



Licence Science et Technique Eau et Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Licence Sciences et
Techniques

**Etude de La gestion des rejets générés par
l'unité de stockage d'acide phosphorique**

Présenté par:

ALAOUI BALGHITI Omar

Encadré par:

Mme TALEMSI Wafae, OCP

Mr El AZZAB Idriss, FST – Fès

Soutenu Le 10 Juin 2014 devant le jury composé de:

- **Mr. EL AZZAB .D**
- **Mr. LAHRACH .A**
- **Mr. BENAABIDATE .L**

Stage effectué à : OCP, Jorf Lasfar

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à:

Nos parents pour leur confiance, leur dévouement et leur amour

Nos frères et sœurs pour leur soutien et leur respect

Nos familles pour leur persévérance et encouragement

Tous nos collègues, nos amis et ceux que nous aime

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à présenter mes sincères remerciements à la direction du groupe OCP pour sa sensibilisation vis-à-vis des stagiaires, en leurs accordant des stages.

Mes vifs remerciements à Madame TALEMSI WAFAE, responsable de la division IDJ /H /SE et parraine du stage, d'avoir accepté d'encadrer ce présent projet.

Je tiens à remercier également mon encadrant M. HAJJI pour avoir bien voulu m'accorder ce sujet et pour le temps consacrer pour examiner et juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les personnels de service qui m'ont fourni toutes les aides nécessaires à l'élaboration de ce travail Mr BENYAZZA, Mr SAIDI, Mr WAHABI.

Mes vifs remerciements vont aussi à Mr. EL AZZAB D, (Professeur à la faculté des sciences et techniques à Fès) d'avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt, de patience et de compréhension.

On remercie aussi : Mr. LAHRACH A et Mr. BENAABIDATE L comme étant membre de jury de leur présence

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de la Faculté des Sciences et Techniques de FES, et particulièrement le coordonnateur de notre filière « LST Eau et Environnement », Mr. LAHRACH pour son aide et ses précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à notre formation.

Finalement, je tiens à gratifier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A tous... merci.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Dédicace | 2 |
| Remerciement..... | 3 |
| Liste des Figures..... | 7 |
| Liste des tableaux | 7 |
| Liste des graphes | 7 |
| INTRODUCTION | 8 |
| CHAPITRE 1 : Présentation du groupe O.C.P | 9 |
| I. Présentation du groupe O.C.P | 10 |
| 1) Fiche technique du groupe : | 11 |
| 2) Organigramme hiérarchique de l'OCP : | 12 |
| II. Présentation du pôle chimique Jorf Lasfar | 13 |
| 1) Les ateliers de Maroc Phosphore III-IV (ou Maroc Phosphore Jorf Lasfar) comprennent: | 14 |
| 1-1).Atelier Sulfurique : | 14 |
| 1-2).Atelier Phosphorique : | 14 |
| 1-3).Atelier engrais : | 14 |
| 1-4).Atelier des utilités : | 14 |
| CHAPITRE 2 : L'unité de stockage principale..... | 15 |
| I. L'unité de stockage principale de l'acide phosphorique | 16 |
| 1) Unité 53 : | 16 |
| 1-1).Caractéristiques des acides stockés à l'unité 53 : | 18 |
| 1-2).Les pompes : | 18 |
| 1-3).Les vannes et la tuyauterie : | 18 |
| CHAPITRE 3 : Le phosphogypse | 20 |
| I. Introduction : | 21 |
| II. La production : | 21 |
| III. Les caractéristiques de phosphogypse. | 21 |
| 1) Granularité..... | 21 |
| 2) Masse volumique des grains | 22 |
| 3) Composition chimique | 22 |
| 4) Solubilité des phosphogypses | 22 |
| 5) Impuretés dans le phosphogypse | 22 |
| 5-1).Impuretés solubles : | 22 |
| 5-2).Impuretés insolubles : | 23 |

| | |
|--|----|
| 6) Risques environnementaux | 23 |
| 6-1).Impacts physiques | 23 |
| 6-2).Impacts chimiques | 23 |
| CHAPITRE 4 : Etude expérimentale | 24 |
| I. Les phosphogypses | 25 |
| 1) Analyse visuelle des phosphogypses à l'unité de stockage d'acide phosphorique | 25 |
| 2) Rejet des phosphogypses | 25 |
| 3) Fréquence annuelle des Opérations d'évacuation des gypses : | 28 |
| 4) Quantité de gypse évacué par bac : | 28 |
| 5) Procédure d'évacuation des phosphogypses: | 29 |
| II. Amélioration du phosphogypses | 31 |
| 1) Lavage des phosphogypses par l'eau | 31 |
| 1-1).Description du lavage | 31 |
| 1-2).Matériels | 31 |
| 1-3).Mode opératoire | 31 |
| 2) Essai N° 1 | 32 |
| 2-1). Matériels | 32 |
| 2-2).Méthode | 32 |
| 2-3).Mesure de P ₂ O ₅ dans le phosphogypse | 33 |
| a) Remarque | 33 |
| b) Résultats..... | 33 |
| c) Représentation graphique..... | 33 |
| 3) Essai N° 2 | 34 |
| 3-1). Matériels | 34 |
| 3-2).Méthode | 34 |
| 3-3).Résultat..... | 35 |
| a) Représentation graphique | 35 |
| 4) Comparaison | 35 |
| 5) Conclusion | 35 |
| III. Valorisation | 36 |
| 1) Industrie du plâtre | 37 |
| 2) Secteur du ciment | 36 |
| 2-1).Fabrication du ciment Portland | 36 |
| 2-2).Production d'acide sulfurique et de ciment | 36 |
| 3) Matériaux de construction | 37 |



| | |
|--|----|
| 4) Utilisation en agriculture | 37 |
| 1-1).Comme engrais | 37 |
| 1-2).Réhabilitation de sols salins | 37 |
| 1-3).Amélioration des sous – sols de sols acides chargés d'aluminium | 37 |
| I. LES EAUX ACIDULEES | 38 |
| 1) Description du problème | 38 |
| 2) Impact des eaux acidulées sur l'environnement | 39 |
| 3) Effet des eaux acidulées sur le sol | 39 |
| 4) La gestion actuelle des eaux acidulée. | 40 |
| Conclusion générale | 41 |
| BIBLIOGRAPHIE | 42 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Des vues des activités de groupe OCP..... | 10 |
| Figure 2 : Organigramme du groupe O.C.P | 12 |
| Figure 3: localisation du pôle chimique Jorf Lasfar (Google map) | 13 |
| Figure 4: Entités situées dans le site de Jorf Lasfar | 13 |
| Figure 5: bac de stockage de l'acide phosphorique..... | 16 |
| Figure 6: Des vues d'un bac de stockage de l'acide phosphorique..... | 17 |
| Figure 7: Agitateur pour l'homogénéisation d'acide. | 17 |
| Figure 8 : Les circuits de réceptions et l'unité de stockage d'acide phosphorique | 19 |
| Figure 9 : Aspect général du phosphogypse (cliché M.E.B.)..... | 21 |
| Figure 10 : Rejet du phosphogypse dans les terrains à proximité de l'installation | 26 |
| Figure 11 : Rejet du phosphogypse en grande quantité après la vidange des bacs dans les terrains à proximité de l'installation..... | 27 |
| Figure 12 : Illustration des Bacs contenant du phosphogypse à l'usine de Jorf Lasfar..... | 28 |
| Figure 13 : Technique d'égouttage du gypse | 29 |
| Figure 14 : Opération d'évacuation du gypse | 30 |
| Figure 15 : Caniveaux de canalisation d'acide phosphorique..... | 38 |
| Figure 16 : Caniveaux de canalisation d'acide phosphorique..... | 39 |
| Figure 17 : fosse de récupération d'acide phosphorique..... | 40 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Fiche technique du groupe OCP..... | 11 |
| Tableau 2 : Caractéristiques des acides stockés | 18 |
| Tableau 3 : les caractéristiques des bacs de stockage de l'acide phosphorique..... | 18 |
| Tableau 4 : Composition chimique d'un phosphogypse dihydraté. (MOUSSA D. (1982)) | 22 |
| Tableau 5 : Méthode d'essai du premier lavage..... | 32 |
| Tableau 6 : la teneur en P ₂ O ₅ dans le gypse et dans l'eau égouttée..... | 33 |
| Tableau 7 : Méthode d'essai du deuxième lavage..... | 34 |
| Tableau 8 : la teneur en P ₂ O ₅ dans le gypse et l'eau égouttée | 35 |
| Tableau 9 : Comparaison chimique du gypse naturel et du phosphogypse (GORLÉ D. (1985)) | 36 |

Liste des graphies

| | |
|--|----|
| Graphie 1 : Représentation graphique des valeurs de P ₂ O ₅ dans le gypse et dans l'eau égouttée | 33 |
| Graphie 2 : Représentation graphique les valeurs de P ₂ O ₅ après chaque lavage..... | 35 |

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'obtention du diplôme Licence Science et Technique, Filière Eau et Environnement, j'ai effectué mon stage de fin d'étude au sien de l'Office Chérifien des Phosphates, ce stage a pour but de permettre aux stagiaires, en général, d'établir leur contact avec l'entreprise pour instaurer une complémentarité entre les connaissances de bases théoriques et pratiques tirées du monde de travail.

Le sujet de mon stage est l'Etude de La gestion des rejets générés par l'unité de stockage d'acide phosphorique.

Durant ma formation au sien de l'OCP, j'ai pu observer l'unité de stockage de l'acide phosphorique. En analysant les impacts environnementaux générés, et surtout au niveau de la gestion des énormes quantités de phosphogypse produites et évacuées sur le site lors de son décharges.

En essayant d'étudier les possibilités de solutions envisageables pour réduire ou régler ces problèmes qui causent des dégâts sur l'environnement.

Mon sujet est composé de quatre parties :

La première partie sera consacrée à la présentation de l'Office Chérifien des phosphates et du pôle chimique de JORF LASFAR

La deuxième partie est réservée pour l'unité de stockage principale de l'acide phosphorique.

La troisième partie concerne une étude des phosphogypses.

La quatrième partie est dédiée à l'étude expérimentale afin d'améliorer le déchet génère par l'unité de stockage de l'acide phosphorique.

CHAPITRE 1 :
PRESENTATION
DU GROUPE
O.C.P

I. Présentation du groupe O.C.P

Le groupe OCP détient des positions fortes et reconnues mondialement dans le secteur industriel des Phosphates et ses produits dérivés, grâce à une expérience de plus de 86 ans.

Il s'impose comme:

- ✓ Premier exportateur mondial des phosphates sous toutes formes.
- ✓ Premier exportateur mondial d'acide phosphorique.

Le groupe OCP est spécialisé dans l'extraction, le traitement, la valorisation et la commercialisation des Phosphates et de ses produits dérivés. Ces procédés sont définis comme suit :

- ✓ Extraction : C'est une opération de l'extraction à ciel ouvert des phosphates. Elle se fait en quatre cycles : fourrage, sautage, découpage et défunter.
- ✓ Traitement : Son but est de valoriser les phosphates bruts par des méthodes de traitement en vue de son exportation, elle se compose de plusieurs opérations : criblage, séchage, calcination, flottation et enrichissement à sec.
- ✓ Valorisation : C'est la production des acides phosphoriques et des engrais dans les entités chimiques du groupe à Jorf Lasfar et Safi.



Figure 1 : Des vues des activités de groupe OCP

1) **Fiche technique du groupe :**

| | |
|---|--|
| Raison Social | Office chérifien des phosphates OCP |
| Numéro du registre | Casablanca 40327 |
| Date de création | Dahir du 07/O8/1920 |
| Mise en place de la structure du groupe | Juillet 1975 |
| Siège social | 2 rue Al abtal-Hay Erraha Casablanca Télé : 022230025/222325 Fax : 022998382/83 |
| Direction général | MrMOSTAFA TERRAB |
| Secteur d'activités | Phosphate, Acide sulfurique, Acide Phosphorique, Engrais |
| Produit commercialisé | Phosphate, acide phosphorique et produit dérivés |
| Statut juridique | OCP société Anonyme |
| Centre d'exploitation | 4 centres d'exploitation minières à Khouribga, Youssoufia, Ben guérir et Boucraà |
| Centre de production | 2 centres de transformation chimique Safi et JorfLasfar |

Tableau 1 : Fiche technique du groupe OCP

2) Organigramme hiérarchique de l'OCP :

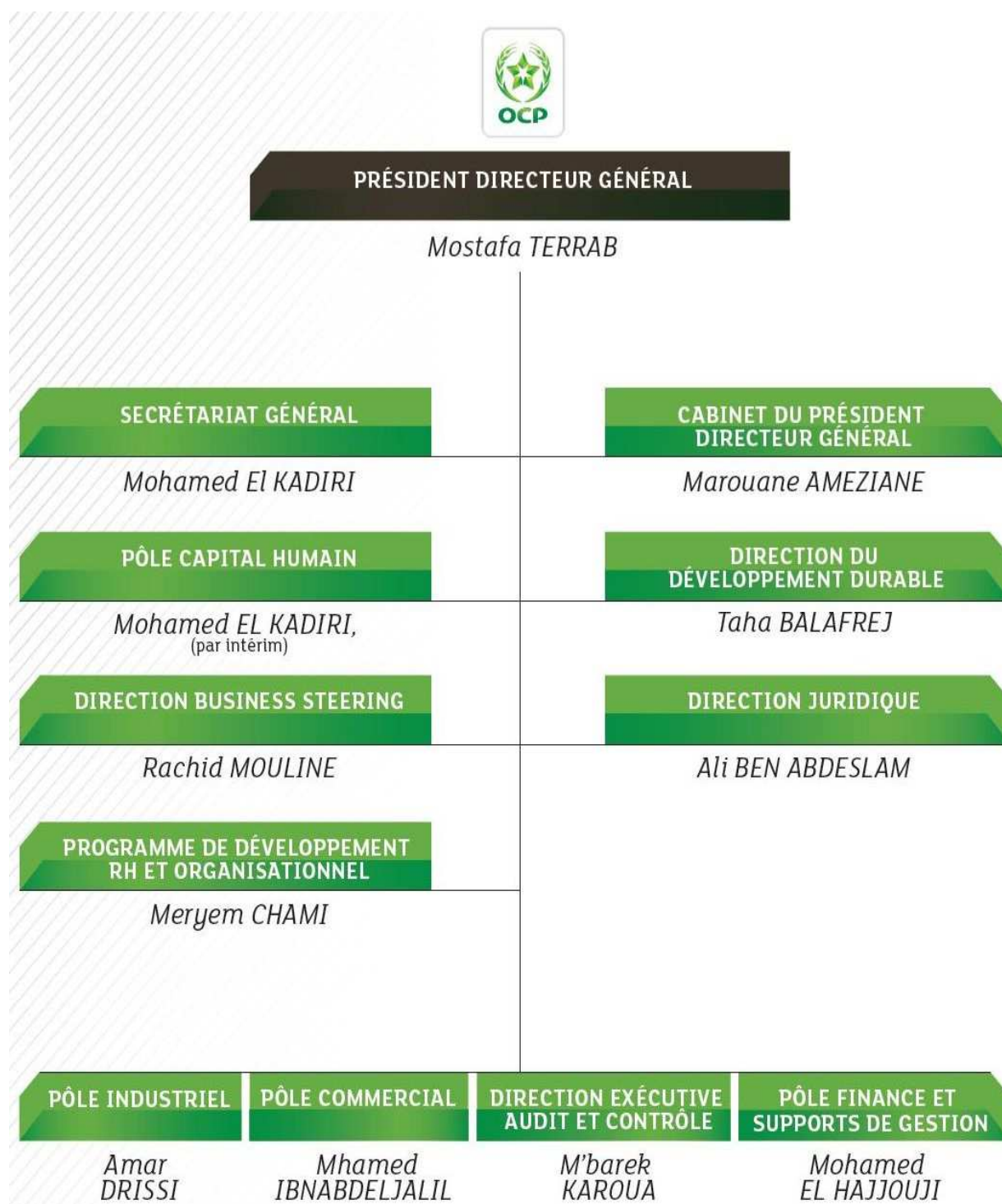


Figure 2 : Organigramme du groupe O.C.P

II. Présentation du pôle chimique Jorf Lasfar

L'ensemble industriel du Groupe OCP de Jorf Lasfar est implanté au site de Jorf Lasfar à environ 20 Km au sud d'El Jadida, sur le littoral atlantique, à environ 1 Km à l'Est de la mer, dont une partie de ses installations est à l'intérieur des installations portuaires du port de Jorf Lasfar.



Figure 3: localisation du pôle chimique Jorf Lasfar (Google map)

Le complexe industriel de Jorf Lasfar a démarré sa production en 1986. Cette nouvelle unité a permis au Groupe OCP de doubler sa capacité de valorisation des phosphates.

Le site a été choisi pour ses multiples avantages : proximité des zones minières, existence d'un port profond, disponibilité de grandes réserves d'eau et présence de terrains pour les extensions futures.

Le site de Jorf Lasfar comprend les entités suivantes :

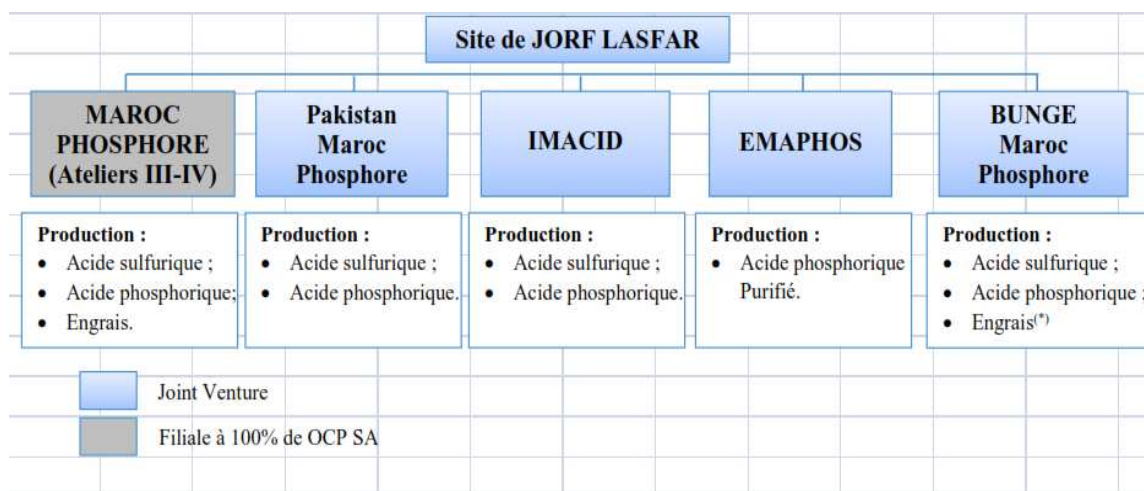


Figure 4: Entités situées dans le site de Jorf Lasfar

- ❖ **MAROC PHOSPHATE III-IV** qui a démarré en 1986;
- ❖ **EMAPHOS** en partenariat avec **Prayon** (Belgique) et **C.F Budenheim** (Allemagne), qui a démarré en 1998 pour la production d'acide phosphatique purifiée.
- ❖ **IMACID** en partenariat avec le groupe **BIRLA** (Inde) qui a démarré en 1999.
- ❖ **PAKPHOS**, en partenariat avec le groupe pakistanais **FAUJI** qui a démarré en 2007
BUNGE, en partenariat avec le groupe brésilien **BUNGE FERTELIZANTES** qui a démarré en 2009.

1) Les ateliers de Maroc Phosphore III-IV (ou Maroc Phosphore Jorf Lasfar)

1-1).Atelier Sulfurique :

Six unités de production d'acide sulfurique monohydrate de capacité 15.900 T/j, utilisant le procédé à double absorption Monsanto (USA).

1-2).Atelier Phosphorique :

Comprenant respectivement :

- huit unités de broyage de phosphate de capacité unitaire 100T/h.
- huit unités de production d'acide.
- 20 échelons et bacs de stockage.

1-3).Atelier engrais :

L'atelier des engrais est composé de quatre lignes de production ayant une capacité unitaire de 60 tonnes par heure de D.A.P et une autre nouvelle ligne qui a démarré en 2006. Deux de ces lignes sont destinées à produire le T.S.P à une capacité de 48 tonnes par heure chacune.

- D.A.P : Phosphate diammonique.
- T.S.P: Super phosphate triple.
- A.S.P: Sulfo –phosphate d'ammoniac.

1-4).Atelier des utilités :

- Un centrale thermoélectrique avec 3 groupes turboalternateurs de 37 MW chacun ;
- Un réservoir d'eau douce et une station de traitement de 2.000m³/h ;
- Une station de reprise d'eau de mer de 60.000m³/h ;
- Une station de compression d'air.

CHAPITRE 2 :

L'UNITE DE STOCKAGE

PRINCIPALE

I. l'unité de stockage de l'acide phosphorique

1) Unité 53 :

L'unité de stockage 53 est destinée pour le stockage d'acide phosphorique produit par les ateliers phosphoriques des différentes entités : Maroc phosphore, IMACID et EMAPHOS, ainsi que le chargement des navires par l'acide, elle est composée de 16 bacs (14 pour l'acide phosphorique et 2 pour l'acide purifié) de capacité de 10 000m³.

- 12 bacs pour l'acide MP.
- 2 bacs pour l'acide IMACID.
- 2 bacs pour l'acide EMAPHOS.

Chaque bac d'acide phosphorique est sous forme d'une virole cylindrique verticale ouverte en haut, revêtis à l'intérieur par le caoutchouc artificiel pour la protection contre la corrosion par l'acide. Chaque bac est muni d'une conduite d'alimentation par le haut, une conduite de décharge par le bas, une conduite de vidange complète du bac en cas de nettoyage ou réparation et un trop-plein.

Les deux bacs d'acide purifié (EMAPHOS) sont calorifugés et réchauffés par des résistances électriques pour maintenir la température >35°C pour éviter le phénomène de solidification d'acide purifié. Les autres 14 bacs sont munis d'agitateurs à ailettes au pied du bac pour l'homogénéisation d'acide et, éviter la décantation de gypse.



Figure 5: bac de stockage de l'acide phosphorique.

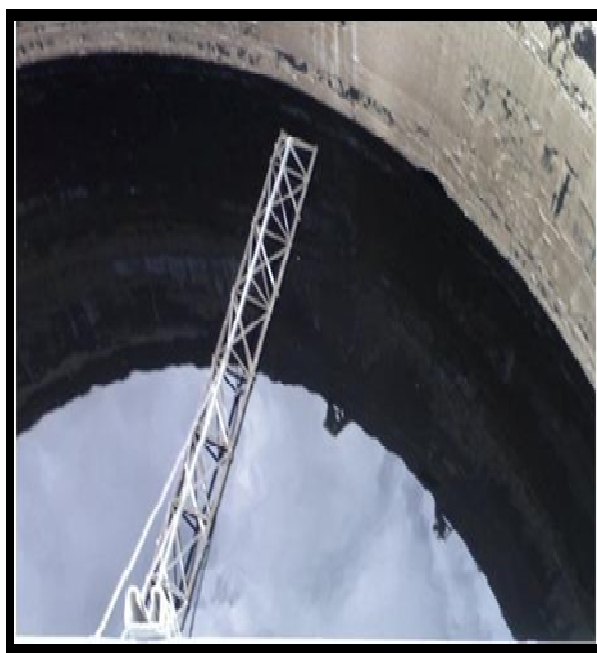


Figure 6: Des vues d'un bac de stockage de l'acide phosphorique.

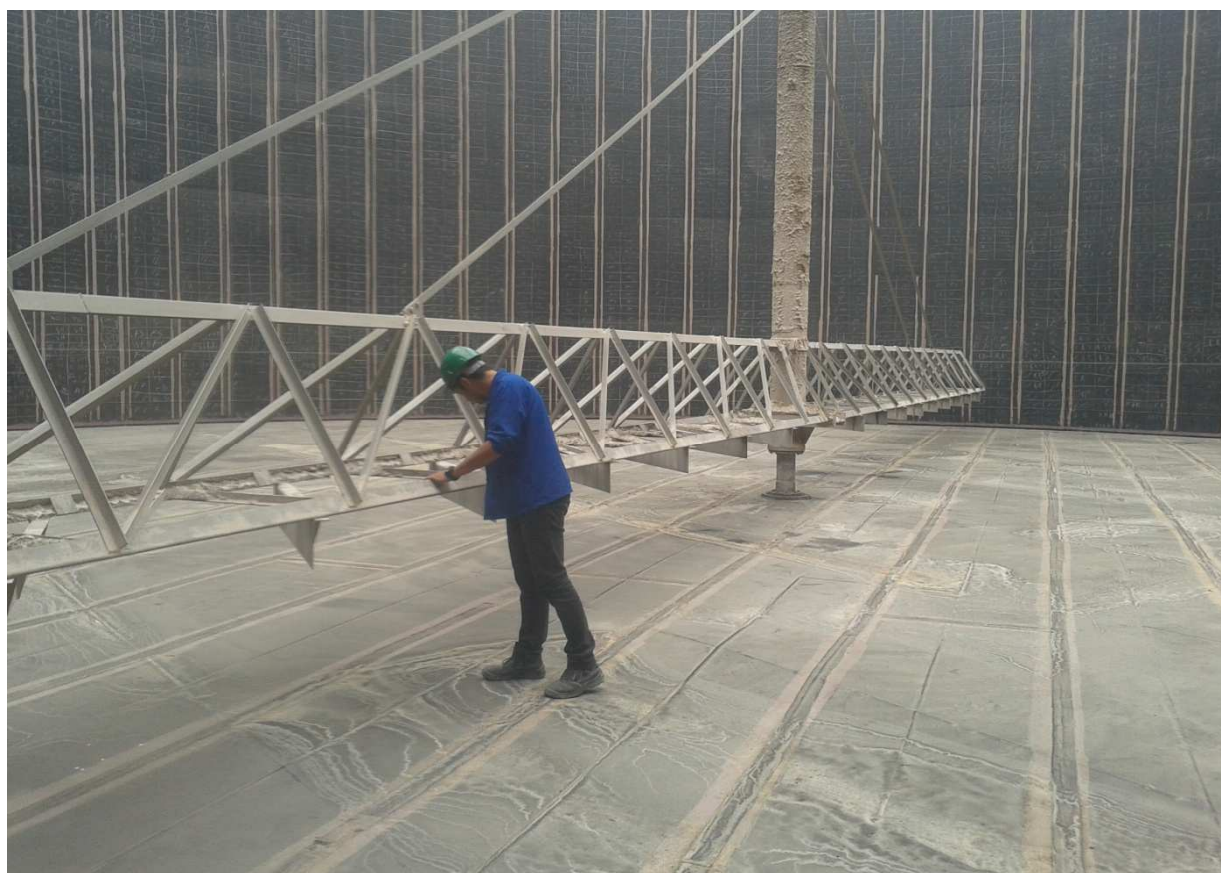


Figure 7: Agitateur pour l'homogénéisation d'acide.

1.1) Caractéristiques des acides stockés à l'unité 53

| CARACTÉRISTIQUES | MP 3 & 4 | IMACID | EMAPHOS |
|-----------------------|------------|------------|-----------|
| Densité | 1650-1670 | 1650-1670 | 1680-1684 |
| Concentration En P2O5 | 52,4-54,5% | 53,5-54,5% | 61-62% |
| Taux de Solide | < 1% | <1% | — |

Tableau 2 : Caractéristiques des acides stockés

| Le diamètre | La hauteur | La hauteur utile | Capacité |
|-------------|------------|------------------|---------------------|
| 30m | 15m | 14,2m | 10000m ³ |

Tableau 3 : les caractéristiques des bacs de stockage de l'acide phosphorique

1.2) Les pompes

L'unité 53 dispose de 10 pompes centrifuges à utilisations différentes

- 2 pompes de chargement d'acide purifié de débit 600m³/h ;
- 2 pompes déchargement d'acides MP et IMACID de débit 1000m³/h ;
- 3 pompes de transvasement d'acide d'un bac à l'autre de débit 310m³/h ;
- 1 pompes de transvasement d'acide d'un bac à l'autre de débit 30m³/h ;
- 2 pompes de puisard verticales recyclent les pertes d'acides vers les bacs de débit de 20m³/h.

1.3) Les vannes et la tuyauterie

L'unité 53 dispose d'un réseau de conduites en inox ou en plastique rigide SVR munies des vannes de types à papillon d'une cinquantaine et quelques vannes de type à membrane.

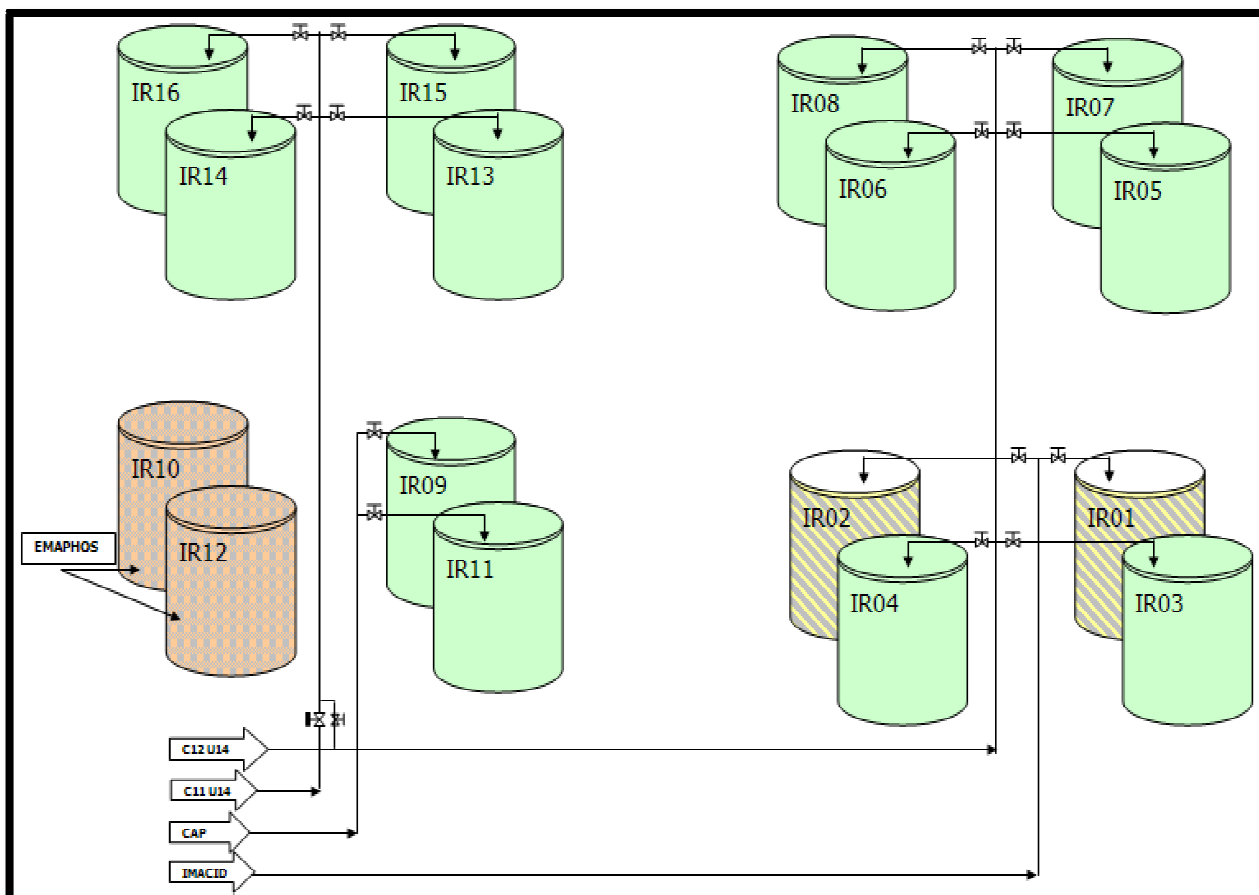


Figure 8 : Les circuits de réceptions et l'unité de stockage d'acide phosphorique

L'acide phosphorique 54% en P_2O_5 , est caractérisé par un taux de solides inférieur à 1% en masse (spécification exigée par les clients).

Un gâteau de gypse se forme au fond du bac sous les ailettes d'agitateurs, après un certains temps d'exploitation, autrement dit, plusieurs cycles de remplissage et de vidange. Ce gâteau appelé le phosphogypse. Il est contient des éléments chimiques et des impuretés très toxique, donc il présente un risque environnementale très important. Dans le chapitre suivant on essaye de répondre aux questions suivantes :

- ❖ C'est quoi le phosphogypse ?
- ❖ Quelle sont leur caractéristique ?
- ❖ Quelle sont les risques qui peuvent génère par c'est rejets ?

CHAPITRE 3 :

LE PHOSPHOGYPSE

I. Introduction :

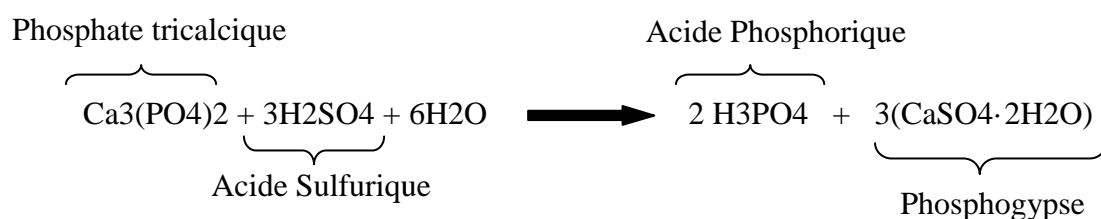
Le phosphogypse (Sulfate de calcium di hydraté, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), est le sous-produit le plus important dans la production d'acide phosphorique, environ 3 tonnes de phosphogypse sont produites par tonne d'acide phosphorique, sous forme de P_2O_5 .

Le phosphogypse renferme une grande variété d'impuretés (acidité résiduelle, composés de fluor, traces d'éléments comme le mercure, le plomb et des composés radioactifs).

Ces impuretés et quantités considérables de phosphate sont susceptibles d'être libérées dans l'environnement (sol, eaux souterraines et eaux de surface).

II. L'origine :

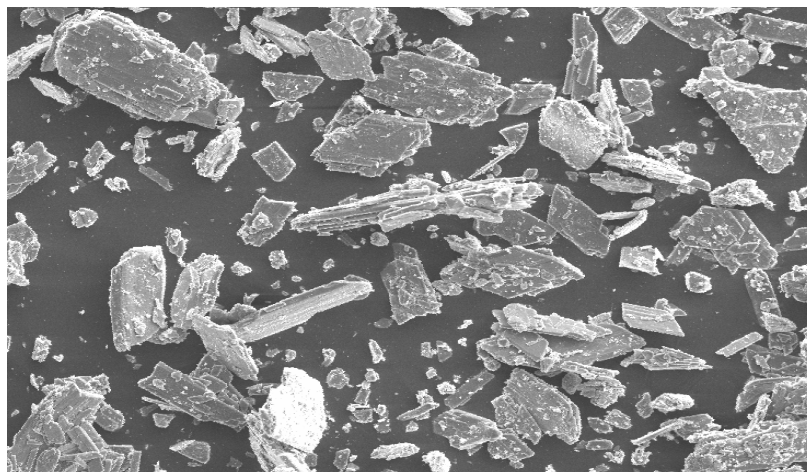
Après l'attaque sulfurique du phosphate naturel il résulte un acide phosphorique et la formation de gypse, appelé dans ce cas phosphogypse, selon la réaction suivante:



III. Les caractéristiques de phosphogypse.

1) Granularité

Le phosphogypse est doté d'une granulométrie fine qui s'apparente à celle d'un limon. Le phosphogypse présente un pourcentage de fines d'environ 60 %. Les cristaux sont de forme tabulaire et de longueur comprise entre 20 et 200microns, avec une longueur médiane de 50m environ.



**Figure 9 : Aspect général du phosphogypse (cliché M.E.B.)
Échelle : ——— : 100microns**

2) Masse volumique des grains

Les masses volumiques des grains de phosphogypse sont légèrement supérieures à celles du gypse naturel (de l'ordre de 2.32 g/cm³) (d'après Chang et Mantell, Gorlé et Schaeffner).

3) Composition chimique

Le phosphogypse est composé essentiellement de gypse (75 à 78 % pour le procédé au dihydrate) mélangé avec du phosphate de calcium sous différentes formes, de la silice et d'autres impuretés telles que oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique et des traces de métaux.

Le tableau 1 montre les résultats d'analyse d'un phosphogypse (dihydrate) provenant d'un minéral courant.

| élément | CaO | SO ₃ | P ₂ O ₅ | F | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | HO ₂ |
|---------|-------|-----------------|-------------------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|
| (%) | 32.50 | 44.00 | 0.65 | 1.20 | 0.50 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 19.00 |

Tableau 4 : Composition chimique d'un phosphogypse dihydraté. (MOUSSA D. (1982))

4) Solubilité des phosphogypses

La solubilité maximale du phosphogypse dépend du pH de la solution dans laquelle il baigne. Dans l'eau déminéralisée, elle est de l'ordre de 2.40 g/l (2.25 g/l pour le gypse, d'après Murat).

5) Impuretés dans le phosphogypse

Dans le phosphogypse, on trouve du quartz et/ou des phyllosilicates, des fluorures, des phosphates, des matières organiques et des minéraux de titane, de fer et d'aluminium.

5-1). Impuretés solubles:

Ce sont des sels ou acides non éliminés par le lavage du procédé : P₂O₅ et fluor solubles principalement. Ces acides confèrent au phosphogypse un pH assez faible (entre 2 et 4 généralement).

5-2).*Impuretés insolubles:*

Ces impuretés insolubles proviennent :

- du minéral sans transformation pendant l'attaque phosphorique (silice, minéral non attaqué, carbone organique, résidu de décomposition des espèces vivantes ayant engendré le phosphate,...);
- des réactions secondaires dans le milieu d'attaque : P_2O_5 et éléments traces, principalement des métaux lourds.

IV. Risques environnementaux

L'impact des apports de pollutions diverses (sulfates, phosphore, fluor, métaux...) sur le milieu naturel persiste toujours.

1) Impacts physiques

Le phosphogypse contient une fraction de 1 à 5% insoluble dans l'eau de mer, qui a sédimenté à proximité du rejet et a formé un dépôt. Le phosphogypse ayant des caractéristiques proches de celles du plâtre, cette sédimentation a entraîné un colmatage du fond marin.

2) Impacts chimiques

Les sédiments aux alentours de ces rejets de phosphogypse avaient des teneurs en sulfate très élevé, ce qui représentait une zone d'une dizaine d'hectares où la vie marine était très compromise (Simon, 1990). Entre le début et la fin des déversements en mer, le cadmium contenu dans le phosphogypse s'est régulièrement accumulé dans les sédiments, jusqu'à atteindre des concentrations de l'ordre de 6 mg/kg (Simon, 1990). Après la fin des rejets, les teneurs en sulfate et cadmium ont diminué, mais présentent des pics ponctuels lorsque les fonds marins sont agités (Simon et Sarthou, 1996).

CHAPITRE 4 :

ETUDE

EXPERIMENTALE

Cette partie expérimentale se compose de deux volets un premier qui traite un déchet solide qui est le phosphogypse et un deuxième qui s'intéresse aux eaux acidulées.

I. Les phosphogypse

La valorisation des phosphates au complexe de jorf lasfar basé sur une industrie continue dont l'objectif est maximisé la production, en effet, les équipements de l'exploitation sont choisis de façon à répondre à cette critère (réacteurs, filtres, broyeurs, les échangeurs...); par conséquent, il y a une difficulté à maîtriser la qualité des produits et les rendements des équipements, et on obtient toujours des phosphates non réagis, de l'acide sulfurique en excès après l'attaque des phosphogypses.

1) analyse visuelle des phosphogypses à l'unité de stockage d'acide phosphorique

Une analyse visuelle du gâteau au moment de son évacuation laisse constater qu'il est:

- Constitué de plusieurs couches compactées, superposées horizontalement de couleur allant du blanc vers le noir formées des grains de différentes tailles : des fines et des grandes comme du sable brillant.
- Milieu poreux : les couches supérieures sont sèches tant dis que le milieu est poreux mais les couches inférieures emprisonnent trop d'acide.
- La présence d'un grand nombre de couches de différentes épaisseurs et aspect donne une idée sur la durée d'exploitation et la qualité d'acide déjà stocké dans ce bac.

2) Rejet des phosphogypses

Le rejet de phosphogypse est occasionnel et il est effectué en cas de :

- Contrôle systématique des bacs : après cinq ans d'exploitation de chaque bac, on procède à la vidange, évacuation, nettoyage par l'eau et au contrôle de son état ; peinture, revêtement, épaisseur des tôles et l'état des organes annexes.
- Apparition d'une fuite d'acide sur la virole ou sur le fond du bac, on fait immédiatement à la vidange, évacuation du gypse et réparation de la fuite.
- Arrêt accidentel des ailettes d'agitateur suite à des défauts électriques ou mécaniques, ce qui favorise la décantation des gypses et le coincement des ailettes d'où la nécessité d'évacuation du gypse pour les libérer.



Figure 10 : Rejet du phosphogypse dans les terrains à proximité de l'installation



Figure 11 : Rejet du phosphogypse en grande quantité après la vidange des bacs dans les terrains à proximité de l'installation

3) Fréquence annuelle des Opérations d'évacuation des gypses :

- ❖ Contrôle systématique : une fois /5 ans
Pour chaque bac, soit trois opération par an
- ❖ Apparition d'une fuite : environ 2 fois /an
- ❖ Arrêt accidentelle de l'agitateur: 1fois/an

Dans tous les cas, lorsque un bac doit être vidangé suite à un défaut ou d'agitateur il est introduit en priorité dans la liste des contrôles systématique, alors le nombre des opérations d'évacuation des gypses ne dépassent pas 3fois/an.

4) Quantité de phosphogypse évacué par bac :

L'agitateur a la possibilité d'être remonté ou descendit d'une marge de 30cm. Le niveau le plus bas est de 40 cm du fond du bac. Ainsi le gâteau formé au fond du bac aura une épaisseur entre 40 cm et 70 cm, soit 280 m^3 à 500 m^3 des phosphogypses (pour une section de 707m^2)

. L'image au dessous (photo12) montre des bacs qui contiennent du phosphogypse.

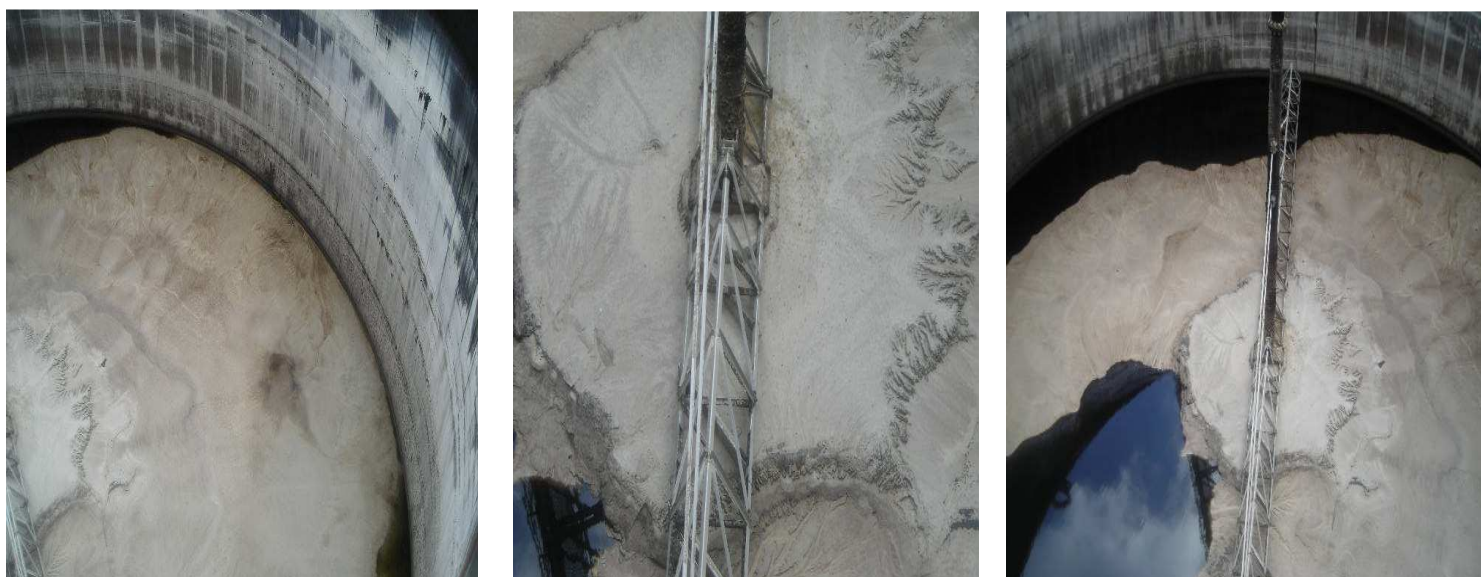


Figure 12 : Illustration des Bacs contenant du phosphogypse à l'usine de Jorf Lasfar

5) Procédure d'évacuation des phosphogypses:

Avant l'évacuation des phosphogypses décantés dans un bac on procède aux étapes suivantes:

- ✓ Epuisement maximal d'acide stocké dans le bac soit par chargement vers navire (cas du contrôle programmé), soit par un transvasement vers les autres bacs (cas d'un incident déclaré (fuite, décollement du revêtement, nécessite une vidange urgente sur le bac). Cet épuisement se fait par la vanne de déchargement à la hauteur de 30 cm du fond de bac, il continue pratiquement jusqu'à l'apparition totale du gâteau du gypse.
- ✓ Vidange d'acide par la vanne située au niveau zéro du fond du bac. Celle-ci permet la vidange totale d'acide qui est récupéré dans un autre bac de recyclage.
- ✓ Egouttage : une technique de séparation entre le gypse et l'acide qu'il emprisonne entre ses grains. Il est fait en mode gravitaire en ouvrant une porte visite au niveau zéro du fond du bac pour une durée relativement longue environ (10 jours) l'acide est ensuite récupéré dans un bac (Figure 13).



Figure 13 : Technique d'égouttage du gypse

- ✓ Evacuation du gypse: après égouttage il y a formation d'un gâteau de gypse contient peu d'acide surtout la partie inférieure, l'évacuation se fait par des outils traditionnels à bras d'homme via les portes de visite.

Le rejet des phosphogypses sont transportés vers la décharge de Maroc Phosphore.



Figure 14 : Opération d'évacuation du gypse

II. Amélioration du phosphogypses

Les impacts négatifs du phosphogypses et ses impuretés sur l'environnement peuvent être réduits par un simple lavage à l'eau.

1) Lavage des phosphogypses par l'eau

Cette méthode a pour objectif de diluer les impuretés du phosphogypse solubles dans l'eau telle que les fluorures, P_2O_5 , matière organique,...

1-1).Description du lavage

Ce traitement doit être réalisé après l'égouttage, la fermeture de la porte de visite et des vannes de décharge, il consiste à:

- ajouter d'eau sur le gâteau formé dans le bac
- laisser reposer un temps suffisant pour la dissolution des acides
- égoutter du phosphogypse
- récupérer l'eau acidulée dans un bac intermédiaire
- recycler cette eau vers les ateliers phosphorique

1-2).Matériels

En plus des matériels déjà existés on prévoit d'autres outils pour la réalisation du lavage:

- Flexible armé démontable pour assurer l'alimentation du bac en eau à partir du réseau incendie disponible au pied des bacs. Ce réseau assure un débit d'eau de $100m^3/h$.
- Un bac intermédiaire qui collecte les eaux acidulées issues d'égouttage ou d'autre utilisation.

1-3).Mode opératoire

Cette partie consiste à déterminer la quantité d'eau pour un meilleur lavage c'est-à-dire chercher à optimiser la quantité d'eau pour une meilleur gestion. Pour cela nous allons procéder à une comparaison entre deux méthodes qui consistent en :

- Un lavage avec des quantités d'eau différentes
- Un lavage répétitif par des quantités d'eau de même volume

2) Essai N° 1

Cet essai s'effectue par lavage du gypse par des quantités différentes d'eau et à chaque opération on mesure la teneur en P₂O₅ dans l'eau égouttée et le gypse gâteau

2-1).Matériels

Nous avons utilisé des récipients en plastique de 1litre, des entonnoirs et du tissu pour la filtration

2-2).Méthode

Dans un Entonnoir équipé d'un tissu posé au fond, on met 0.5kg d'échantillon déjà égoutté gravitairement dans le bac et on verse des quantités différentes d'eau dans chaque récipient, après 24 h on enlève l'obstacle et on laisse égoutter (filtration par un tissu posé au fond).













| | Écha 1 | Écha 2 | Écha 3 | Écha 4 | Écha 5 | Écha 6 |
|---|---|---|---|--|---|---|
| V eau ajouté (ml) | 0 | 125 | 250 | 500 | 625 | 750 |
| Le temps de séjour (24h) |  |  |  |  |  |  |
| Egouttage après 24h Après l'égouttage on fait l'analyse de P ₂ O ₅ |  |  |  |  |  |  |

Tableau 5 : Méthode d'essai du premier lavage

On note que ces opérations sont effectuées sans agitateurs pour donner une situation similaire à celle d'un bac de stockage.

2-3). Mesure de P2O5 dans le phosphogypse

a) Remarque :

Les échantillons sont envoyés au laboratoire central pour mesurer la concentration de P2O5 dans chaque échantillon, les résultats sont récupérés après 5 jours.

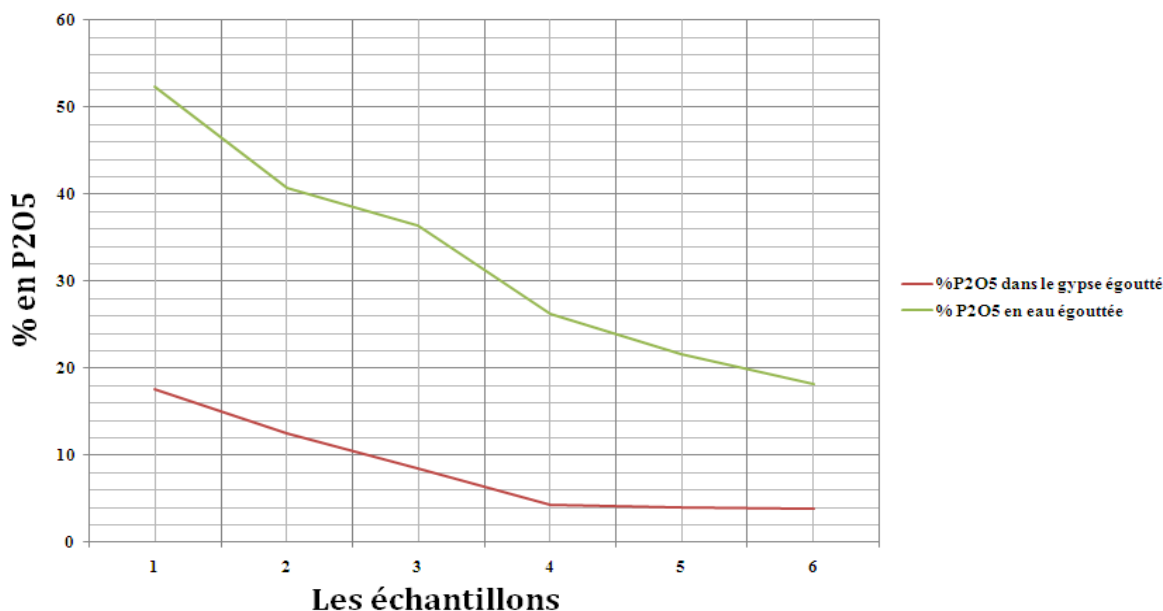
b) Résultats :

Les résultats de nos expériences sont consignés dans le tableau qui donne le pourcentage de P2O5 dans le gypse égoutté et dans l'eau égouttée.

| | Écha 1 | Écha 2 | Écha 3 | Écha 4 | Écha 5 | Écha 6 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Volume d'eau (ml) | 0 | 125 | 250 | 500 | 625 | 750 |
| %P ₂ O ₅ dans le gypse égoutté | 17.5 | 12.40 | 8.40 | 4.30 | 3.95 | 3.85 |
| % P ₂ O ₅ en eau égouttée | 52.4 | 40.80 | 36.40 | 26.30 | 21.70 | 18.2 |

Tableau 6 : la teneur en P2O5 dans le gypse et dans l'eau égouttée

c) Représentation graphique:



Graphie 1 : Représentation graphique des valeurs de P2O5 dans le gypse et dans l'eau égouttée

On peut le constater que la teneur en P₂O₅ dans le gypse et l'eau égouttée diminue progressivement jusqu'à l'échantillon 4, puis il continue à diminuer lentement.

3) Essai N°2

Cet essai s'effectue par trois lavages répétitifs d'un seul échantillon par trois quantités d'eau de même volume d'eau et à chaque fois on mesure la teneur en P₂O₅ dans le gypse.

3-1).Matériels

Des récipients en plastique, entonnoirs et tissu pour la filtration ont été utilisés.

3-2).Méthode :

On met 0,5Kg d'échantillon dans un récipient de 1l, ajouter 250ml d'eau. Après 24h l'obstacle est enlevé pour l'égouttage, et ensuite on procède à la mesure de la teneur en P₂O₅.

* 1er jour : on fait le 1er lavage (0,5Kg d'échantillon mélangé avec 250ml d'eau)

* 2ème jour : égouttage et analyse du P₂O₅.

Remarque : on répète la même opération trois fois avec le même échantillon du gypse.

| | 1 ^{er} lavage | 2 ^{ème} lavage | 3 ^{ème} lavage |
|--|--|--|--|
| Volume d'eau ajouté (ml) | 250 | 250 | 250 |
| | 1 ^{er} jour Le 19/05/2014 | 3 ^{ème} jour Le 21/05/2014 | 5 ^{ème} jour Le 23/05/2014 |
| Le temps de séjour (24h) ■ phosphogypse ■ tissu ■ l'eau ajoutée | | | |
| Egouttage après 24h | 2 ^{ème} jour Le 20/05/2014 | 4 ^{ème} jour Le 22/05/2014 | 6 ^{ème} jour Le 24/05/2014 |
| Après l'égouttage on fait l'analyse de P ₂ O ₅ | | | |

Tableau 7 : Méthode d'essai du deuxième lavage

Remarque :

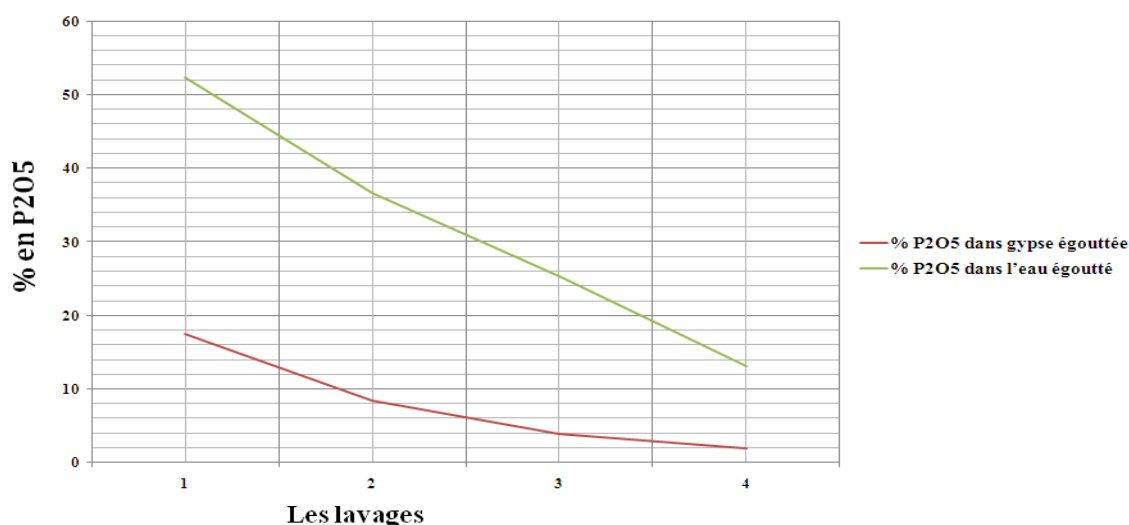
Les échantillons sont envoyés au laboratoire central pour mesurer la concentration de P₂O₅ dans chaque échantillon.

3-3).Résultat :

| | Avant lavage | 1 ^{er} lavage | 2 ^{ème} lavage | 3 ^{ème} lavage |
|--|--------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Volume d'eau ajouté (ml) | 0 | 250 | 250 | 250 |
| % P ₂ O ₅ dans gypse égoutté | 17.5 | 8.35 | 3.92 | 1.89 |
| % P ₂ O ₅ dans l'eau égoutté | 52.4 | 36.7 | 25.3 | 13.07 |

Tableau 8 : la teneur en P2O5 dans le gypse et l'eau égoutté

a) Représentation graphique:



Graphie 2 : Représentation graphique les valeurs de P2O5 après chaque lavage

Ces résultats montrent une grande diminution de P₂O₅ dans le gypse et l'eau égoutté, donc cette méthode est plus efficace.

4) Comparaison

La méthode N°1 est une méthode simple qui demande une seule opération de lavage avec une quantité égale au volume du gypse présent dans le bac. Elle se réalise en peu de temps, même si la teneur finale en P₂O₅ reste aux environs de 4%.

La méthode N°2 est une méthode efficace qui permet d'avoir une teneur finale en P₂O₅ dans le gypse qui atteint environ 2%.

5) Conclusion

Dans l'objectif de répondre à la disponibilité des installations, aux contraintes d'exploitation

La méthode N°2 reste la méthode la plus pratique et la plus efficace, car les résultats sont plus prometteuses en questions environnementales.

III. Valorisation

1) Industrie du plâtre

L'utilisation du phosphogypse dans l'industrie plâtrière ne nécessite pas de broyage comme c'est le cas pour le gypse naturel, mais par contre, il est nécessaire d'éliminer les impuretés solubles qu'il contient (fluor, P₂O₅, matière organique,...). Une faible quantité de ces impuretés affecte le temps de prise et la résistance. L'élimination de ces impuretés se fait soit en modifiant le procédé de fabrication du P₂O₅, soit par des procédés de purification supplémentaires qui visent notamment à neutraliser l'acidité résiduelle.

2) Secteur du ciment

2-1).Fabrication du ciment Portland

Le gypse est utilisé dans l'industrie des ciments en tant qu'ajout (à raison d'environ 5 %) pour régulariser leur prise hydraulique. La substitution du phosphogypse au gypse naturel dans la fabrication du ciment Portland a été étudiée par plusieurs auteurs dont Murakami, Mehta et Brady, Yilmaz et Isildak, Charfi et, Olmez et Erdem ,... Il a été montré que l'utilisation du phosphogypse n'affecte pas les résistances pour les mortiers ou bétons après 3 jours d'hydratation. Par contre, l'effet est notable pour les bétons plus jeunes, et on observe de grands retards de début et de fin de prise.

2-2).Production d'acide sulfurique et de ciment

On utilise dans cette production le procédé Muller-Kühne qui consiste à réduire dans une première phase le gypse en sulfure de calcium. Dans une deuxième phase, le sulfure de calcium réagit avec le gypse pour donner lieu à la formation d'oxyde de calcium et de dioxyde de soufre. Le gaz contenant le dioxyde de soufre est utilisé dans la production d'acide sulfurique alors que l'oxyde de calcium sert à fabriquer du clinker après ajout d'autres additifs (Sable et argile).

| | P ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | F | CO ₂ | CaO |
|---------------|-------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|------|-----------------|-------|
| Gypse naturel | 0,05 | 0,39 | 7,93 | 0,75 | 0,1 | 0,05 | 0,00 | 30,09 |
| Phosphogypse | 1,00 | 0,13 | 0,11 | 0,12 | 0,04 | 1,2 | 0,64 | 31,6 |

Tableau 9 : Comparaison chimique du gypse naturel et du phosphogypse (GORLÉ D. (1985))

3) Matériaux de construction

Un potentiel futur d'utilisation de phosphogypse non purifié comme matériau de construction apparaît dans la fabrication de briques et de blocs produits par procédés de compactage statique.

4) Utilisation en agriculture

4-1).Comme engrais

Le gypse naturel a été depuis longtemps utilisé comme fertilisant dans plusieurs cultures. Le phosphogypse est aussi efficace que le gypse naturel broyé. Cependant, les quantités à mettre en œuvre sont limitées par certaines normes.

4-2).Réhabilitation de sols salins

Les sols salins sont impropres à la culture. Une fois traités au sulfate de calcium, ils retrouvent des caractéristiques physiques et chimiques convenables.

4-3).Amélioration des sous – sols de sols acides chargés d'aluminium

Des applications en surface de phosphogypse permettent de neutraliser l'action des ions aluminiques Al^{3+} , toxiques pour les racines des végétaux.

I. Les eaux acidulées

1) description du problème

Les eaux acidulées sont des solutions d'acides résultant d'un mélange des eaux et d'acide phosphorique.

Le nettoyage de l'installation d'acide par l'eau provoque des eaux acidulées. Ce dernier sont capables de libérer plusieurs composés métalliques toxiques dans l'environnement (sol et nappe phréatique).



Figure 15 : Caniveaux de canalisation d'acide phosphorique



Figure 16 : Caniveaux de canalisation d'acide phosphorique

2) Impact des eaux acidulées sur l'environnement

Le principal impact d'un déversement d'eau acidulée ou d'acide phosphorique est la diminution importante du pH au point où il est déversé et à la zone environnante.

3) Effet des eaux acidulées sur le sol

Les eaux acidulées peuvent modifier la composition chimique du sol, ce qui peut ensuite nuire de plusieurs façons à la croissance des plantes et à la qualité des eaux souterraines. Lorsque le sol devient plus acide, sa capacité de retenir de nombreux nutriments, minéraux et éléments essentiels, comme le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le potassium (K), diminue. Ces derniers sont donc infiltrés par l'eau qui s'écoule à travers le sol et les rend moins disponibles pour les organismes qui y vivent. De même, l'augmentation de l'acidité du sol peut accroître la mobilisation des métaux lourds qui s'y trouvent.

4) La gestion actuelle des eaux acidulée.

Les eaux acidulées et/ou l'acide phosphorique résultant d'un débordement ou une fuite sont canalisées à l'aide d'un réseau de caniveaux vers une fosse de récupération qui permettra le recyclage vers un bac de stockage.



Figure 17 : fosse de récupération d'acide phosphorique

Ce bac a pour but de recueillir les eaux acidulées et l'acide à l'aide d'une pompe qui est déjà installée dans la fosse de récupération.

Par la suite les eaux sont recyclées vers les ateliers phosphoriques.

Conclusion générale

La gestion du phosphogypse est un problème environnemental difficile à résoudre vu les quantités produites et la composition chimique du produit.

A travers ce travail nous avons proposé une méthode d'amélioration du phosphogypses afin d'avoir une teneur très faible en P_2O_5 , et pour diluer les impuretés solubles dans l'eau telle que les fluorures, matière organique, oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, de la matière organique et des traces de métaux...

On est arrivée à faire deux essais de lavage, pour comparer leur résultat et pour trouver la meilleure méthode pour un bon rendement et pour une préservation de l'environnement.

La méthode N°2 qui est le lavage répétitif par des quantités d'eau de même volume, reste la méthode la plus pratique et la plus efficace, car les résultats sont plus prometteuses en questions environnementales.

BIBLIOGRAPHIE

MOUSSA D. (1982) : étude des caractéristiques mécaniques du phosphogypse de la SIAPE (Tunisie) en vue d'une utilisation en remblai, Thèse de Docteur – Ingénieur, Université Paul Sabatier de Toulouse, mars 1982.

GORLÉ D. (1985) : le phosphogypse comme matériau de remblai routier, CR 28/85, Centre de Recherches Routières, Bruxelles.

SCHAEFFNER M. (1978) : premiers résultats relatifs aux conditions de stockage et d'utilisation du phosphogypse dans les remblais routiers, LPC, numéro spécial VII, Paris, novembre 1978.

CHARFI FOURATI F., BOUAZIZ J. et BELAYOUNI H. (2000) : Valorisation du phosphogypse de Tunisie en vue de son utilisation comme substituant au gypse naturel dans la fabrication du ciment Revue : DECHETS, Sciences et Techniques. S.A.P. Editeur. N° 20 . Pages 24-32

BEN DHIA M.H. (1992). Utilisation du phosphogypse en technique routière. Annales de l'Équipement. Janvier 1992.

Simon (1980) : emploi du gypse de l'acide phosphorique dans l'industrie du bâtiment, Congrès Technique de l'IFA, 11 - 13 Novembre 1980.

GORLÉ D. (1985) : le phosphogypse comme matériau de remblai routier, CR 28/85, Centre de Recherches Routières, Bruxelles.

CHARFI F. (1999) : substitution du gypse naturel par le phosphogypse dans la fabrication du ciment, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Tunis, juillet 1999.