée, il a un risque de s'exploser) par apport au minéralisateur, donc je peux confirmer que les résultats qui donnent la mise en solution par minéralisateur est représentatif parce qu'il est fondé sur 3 paramètres : la pression, la température, et l'infrarouge qui donne une mise en solution complète et la méthode est plus sécurisée.

V. Analyses et interprétations :

V.1. Les éléments majoritaires :

-P₂O₅:

Dans les analyses effectuées sur chacune des tranches étudiées, on peut noter que les tranches supérieures à 500 et inférieure à 125 présentent des teneurs en P₂O₅ relativement faibles par rapport aux autres tranches. C'est-à-dire qu'une coupure granulométrique de ces deux tranches ramène la teneur de l'échantillon global entre 31.5 (K09) et 32.5 % P₂O₅ (K12). Or, le phosphate lui-même a déjà subi des coupures appropriées avant son acheminement à Jorf Lasfar. Le but est toujours l'obtention d'une qualité qui ne peut être consommée qu'avec un rendement raisonnable, surtout au niveau de la production d'acide phosphorique. Or le rendement du phosphate en P₂O₅ s'attache obligatoirement aux diamètres des granules des phosphate qui doivent être aux environs de 160µm, en offrant une grande surface d'attaque par l'acide sulfurique, et du coup avoir le bon rondement en P₂O₅, ce derniers ne forme pas la quasi-totalité des granules de la tranche supérieur, car elles sont constitué aussi de différentes agglomérat, de matières organiques etc. Ce qui prouve leurs rendements faibles en matière de P₂O₅. Alors que la tranche inférieure est formée principalement par des dégradations des tranches supérieures qui ne sont pas forcément du P₂O₅.

-CO₂:

Le pourcentage de CO₂ est inversement proportionnel à celui du P₂O₅, il suffit d'analyser un seul pour savoir la tolérance de l'autre. En plus, l'apparition des mousses au niveau de l'attaque a pour origine un pourcentage élevé en CO₂.

-CaO et SO₄:

Les SO₄ s'additionnent à ceux provenant de l'acide sulfurique lors de l'attaque. La chaux cède les CaO qui sont majoritaires en vue de former le gypse (CaSO₄, 2H₂O) qui sera évacué à la mer.

-F⁻ et SiO₂:

Ayant généralement des pourcentages voisins, leur présence simultanée favorise la formation de SiF₄ volatil, qui a un effet indésiré parce qu'il attaque le fer (voir les réactions secondaires).

V.2. Les éléments de traces :

Les éléments de traces ont deux effets indésirés, le premier se manifeste par l'augmentation de la densité ainsi que la viscosité en cas de fortes teneurs en Al₂O₃ et en MgO et le deuxième ça concerne Na₂O et K₂O qui empêchent la cristallisation du gypse.

V.3. L'humidité :

Le taux d'humidité est presque semblable chez la totalité des tranches, chose qu'on peut expliquer par le traitement de séchage qu'a subi le phosphate après traitement à Khouribga pour jouer sur le coût du transport aux wagons par le soin de l'ONCF.

Conclusion Générale :

D'après les analyses effectuées sur chacune des tranches granulométriques, on a trouvé que les résultats de granulométrie donnent des résultats répétable et

reproductible, donc les analyses chimiques effectuées sur chacune des tranches granulométriques seront représentatives.

D'après les résultats des analyses effectuées sur chacune des tranches étudiées, on a 5 tranches (de $>400\mu\text{m}$ au $>125\mu\text{m}$) qui présente 68.83% de la masse total du lot contient 32.2% de P_2O_5 . C'est-à-dire après l'élimination des tranches $>500\mu\text{m}$ et tous ce qui est $<125\mu\text{m}$ avec la méthode de la granulométrie par tamisage en peut avoir une qualité de phosphate K10 au lieu de K09. Aussi en peut noter que ces tranches présentent un déficit de la majorité des éléments traces qui ont des effets indésirés sur la production de l'acide phosphorique.

L'amélioration de la qualité des phosphates donne une bonne qualité au niveau de la production de l'acide phosphorique, aussi au niveau de la production des engrais.

Bibliographie :

- **Agents de laboratoire central :**
Méthode d'analyse de phosphate dans le laboratoire centrale
- **comité de qualité European Blenders Association- Edition 1997 :**
Manuel de qualité des mélanges d'engrais solides.

- **Commission sectorielle d'accréditations «chimie» Edition décembre 1994**
Programme N°108 :
Analyses des phosphates et supports de culture.

- **Groupe d'expert de l'Office fédérale de métrologie et d'accréditation**
Suisse- Edition 2004 :
Guide pour la validation des méthodes d'essais physico-chimiques et
l'évaluation de l'incertitude.

- **M.BISSAOUI 27/04/2011 :**
Cours de chimie Générale : agents laborantins (IDJ/LC)

IDJ/LC : Industrie Direction Jorf Lasfar / Laboratoire Central