



Licence Sciences et Techniques (LST)

Techniques d'analyse chimique et contrôle de qualité

TACCQ

PROJET DE FIN D'ETUDES

Etude bibliographique et critique sur les méthodes d'analyse des matières premières pour la fabrication de l'acide phosphorique

Présenté par:

- ◆ Mehdi EL HIMANI

Encadré par:

- ◆ M. EL HAMZAOUI (OCP)
- ◆ M. TOUKMIDINE (OCP)
- ◆ Pr Jamal-EddineHAZM (FST)

Soutenu Le 11Juin 2013 devant le jury composé de:

- Pr Jamal-Eddine HAZM
- Pr Fouad KHALIL
- PrAbdelhadi LHASSANI

Stage effectué à : Groupe OCP S.A

Année Universitaire 2012 / 2013

SOMMAIRE

DEDICACE

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION

L'Office Chérifien des Phosphates : Présentation de l'entreprise 8

CHAPITRE 1 : L'acide phosphorique : Généralités et procédés de fabrication

- I. L'acide phosphorique** 9
 - I. 1. Généralités 9
 - I. 2. Procédés de fabrication 10
- II. Chimie des procédés** 18

CHAPITRE 2 : Etude bibliographique et critique sur les méthodes d'analyse des matières premières pour la fabrication de l'acide phosphorique

Introduction 20

PARTIE I : L'étude bibliographique

- I. L'échantillonnage** 21
 - I. 1. Qu'est-ce que l'échantillonnage 21
 - I. 2. Méthodes et types d'échantillonnage 22
 - I. 3. Prise d'échantillon 24
- II. Les méthodes d'analyse** 26
 - II. 1. Consignes de sécurité 26
 - II. 2. Méthodologie 26
- III. Enregistrement des résultats** 27
- IV. Organisation** 27

PARTIE II : L'étude critique

- I. Echantillonnage** 28
- II. Les méthodes d'analyse** 30
 - II. 1. Consignes de sécurité 30
 - II. 2. Appareillage 30
 - II. 3. Etalonnage 31
 - II. 4. Analyses effectuées 31
- III. Enregistrement des résultats** 32
- IV. Organisation** 32

PARTIE III : Les points positifs, les écarts, et les solutions

- I. Les points positifs** 33
 - I. 1. Echantillonnage 33
 - I. 2. Au laboratoire central 33
- II. Les écarts** 34
 - II. 1. Echantillonnage 34

II. 2. Au laboratoire central	34
III. Les solutions proposées	34
<i>Conclusion</i>	35
CONCLUSION GENERALE	36
BIBLIOGRAPHIE	
WEBOGRAPHIE	

Introduction

Après des années passées à acquérir les connaissances théoriques nécessaires à ma formation, il était grand temps pour moi de les tester en me frottant au milieu professionnel. Ce stage de fin d'études du cycle de licence était donc une occasion très attendue.

En effet, ce stage a une importance primordiale dans le cursus de ma formation. Il vient briser la barrière qui sépare l'étudiant du vrai professionnel. Et puisque la filière où je suis actuellement inscrit s'intéresse essentiellement au contrôle de la qualité, ce stage m'a permis d'avoir une approche plus concrète concernant les connaissances que j'avais jusqu'ici accumulées, en étudiant un aspect de la qualité d'une grande entreprise.

Rêvant d'une entreprise marocaine de grande renommée, mon choix s'est inéluctablement porté sur l'Office Chérifien des Phosphates, autrement dit : « Le Groupe : OCP – *Jorf Lasfar* ». Le premier exportateur mondial de phosphate et de ses dérivés.

Grâce aux 45 jours que j'ai passés au sein de cet établissement, j'ai pu accumuler une expérience enrichissante. J'ai pu voir et sentir ce que le domaine professionnel pouvait offrir, et donc, avoir une vision plus ciblée sur ce que je souhaiterais faire plus tard concernant ma carrière professionnelle.

Dans cet humble travail, vous trouverez des informations sur le groupe OCP. Des informations sur les procédés de production des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique. Vous pourrez également connaître les analyses qui sont effectuées sur les matières premières pour la fabrication de l'acide phosphorique, ainsi que les méthodes suivies aux laboratoires. Et enfin, les points positifs que j'ai pu relever, les écarts que j'ai pu remarquer, ainsi que quelques solutions que j'ai proposées, à mon humble niveau, pour une possible amélioration de la qualité des analyses.

J'espère que ce travail sera à la hauteur de vos attentes, et vous apportera entière satisfaction en donnant réponses à vos questions.

C'est en 1920 qu'a été fondé l'Office Chérifien des Phosphates. Dès 1921, son activité commence avec l'ouverture de la première mine à « Boujniba » (dans la région de Khouribga), sur le gisement de phosphate le plus riche du monde. L'acheminement du phosphate vers le port de Casablanca commence la même année, ce qui permet l'export de cette matière à partir du 27 Juillet 1921.

En 1954, l'entreprise atteint les 5 millions de tonnes en production. Elle dépasse les 10 millions en 1964, puis les 20 millions en 1979.

Des installations de séchage et de calcination se développent dans les régions de Khouribga et Youssoufia entre 1951 et 1961. En 1965, la société « Maroc Chimie » est créée par l'Office Chérifien des Phosphates pour produire différents produits dérivés du phosphate grâce à une usine construite à Safi, et ainsi, gagner les nouveaux marchés internationaux. La même année, les premières exportations de produits dérivés du phosphate commencent.

En 1975, l'Office Chérifien des Phosphates devient « Le Groupe : OCP », et investit durant les années suivantes dans la création de nouvelles lignes de production, dont la plus importante et celle de « Jorf Lasfar ». Sur ce site commencent des travaux de construction d'un nouveau complexe chimique en 1982. Ces nouvelles structures sont destinées à la production d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, et seront effectives à partir de 1986, suivies par les lignes de production des engrais en 1987.

L'OCP devient une société anonyme en 2008.

Les activités du groupe OCP couvrent l'ensemble des opérations de la chaîne de valeur depuis l'extraction des phosphates jusqu'à la production et la commercialisation de différents produits, notamment des engrais et de l'acide phosphorique.

Présidée par M. Mostafa TERRAB, et avec un chiffre d'affaires de 5 milliards d'euros en 2011, l'entreprise joue un rôle socio-économique important au Maroc. Les phosphates et ses dérivés représentent en 2010, en valeur, près d'un quart des exportations du pays, et approximativement 3.5% du PIB. En outre, le groupe OCP vise à doubler sa production annuelle de phosphates d'ici à 2017, et à tripler sa production d'engrais d'ici à 2020.

L'ACIDE PHOSPHORIQUE

I. L'ACIDE PHOSPHORIQUE

I. 1. Généralités

L'acide ortho-phosphorique (ou phosphorique) de formule chimique H_3PO_4 , est un acide minéral obtenu par traitement du minerai de phosphate ou par combustion du phosphore. Il tire son importance du fait qu'il est employé comme ingrédient de boissons non-alcoolisées (Les sodas au cola), dans les ciments dentaires, comme catalyseur dans les métaux inoxydables. Dans la production des phosphates, l'acide phosphorique est utilisé dans les adoucisseurs d'eau et les engrais (à 90%). Il est aussi utilisé dans les industries cosmétologiques et pharmaceutiques, l'industrie du textile et du papier... Chimiquement parlant, l'acide phosphorique est un liquide incolore, de température d'ébullition égale à $160^\circ C$, de masse moléculaire de 100.46 g/mol et de masse volumique de 1.53 g/cm^3 .

En général, les minerais phosphatés ont une concentration faible en P_2O_5 (Pentoxyde de phosphore). Pour être utilisables pour la production d'acide, ils doivent être traités et débarrassés de leurs impuretés.

Il s'agit en fait d'augmenter la concentration en P_2O_5 et de diminuer celles des autres constituants présents dans les minerais. En effet, ceux-ci influent sur la qualité de l'acide produit, sur le choix du procédé, sur le coût d'entretien des installations de traitement, et finalement, sur le prix de revient du P_2O_5 produit.

II. 2. Procédé de fabrication

Il y a différentes méthodes de traitement des minerais. Parmi elles, on distingue :

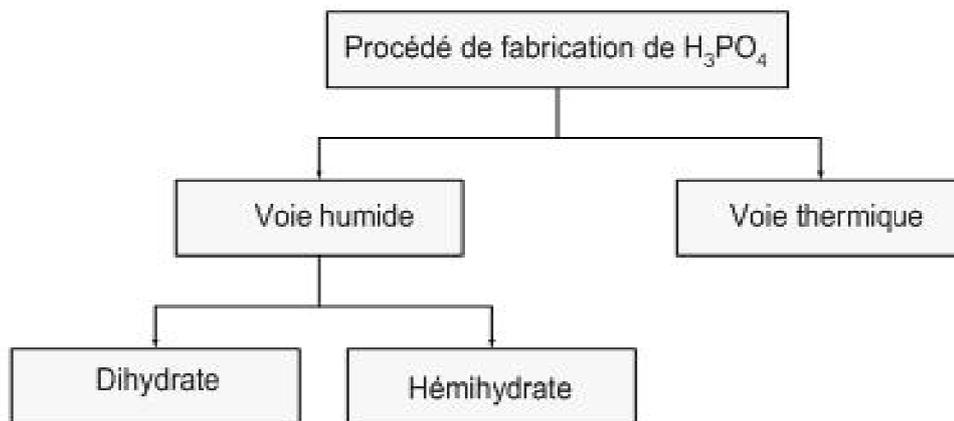


Figure 1 : Types de procédés de fabrication de l'acide phosphorique

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide, selon lequel l'acide est obtenu par attaque directe du phosphate minéral par l'acide sulfurique, est largement utilisé dans le monde, car il présente l'avantage de produire un acide ayant un faible prix de revient.

Les principaux procédés sont : Rhone-Poulenc, Prayon, Nissan et Jacobs.

En général, les trois principales phases de production sont : Broyage –Attaque/filtration – concentration.

Nous allons donc nous intéresser aux deux procédés utilisés au sein du complexe « Jorf Lasfar »: le procédé MONSANTO à double absorption (pour la production d'acide sulfurique), et le procédé PRAYON MARK IV (pour la production d'acide phosphorique).

A- Le procédé MONSANTO à double absorption

L'acide sulfurique étant un élément primordial pour la fabrication de l'acide phosphorique, il est nécessaire d'avoir une idée sur la méthode que suit l'OCP pour sa production.

Ce procédé consiste à produire l'acide sulfurique en passant par trois étapes :

- Combustion du soufre en présence d'oxygène dans un four pour former le dioxyde de soufre.

Le soufre est introduit dans un four à 1170°C avec de l'air et ressort sous forme de SO₂.



- Conversion de SO₂ en SO₃ en présence d'oxygène.
Cette opération est effectuée dans un convertisseur, équipé de plusieurs couches successives d'un catalyseur : Le pentoxyde de vanadium (V₂O₅)



- Absorption.
SO₃ est évacué vers un conduit en haut duquel se trouvent des pulvérisateurs d'eau déminéralisée provenant du TED. L'acide sulfurique est formé.



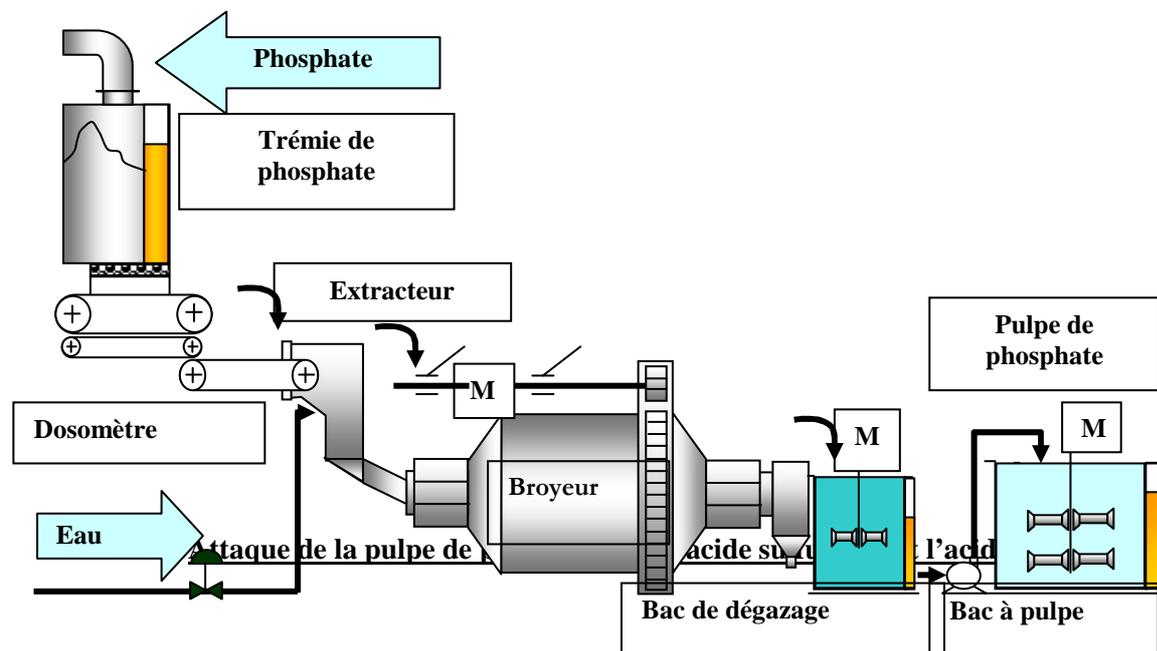
B- Le procédé PRAYON MARK IV

Préparation de la pulpe de phosphate

Le phosphate non broyé stocké dans la section manutention est envoyé à poids constant au moyen des convoyeurs vers la trémie dont le rôle est de réserver une quantité de phosphate permettant la continuité du travail du broyeur.

Proportionnellement au poids de phosphate, de l'eau industrielle est ajoutée de manière à obtenir en sortie de broyeur une pulpe contenant 65% poids de solides. Sortant du broyeur, cette pulpe qui contient des bulles d'air en suspension, rendant son pompage difficile (problème de cavitation des pompes), passe dans un bac agité par un agitateur où l'air se dégage (dégazeur). La pompe envoie alors la production du broyage vers la cuve de stockage, équipée d'un agitateur pour le maintien du solide en suspension.

Après son stockage, la pulpe de phosphate est envoyée vers la cuve d'attaque où elle est alimentée dans le premier compartiment au moyen d'une pompe : un contrôleur de débit assure une alimentation constante de la cuve d'attaque en phosphate « sec », en contrôlant et adaptant la vitesse de rotation de la pompe. La densité de la pulpe de phosphate est mesurée au moyen d'un densimètre nucléaire.



- **Section « Attaque »**

Cette section comprend essentiellement :

- ☞ Une cuve d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique.
- ☞ Un système de refroidissement (flash cooler)

Cuve d'attaque

La cuve d'attaque consiste en une cuve de six compartiments construite en béton armé monolithique. Chaque compartiment est équipé d'un agitateur à trois rangs de pales de modèle « PRAYON ». Ces compartiments sont connectés entre eux. Les gaz de réaction sont collectés par deux hottes, pour être envoyés vers le système de lavage des gaz, ce qui maintient une légère dépression dans la cuve, de manière à éviter l'échappement de ces gaz vers l'atmosphère.

La pulpe de phosphate est introduite dans le compartiment « 2 » de la cuve. L'acide sulfurique est dans le compartiment « 1 », et l'acide recyclé dans le « 3 ». Le mélange a lieu dans le compartiment « 4 », et passe vers les compartiments « 5 » et « 6 ». Arrivé au compartiment « 6 », la bouillie est envoyée au système de refroidissement « Flash cooler ».

Système de refroidissement

La dilution de l'acide sulfurique ainsi que les réactions chimiques produites dans la cuve d'attaque étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir la bouillie à une température de l'ordre de 80°C afin d'assurer une formation optimale de cristaux de sulfate de calcium.

La température de la bouillie est contrôlée par le « Flash cooler ». Ce dernier reçoit la bouillie provenant du compartiment « 6 », lui fait subir une évaporation sous vide, et la refoule vers le 1^{er} compartiment.

Les paramètres de marche au niveau d'attaque sont :

★ *Densité bouillie* : (1535-1545)

★ *Densité Filtrat* : (1290- 1300).

★ *Sulfates libres* SO_4^{2-} : (28 – 30 g /l).

★ *Température* : 80°C dans le 2^{ème} compartiment.

La bouillie dans le compartiment « 1 » provenant du « Flash cooler » passe vers le « 6 », et déborde vers la section « Digestion » qui comprend 3 bacs placés en série. Le but étant d'augmenter le temps de séjour de la bouillie afin d'obtenir la meilleure cristallisation possible du Gypse, et ainsi, faciliter la filtration de l'acide phosphorique 29%.

Les bacs de digestion sont réalisés en acier-carbone, revêtus d'une couche de caoutchouc sur les parois intérieures, et d'un revêtement de briques de carbone au fond. Chaque bac est équipé d'un d'agitateur de modèle « PRAYON ».

- **Section « Filtration »**

La filtration se fait en trois étapes :

1 – La bouille d'attaque est envoyée vers l'auge de distribution du filtre horizontal à cellules basculantes sous vide « BIRD-PRAYON » (pré-secteur). La bouille est filtrée (Secteur fort). Le filtrat n'est autre que l'acide phosphorique 29% qui sera envoyé à la section « Concentration ».

2 - Un premier lavage du résidu se fait par de l'acide faible (secteur moyen). Le filtrat de ce premier lavage va à l'aspiration de la pompe de l'acide recyclé qui sera envoyé vers l'attaque.

3 - Un lavage final (secteur faible) est réalisé au moyen d'eau chaude. Le filtrat (l'acide faible) de ce dernier lavage est drainé et envoyé vers le premier lavage. Après séparation des eaux- mères, le gâteau de gypse lavé à contre-courant est finalement déchargé et évacué vers la mer.

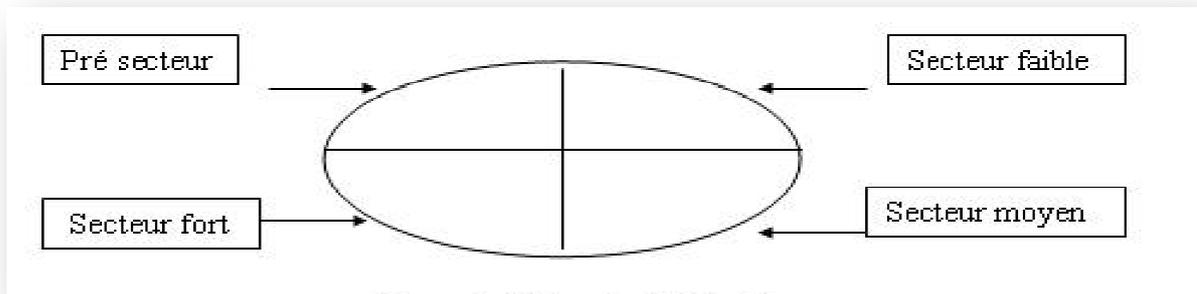


Figure 3 : Schéma simplifié d'un filtre

- **Section « concentration »**

L'acide phosphorique issu de la filtration a une concentration de P₂O₅ variant entre 28% et 30%. Cette faible concentration entraîne des inconvénients parmi lesquels on peut citer le fait que l'acide n'est pas utilisable pour la fabrication de certains engrais, et nécessite une plus grande concentration en P₂O₅.

Au-delà de 54% de P₂O₅, l'acide devient visqueux. Le taux de solide élevé augmente l'abrasion. L'acide sulfurique libre et le fluor élevés accentuent la corrosion, ce qui nécessitent des matériaux plus nobles, et donc, plus coûteux.

Aux environs de 45%, la corrosivité de l'acide est maximale.

Le fait de concentrer l'acide phosphorique de 27%-30% à 45%-54% est une nécessité. C'est ainsi que les unités de concentration représentent une étape importante dans la chaîne de fabrication de l'acide phosphorique.

La concentration de l'acide phosphorique passe par les étapes suivantes :

- * L'acide 29% reçu de la section filtration est stocké dans un bac agité que l'on appelle « Désaturateur ».
- * Par débordement, l'acide 29% quitte le désaturateur vers un deuxième bac appelé « décanteur », dont le rôle est de diminuer le taux de solide dans l'acide. La boue décantée est recyclée vers la cuve d'attaque.
- * Par débordement cette fois aussi, l'acide 29% décanté passe vers un troisième bac appelé « Bac tampon ».



Bac désaturateur

Bac tampon

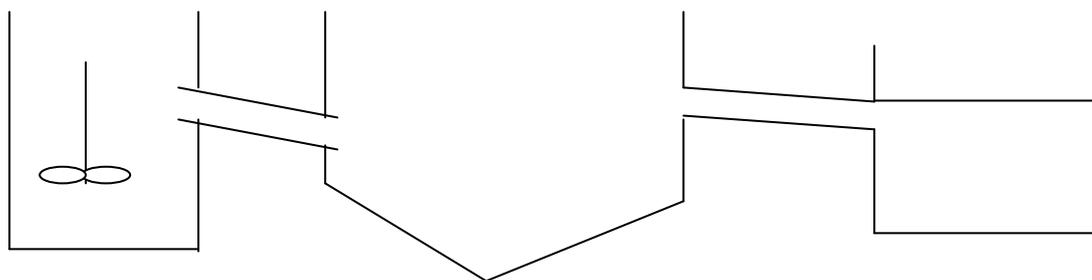
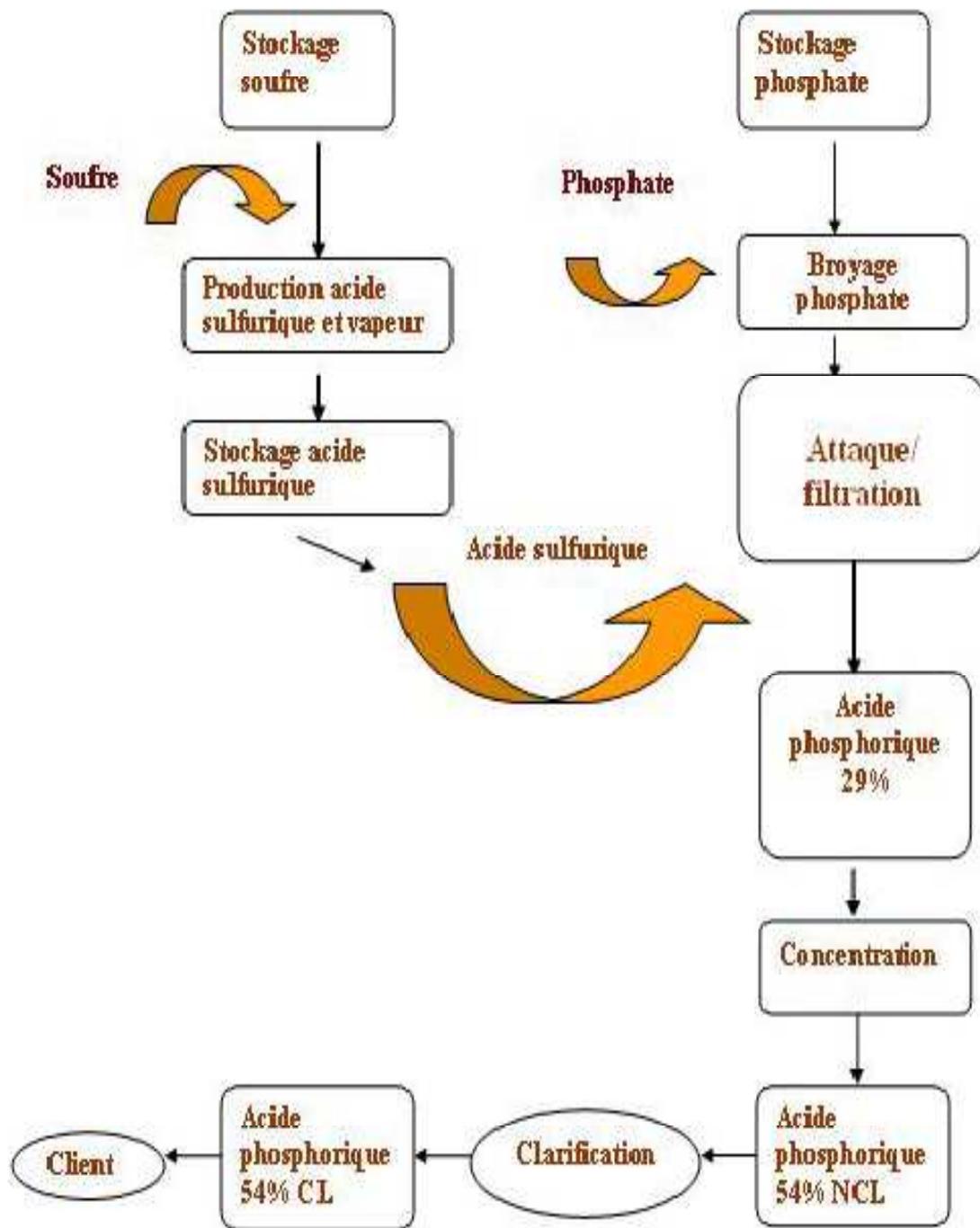


Figure 4 : Schéma des bacs de concentration

- * Le bac tampon est lié à cinq pompes (A, B, C, D et R : Pompe réserve).
Chaque pompe alimente un échelon de concentration.
- * La section concentration contient quatre échelons de concentration. Chaque échelon (figure 5) est constitué d'une boucle, elle-même composée d'un bouilleur, d'une pompe (ou circulateur), et d'un échangeur de chaleur tubulaire.
- * L'acide concentré à 54% est pompé vers des bacs où il passe par les mêmes étapes que l'acide 29% (désaturation, décantation). Il subit également une clarification avant d'être stocké, puis commercialisé.

Remarque

Le temps que passe l'acide 29% dans les trois bacs (désaturateur, décanteur, et bac tampon) est de l'ordre de 14H.



7 : Schéma récapitulatif du procédé de fabrication de l'acide phosphorique

Figure

II. CHIMIE DES PROCÉDES

La fabrication de l'acide phosphorique par voie humide résulte de la réaction chimique suivante :

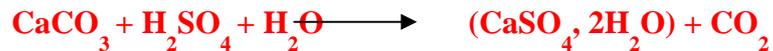


Cette réaction est un simple déplacement d'un sel d'acide faible $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par un acide fort H_2SO_4 le gypse produit peut être éliminé par une simple filtration.

En fait, la réaction est beaucoup plus complexe, car le phosphate contient un grand nombre d'impuretés qui peuvent avoir un rôle néfaste, lors des différentes étapes de transformation des phosphates en acide phosphorique et en engrais. Ainsi les majeurs MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et F affectent la qualité chimique de l'acide.

Parmi ces impuretés, on peut citer :

- ✚ Le carbonate de calcium qui réagit avec l'acide sulfurique, suivant la réaction :



Le dégagement de CO_2 favorise la formation des mousses en présence de matières organiques.

- ✚ Le fluorure de calcium réagit avec l'acide sulfurique suivant la réaction :



- ✚ La silice en présence d'acide fluorhydrique génère de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6). Ces deux acides sont très corrosifs.



- ✚ Les oxydes métalliques contenus dans le phosphate en présence d'acide fluosilicique produisent des fluosilicates :



- Les chlorures de sodium et de potassium sont à la base de grandes corrosions génèrent de l'acide chlorhydrique :



Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons essayé d'expliquer de manière concise le procédé de fabrication de l'acide phosphorique « PRAYON MARK IV », et nous avons donné quelques notions de bases sur le phosphate et l'acide phosphorique, pour pouvoir comprendre la suite du travail.

En effet, l'objet du prochain chapitre est avant tout une étude bibliographique, puis critique, concernant les méthodes d'analyse qui se font au sein des laboratoires local et central.

Introduction

Lors de la fabrication, que ce soit pour l'acide phosphorique ou tout autre produit, il est d'une grande importance de fournir un service maximal à un prix moindre. Il convient donc de prévoir un contrôle de la qualité de façon à protéger l'utilisateur contre un sous-dosage qui aboutirait à une perte globale, ou un surdosage qui nuirait au coût de fabrication du producteur.

Les analyses faites en laboratoire sur les matières premières ne sont donc pas un simple contrôle. C'est un poste de garde qui est placé afin de détecter le plus rapidement possible les anomalies, car une bonne matière première est la première garantie d'un bon produit fini. C'est un contrôle qui maintient la confiance « Fournisseur – Client », et qui participe à la bonne réputation de l'entreprise sur toutes les échelles.

Ce chapitre traite de plusieurs points qui nous ont paru importants. D'abord l'étude bibliographique, en première partie, traitant des méthodes d'échantillonnage à la validation des résultats en passant par les analyses en elles-mêmes, sur chaque matière première précédemment citée. Ensuite, l'étude critique, en deuxième partie, qui nous montrera comment sont appliquées ces méthodes au sein de l'Office Chérifien des Phosphates. Et enfin, une troisième et dernière partie, qui sera une petite comparaison entre ce qui est fait, et ce qui doit être fait. Nous y verrons les points forts ainsi que les points faibles de l'entreprise concernant les méthodes d'analyses en laboratoire, et quelques solutions pouvant y apporter des améliorations concrètes.

PARTIE I : L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ECHANTILLONNAGE

I. .1 Qu'est-ce que « L'échantillonnage » ?

Selon l'ISO 5667, l'échantillonnage est une action qui consiste à prélever une partie considérée comme représentative d'une matière en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

Il ne peut y avoir d'analyse sans échantillons soigneusement collectés au préalable. C'est pour cela que des techniciens s'occupent régulièrement de prendre les échantillons dont les laboratoires ont besoin. Et puisque ce travail concerne surtout les matières premières de fabrication de l'acide phosphorique, nous parlerons donc d'analyses concernant le phosphate brut, l'acide sulfurique, et l'eau.

Parmi les facteurs prépondérants qui affectent tout mode d'échantillonnage, nous pouvons en citer :

- 1 – Masse et caractéristiques du lot (nature de la matière, granulation, teneurs en composants...).
- 2 – Lot stagnant ou en mouvement
- 3 – Caractéristiques à déterminer.
- 4 – Moyens et facilités d'échantillonnage.

L'objectif de l'échantillonnage au sens strict est une réduction non destructive de la masse. Cette réduction ne peut résulter que de la sélection d'un sous-ensemble d'éléments consécutifs destinés à représenter l'ensemble formé par le lot.

La préoccupation fondamentale du principe d'échantillonnage est basée sur le principe d'élimination d'erreurs systématiques.

Ainsi, l'importance d'un bon échantillonnage réside dans le fait qu'il nous donne une idée assez exacte sur :

- 1 – La constance de la fabrication.
- 2 – L'adéquation aux paramètres et résultats escomptés.
- 3 – L'estimation du pourcentage de défaut.

I. 2. Méthodes et types d'échantillonnage

Il existe deux méthodes d'échantillonnage : les méthodes probabilistes et non-probabilistes.

✚ Méthode probabiliste (aléatoire)

Cette méthode donne la possibilité à tous les éléments constitutifs du lot d'avoir une probabilité non-nulle d'être sélectionnés.

✚ Méthode non-probabiliste

Elle résulte d'un choix déterministe des éléments retenus, ou quand elle donne aux éléments constitutifs d'un certain sous-ensemble du lot une probabilité nulle d'être sélectionnés.

A- La méthode probabiliste

Il existe trois modes principaux pour la méthode probabiliste.

Echantillonnage aléatoire simple

L'échantillonnage aléatoire simple requiert de définir un périmètre et de déterminer au hasard des points de prélèvement à l'intérieur de cette zone. Chaque point doit avoir une chance

égale d'être sélectionné, et le choix d'un point ne doit pas affecter le choix d'un autre. Elle est utilisée pour éliminer toute possibilité d'intervention humaine.

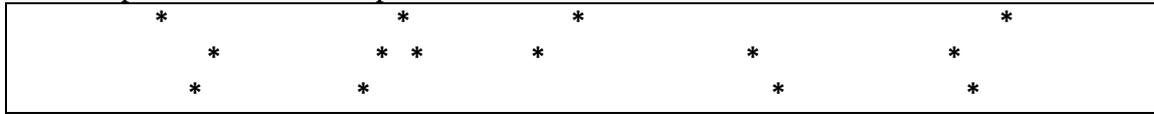


Figure 8 : Modèle de l'échantillonnage aléatoire simple

Echantillonnage aléatoire systématique

L'échantillonnage aléatoire systématique consiste à choisir au hasard le premier point de prélèvement et, dans un univers unidimensionnel, à y ajouter ou à y soustraire une unité de longueur choisie à l'avance (intervalle d'échantillonnage). Dans un cadre bi ou tridimensionnel, une grille ou un cube de grandeur fixe viendra diviser la surface ou le volume en parties égales

Deux modes de prélèvements sont possibles :

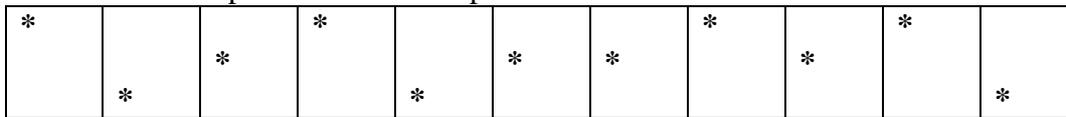


Figure 9 : Modèle aléatoire systématique avec position aléatoire dans chaque maille

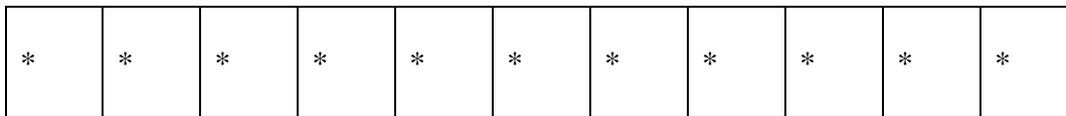


Figure 10 : Modèle aléatoire systématique avec position systématique dans chaque maille

Echantillonnage aléatoire stratifié

Lorsqu'un milieu présente des zones de composition homogène, il est possible de le diviser en autant de secteurs qu'il y a de zones semblables. Chaque secteur ainsi délimité est ensuite échantillonné par la technique aléatoire ou systématique. Les résultats de chaque strate permettront d'établir un mode adéquat de gestion pour chacune. Les résultats de toutes les strates peuvent aussi être regroupés pour établir la composition moyenne de l'ensemble.

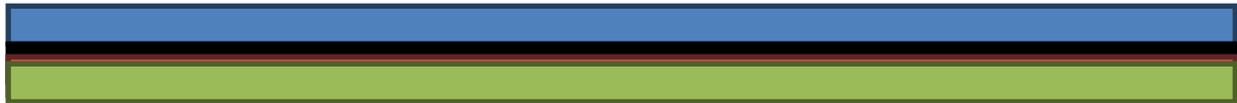


Figure 11 : Modèle aléatoire stratifié

B- La méthode non-probabiliste

Il existe trois modes principaux pour la méthode non-probabiliste.

Echantillonnage représentatif

Suivant une définition restreinte, l'échantillonnage représentatif peut être réalisé lorsqu'une substance est distribuée de façon homogène dans un milieu ou un espace donné. Le prélèvement en un seul point permet alors l'obtention d'un résultat représentatif.

Ce type de prélèvement est beaucoup utilisé. Les coûts analytiques sont réduits au minimum et le résultat représente a priori la moyenne contenue dans la masse, ce qui constitue par expérience des renseignements probants et suffisants.

Echantillonnage ciblé

L'échantillonnage ciblé diffère du représentatif dans le sens qu'un effort est mis pour retenir la partie qui semble la plus convaincante au préleveur. Il est très difficile d'associer la notion de représentativité à ce type de prélèvement. On pourrait dire que cet échantillon n'est représentatif que de lui-même.

Le but principal de l'échantillonnage ciblé est donc de démontrer la présence de matières et d'en déterminer les concentrations les plus élevées.

Echantillonnage selon le jugement

Très souvent, après avoir examiné le produit à échantillonner, le préleveur est en mesure d'identifier par la couleur, la texture ou d'autres caractéristiques de la substance un échantillon qui lui semble typique de la moyenne du milieu. Ce type de prélèvement est donc réalisé selon l'opinion du spécialiste et peut être représentatif ou non de l'ensemble.

Tout comme le représentatif, l'approche selon le jugement vise l'obtention de la valeur moyenne, mais en se basant sur des notions subjectives, contrairement au premier qui s'appuie sur des considérations techniques.

I. 3. Prise d'échantillon

A- Consignes de sécurité

L'échantillonneur doit avant tout être rigoureusement formé au travail qu'il s'apprête à faire, et ne doit en aucun cas travailler sans son uniforme et son casque de sécurité, sans oublier ses lunettes, ses gants et son masque filtrant, selon le besoin.

Pour l'acide sulfurique, une combinaison antiacide est obligatoire, car étant un produit très dangereux, il est primordial de prendre toutes les mesures de sécurité nécessaires. Il doit vérifier si son matériel d'échantillonnage n'est pas défectueux (flacon perforé, outils métalliques oxydés et coupants, verrerie cassée...) car cela augmenterait le risque de blessure. Des douches de sécurité et des lavabos de rinçage doivent se trouver à proximité du lieu d'échantillonnage, et des informations expliquant au personnel comment se comporter avec une victime en cas d'accident dû à l'acide doivent être placardés sur les murs, et distribués en brochure. Des formations régulières sont aussi à prévoir.

Pour ce qui est du phosphate brut, l'échantillonneur doit porter en plus de l'uniforme et du casque qui sont obligatoires en toute situation, un masque filtrant pour éviter d'inhaler les particules de phosphate, des lunettes protectrices contre un possible contact avec les yeux, et des gants pour éviter l'irritation de la peau. Cependant, le danger est moins grand qu'en manipulant l'acide sulfurique.

Quant à l'eau, il n'est pas obligatoire de porter de masque filtrant. Les lunettes et les gants sont cependant recommandés, surtout lors de la manipulation de l'eau de mer.

B- Méthodologie

L'acide sulfurique

Avant de prendre un échantillon d'acide, il est nécessaire de purger le robinet d'échantillonnage en le laissant ouvert pendant environ 2 minutes. Cela permet d'évacuer l'acide stagné dans le robinet d'échantillonnage et d'éliminer les possibles résidus qui s'y trouvent. Il est nécessaire d'avoir un robinet relié au bac, car le bac d'acide sulfurique doit être fermé. L'échantillon est pris dans un flacon en plastique préalablement rincé et nettoyé. Le bout du robinet doit être à l'intérieur du flacon, et son débit doit être réglé de façon à éviter les éclaboussures.

Le phosphate brut

Le phosphate brut est un solide à granulométrie fine, et donc, son échantillonnage doit se faire à l'aide d'un tube dans le baril ou le tas.

L'eau

Même technique à utiliser concernant l'eau brute qui est utilisé pour la fabrication de la pulpe d'acide phosphorique. Purge du robinet pendant 2 minutes, puis prise de l'échantillon dans un flacon en plastique.

Conclusion

Le meilleur modèle d'échantillonnage pouvant être appliqué aux matières premières qui nous intéressent est le modèle représentatif. Les matières sont homogènes, stockées dans des lieux confinés, et le cout analytique est faible par rapport aux autres modèles. L'homogénéité du mélange sera mise en relief en prenant plusieurs échantillons représentatifs.

L'échantillonneur doit effectuer des analyses primaires simples comme la densité du produit par exemple, afin de s'assurer que le produit de transfert qui vient des ateliers est conforme, et que le produit de marche qui va vers l'usine l'est aussi. Ainsi, il n'est pas responsable en cas de problèmes liés aux matières premières, et peut prévenir plus vite les ateliers concernés, la salle de contrôle de l'usine, et les laboratoires.

Du personnel qualifié doit s'occuper uniquement du transport des échantillons des conditions adéquates pour plus de rapidité et d'efficacité. Car les caractéristiques de la plupart des matières changent selon le temps et l'environnement.

II. LES METHODES D'ANALYSE

II. 1. Consignes de sécurité

Le laboratoire doit garantir la sécurité des laborantins. Pour cela, le laboratoire doit toujours être propre et bien nettoyé du sol au plafond, pour éviter tout risque de glissade ou autres accidents du genre. Les dispositifs doivent être soigneusement rangés, et les réactifs chimiques dangereux mis sous hotte pour éviter tout risque de contact accidentel.

La verrerie cassée doit être jetée et remplacée, et les outils métalliques désinfectés. Chaque appareil doit être posé à la place qui lui convient, avec son mode d'emploi pour éviter les mauvaises manipulations.

Le laborantin doit toujours être vêtu d'une blouse de laboratoires et de gants en plastique. Des lunettes protectrices doivent être portées pour protéger les yeux dans le cas de l'analyse de l'acide sulfurique par exemple.

Des douches de sécurité et des lavabos de rinçage des yeux doivent être installés à proximité des paillasses. Rien ne doit encombrer ces paillasses, ce qui veut dire que des poubelles sont à prévoir, et que les échantillons analysés doivent être jetés.

II. 2. Méthodologie

Les analyses doivent se faire chaque jour régulièrement en respectant un horaire donné, ou sur demande du chef de laboratoire. Les résultats doivent être enregistrés et une carte de contrôle doit être établie concernant chaque analyse.

L'analyste doit établir un rapport en fin de journée en mentionnant si tout est normal, s'il a détecté des anomalies, ou si, au contraire, il a découvert une possible amélioration de l'analyse ou du produit.

A- Etalonnage

L'étalonnage doit se faire par l'analyste lui-même ou par un technicien spécialisé en étalonnage d'appareils de laboratoire. Il doit être fait régulièrement selon le type d'appareil pour garantir un fonctionnement optimal.

B- Inventaire des analyses à effectuer

✚ L'acide sulfurique

Deux analyses sont à effectuer pour l'acide sulfurique. La détermination de la densité et de la concentration.

✚ Le phosphate brut

Cinq analyses sont à effectuer sur le phosphate brut. La granulométrie, le pourcentage en P_2O_5 , en CO_2 , en CaO , et la présence d'éléments traces.

✚ L'eau

Concernant l'eau, les analyses à faire sont très nombreuses selon les documents délivrés aux laborantins du laboratoire central: pH, mesure de la turbidité, dosage du chlore libre et total, alcalinité, conductivité électrique, Teneur en sels dissous, Dosage des ions sulfates... Car le laboratoire analyse plusieurs sortes d'eaux (Eau brute, eau de mer, eau de table, eau de lavage, vapeur condensée...), et chacune est destinée à remplir un rôle précis.

III. ENREGISTREMENTS DES RESULTATS :

Les résultats trouvés doivent être comparés minutieusement aux normes et aux intervalles préférables ou imposés.

Les résultats de chaque analyse doivent être enregistrés sur papier d'abord, puis sur ordinateur par l'analyste lui-même. Des cartes de contrôles doivent être élaborées régulièrement afin de vérifier la cohérence des résultats, et de déceler aux plus vite les anomalies.

En fin de journée, chaque analyste doit établir un rapport détaillé et signé de sa main.

Les résultats doivent être archivés et classés selon le type et la date d'analyse.

IV. ORGANISATION :

Le laboratoire doit être bien organisé, et pour cela, il faut appliquer des méthodes d'organisation telle que la méthode des 5S. Aucun appareil défectueux ne doit rester dans la salle. Les appareils doivent être bien rangés, et la verrerie sur égouttoirs afin d'éviter l'encombrement.

Le ménage doit se faire matin et soir, et les paillasses doivent être propres.

Un contrôle régulier doit être effectué par les responsables et des notations doivent être faites concernant chaque partie de l'analyse, garantissant ainsi l'amélioration de la méthode, l'organisation des opérations, et donc, l'efficacité du laboratoire.

Partie II: L'étude critique

Introduction

Au sein de l'OCP, les analyses en laboratoire représentent la base du contrôle de qualité. C'est pour cela qu'il y a des techniciens et des analystes qui s'occupent exclusivement des différentes tâches, allant de l'échantillonnage à l'interprétation des résultats d'analyses. Il peut y avoir des différences par rapport aux méthodes d'analyses prises comme modèle, et parfois même, des erreurs. Mais cela se corrige avec le temps, l'expérience, le matériel haut de

gamme que l'OCP acquiert petit à petit, ainsi que les efforts incessants de tout le personnel de l'entreprise.

I. ECHANTILLONNAGE

L'acide sulfurique

L'acide sulfurique est stocké dans un bac fermé. Un robinet d'échantillonnage y est relié. Lors de la prise d'échantillon, l'échantillonneur est habillé d'une combinaison antiacide. Il ouvre le robinet pour une purge qui peut durer de 10 à 30 minutes, puis récupère un échantillon d'acide dans un bidon en plastique bien nettoyé au préalable qu'il ferme avec précaution, et nettoie de l'extérieur.

L'échantillonneur marque sur le bidon au feutre noir la nature de l'échantillon, et fait des analyses primaires lui-même sur la densité de l'acide, avant de le porter au laboratoire. Pour cela, il verse l'échantillon dans une éprouvette en plastique de 250ml, et met un densimètre dedans. Après stabilisation, il note la densité de l'acide. Ainsi, il s'assure que l'échantillon qu'il mène au laboratoire est conforme. En cas d'anomalie, l'analyste sait que le problème est survenu au laboratoire, et non entre les mains de l'échantillonneur.

Un échantillon se prend toutes les 2 heures environ. Un flacon est rempli depuis le bidon d'échantillon et est envoyé au laboratoire local. Toutes les 24 heures, les échantillons d'une même journée, provenant d'une même source sont réunis en un seul et même échantillon, qu'on appelle « Echantillon représentatif de la journée », et qui est destinée au laboratoire central.

Le phosphate brut

Pour le phosphate brut, l'échantillonneur récolte l'échantillon dans le phosphate qu'amène le convoyeur après broyage. Il en remplit un seau en plastique qu'il amène directement aux laboratoires. De ce seau, l'analyste prend des sous-échantillons qu'il met dans des boîtes de pétri.

L'eau

Pour l'eau brute, la méthode d'échantillonnage est la même que pour l'acide sulfurique. L'échantillonneur n'est cependant vêtu que d'une blouse et d'un casque protecteur. Le robinet d'échantillonnage est purgé pendant près de 30 minutes est l'échantillon est pris dans un bidon en plastique qui est directement amené au laboratoire.

Conclusion

Les échantillonneurs au sein de l'OCP ont tous reçu des formations concernant les techniques d'échantillonnage. Grâce à cela, ils fournissent plus ou moins des échantillons de qualité.

Le temps de purge pour l'acide sulfurique et l'eau est considérable par rapport aux 2 minutes que cela devrait prendre, et cela causerait une perte de matière première si l'OCP n'avait pas prévu pour cela un système de recyclage. Ainsi, toutes les matières qui s'écoulent des bacs vont dans un système d'égouts qui conduit vers un bac appelé « Bac effluent ». Les matières qui y sont stockées sont réacheminées vers la cuve d'attaque pour aider dans le procédé de fabrication.

L'échantillonneur effectue aussi des analyses primaires sur les produits dont il est responsable.

II. LES METHODES D'ANALYSE

Au sein du laboratoire central

Certaines analyses au sein du laboratoire central se font très régulièrement, certaines se font occasionnellement, et d'autres pas du tout. Cela dépend de la durée ou de la difficulté de l'analyse. Si l'analyse prend beaucoup de temps ou demande beaucoup d'efforts, elle peut se faire un jour sur deux, ou même une fois par semaine.

Les résultats de chaque analyse sont enregistrés sur ordinateur, et des cartes de contrôle mensuelles sont dressées. En cas de problème, tous les services en relation avec le produit concerné sont contactés pour trouver la source de l'anomalie, et d'y remédier avant l'arrêt de l'usine.

II. .1 Consignes de sécurité

Dans le laboratoire central, la notion de sécurité est assez prise au sérieux. Les sols sont régulièrement nettoyés pour éviter tout risque de glissade ou autres incidents du genre. La verrerie est bien rangée, et des poubelles spécialement prévues pour la verrerie cassée sont disponibles.

Des douches de sécurité et des lavabos de rinçage des yeux sont installés à proximité des paillasses. Les appareils sont bien rangés, mais certains d'entre eux sont défectueux, où présentent des difficultés qui peuvent engendrer des problèmes, comme blesser l'analyste ou encore fausser les résultats. Ces engins n'ont toujours pas été remplacés.

Les analystes portent tous des blouses blanches, mais négligent parfois le port des gants. Pourtant, sur le mur sont placardées des étiquettes rappelant le port obligatoire des accessoires de sécurité.

Les échantillons analysés sont vite collectés dans un bac, ce qui permet à l'analyste de travailler plus à l'aise.

II. 2. Appareillage

- Verrerie disposée sur égouttoir	- Broyeur
- Thermo balance	- Spectrophotomètre infra-rouge
- Centrifugeuse	- Spectrophotomètre UV
- Densimètre	- SKALAR
- Thermomètre	- Calcimètre de Bernard
- Tamis	- Tamiseur automatique
- pH-mètre	- Agitateur magnétique
- Balance normale	- Agitateur automatique
- Balance analytique	- Densimètre automatique
- Burette automatique	- Etuve
- Pipette	- Four
- Zipette	- ICP
- Poire à pipeter	- Dessiccateur infra-rouge

II. 3. Etalonnage

L'étalonnage se fait par l'analyste lui-même mensuellement ou annuellement selon l'appareil. Sur chaque appareil est collée une étiquette où est mentionnée la prochaine date d'étalonnage.

II. 4. Analyses effectuées

- Détermination de la densité de l'acide sulfurique.
- Détermination de la concentration de l'acide sulfurique.
- La granulométrie du phosphate brut.
- Pourcentage en P_2O_5 dans le phosphate brut.
- Pourcentage en CO_2 dans le phosphate brut.
- Pourcentage en CaO dans le phosphate brut.
- Détermination des éléments traces dans le phosphate brut.

L'acide sulfurique

- Détermination de la densité

La densité de l'acide sulfurique est déterminée par un densimètre automatique.

- Détermination de la concentration

La concentration est déterminée par simple calcul.

Le phosphate brut

- La granulométrie

La granulométrie est déterminée à l'aide d'un tamiseur électronique.

- Pourcentage en P_2O_5

Pour cette analyse, le laboratoire utilise un appareil nommé « Le SKALAR » du nom de la société qui l'a conçu.

- Pourcentage en CO_2

Le pourcentage en CO_2 est déterminé à l'aide d'un calcimètre de Bernard.

- Pourcentage en CaO

Un mélangeur automatique s'occupe de définir le pourcentage en chaux dans le phosphate brut, grâce à un système de dosage en retour.

- Détermination des éléments traces

Ces éléments sont déterminés par un appareil très coûteux qui s'appelle « L'ICP-9000 » qui utilise le principe de la spectroscopie optique.

L'eau

Aucune analyse n'a été effectuée sur l'eau lors de mon séjour au laboratoire central.

III. ENREGISTREMENT DES RESULTATS

Les résultats sont comparés aux normes et aux intervalles préférables ou imposées pour vérifier que le produit est de qualité. Ils sont notés sur papier, puis saisis sur ordinateur qui s'occupe d'effectuer des cartes de contrôles mensuelles concernant chaque analyse.

Les analystes ne font pas de rapports, et les résultats sont archivés et classés selon le type ou la date de l'analyse.

IV. ORGANISATION

Le laboratoire central est assez bien organisé. Les produits chimiques dangereux sont mis sous hottes, et les produits non-dangereux sont rangés dans deux armoires. Sur chacune de ces armoires figure l'inventaire des réactifs qu'elle contient.

Le laboratoire est régulièrement nettoyé matin et soir. La verrerie d'analyses est disponible en grande quantité, et des poubelles pour la verrerie cassée sont prévues près de chaque paillasse.

Les appareils sont bien rangés. Certains sont défectueux et n'ont pas encore été remplacés. Les échantillons utilisés sont évacués, ce qui permet à l'analyse de travailler plus à l'aise.

Des responsables de laboratoire s'occupent d'établir des diagrammes d'Ishikawa, et appliquent la méthode des 5S afin d'améliorer le laboratoire, ce qui participe grandement à son organisation et à sa propreté.

PARTIE III : Les points positifs, les écarts et les solutions

I. LES POINTS POSITIFS

I. 1. Echantillonnage

Le premier point positif qu'on peut relever lors de cette étape est que les échantillonneurs sont formés à la tâche qu'ils effectuent. L'entreprise veille à organiser des formations réalisées par des professionnels, où sont expliquées les différentes méthodes d'échantillonnage, les manières de procéder, et même comment effectuer les analyses primaires. Ainsi, chaque échantillonneur a pleinement conscience de l'importance de son travail.

L'échantillonnage se fait régulièrement (toutes les 2H), et est presque conforme aux exigences que nous montre la partie bibliographique de travail, les mêmes que l'entreprise essaie d'atteindre.

Quant à la sécurité, les échantillonneurs se munissent de leurs tenues et de leurs accessoires de sécurité, ce qui permet grandement d'éviter tout risque d'accident.

I. 2. Au laboratoire central

Au laboratoire central, le nettoyage se fait régulièrement. Les appareils sont bien rangés et étalonnés régulièrement. Sur chacun d'eux figure la prochaine date d'étalonnage. Les réactifs dangereux sont rangés sous hottes, et les autres produits ne présentant pas de danger sont mis dans des armoires. Sur chaque armoire figure la liste des produits qu'elle contient.

Les résultats des analyses sont précis, et cela est dû à deux choses. D'une part, le personnel travaillant au laboratoire est formé aux tâches qu'il doit faire. D'autre part, l'OCP essaie au maximum de fournir au laboratoire central du matériel haut de gamme, coûteux certes, mais précis et rapide.

Chaque analyse est effectuée par un seul et même analyste. Chaque analyse est donc « maîtrisée ».

Enfin, les résultats sont enregistrés sur papier et sur ordinateur, et des cartes de contrôle sont établies, ce qui permet de vérifier la fiabilité des résultats, et donne une idée sur la fiabilité du laboratoire en général.

II. LES ECARTS

II. 1. Echantillonnage

Le plus gros point noir que j'ai pu relever concernant la prise d'échantillon est l'inadéquation du matériel d'échantillonnage. Les échantillons sont pris dans des bidons en plastique, et les robinets d'échantillonnage sont à très fort débit, ce qui augmente le risque d'éclaboussure. Ceci peut devenir dangereux avec l'acide sulfurique à 98.5%. Donc, la sécurité est à renforcer.

II. 2. Au laboratoire central

J'ai pu remarquer au laboratoire central que les personnes travaillant au laboratoire n'avaient pas nécessairement fait d'études en chimie. Ainsi, Electriciens et mécaniciens se sont retrouvés à travailler en laboratoire d'analyses chimiques. Ils ont reçu des formations concernant les analyses en elles-mêmes, et font leur travail grâce à l'expérience qu'ils acquièrent au fil du temps. C'est une faute qui revient avant tout au bureau de recrutement.

Des appareils défectueux n'ont toujours pas été remplacés, et des produits périmés depuis longtemps n'ont pas été jetés. Pas de modes opératoires, de modes d'emploi ou de fiches de

sécurité près des appareils et des réactifs, et certaines analyses se font rarement, ou pas du tout.

Le laboratoire central a trop de tâches à effectuer en un minimum de temps, ce qui participe grandement à cette désorganisation. Enfin, les consignes de sécurité ne sont pas toujours respectées. La plupart des analystes se suffisent du port de la blouse blanche, peu importe le degré de danger que présente l'analyse.

III. LES SOLUTIONS PROPOSEES

Lors de l'échantillonnage	Au laboratoire central
<ul style="list-style-type: none">- Acheter du matériel d'échantillonnage adéquat (pompe, louche, flacons...)- Prévoir du personnel qualifié et motorisé pour le transport des échantillons- Installer des robinets d'échantillonnage réglables en débit- Ajouter des hélices à différents niveaux de hauteur sur les agitateurs de bacs pour une meilleure homogénéité.- Multiplier les formations	<ul style="list-style-type: none">- Définir la fonction d'une personne selon son domaine d'étude (n'accepter que les chimistes en laboratoire)- Remplacer matériel défectueux- Fournir les modes d'emploi, les modes opératoires, et les fiches de sécurité- Mettre en place un système de notation des laborantins- Effectuer des réunions et des bilans trimestriels pour l'amélioration du laboratoire et de ses analyses- Rapport quotidien de chaque analyste

Conclusion

Si la qualité du produit n'est pas vérifiée et confirmée, le produit ne peut être vendu. Cela, l'Office Chérifien des Phosphates l'a compris depuis longtemps.

Au terme de cette étude, il est clair que l'entreprise cherche activement à répondre aux normes internationales en ce qui concerne les méthodes d'analyses.

Nous remarquons, en effet, que la plupart des consignes et des méthodes sont respectées, et l'OCP investit de plus en plus dans du matériel de laboratoire très avancé.

Nous remarquons aussi qu'elle cherche à sensibiliser son personnel afin que chacun prenne conscience de l'importance de la tâche qui lui est confiée.

Mais le facteur humain a aussi son impact, et s'il participe au développement continu de l'entreprise, il commet néanmoins des erreurs qui, au fil du temps, peuvent être les causes de dysfonctionnements et de pertes.

L'idéal serait de recruter plus de personnel afin de répondre aux besoins du laboratoire. Ainsi, toutes les analyses seraient faites en temps et en heure. Il faudrait aussi attribuer à chacun une fonction relative à son domaine d'étude. Un technicien en mécanique peut en effet effectuer une analyse si on lui donne son mode opératoire détaillé. Un chimiste, lui, en comprend le mécanisme, l'effectue, sait prendre l'initiative en cas de problème, et peut proposer un moyen d'améliorer son travail, et donc, d'améliorer l'entreprise.

Construire d'autres laboratoires serait aussi très bénéfique pour l'OCP, et cette dernière commence déjà à investir dans la rénovation des anciens laboratoires, et la construction de nouveaux.

Malgré ces petits points noirs relevés, l'entreprise est bel et bien sur le chemin qui la mènera vers une qualité optimale de ses produits. Qualité qu'elle atteindra sans doute grâce à son immense expérience, à l'engagement de son personnel, et à sa volonté de réussir.

Conclusion générale

Ce petit travail est le fruit de six semaines d'observation et de contact au sein du milieu professionnel. Ce stage effectué à l'Office Chérifien des Phosphates a été pour moi une expérience immense. J'ai appris à m'intégrer comme un vrai professionnel travaillant pour l'entreprise, et j'en ai aussi profité pour mettre à l'épreuve les connaissances théoriques que j'avais jusqu'à présent accumulées à la faculté des sciences et techniques de Fès.

Grâce à cela, j'ai pu observer et mener une petite étude concernant les méthodes d'analyses des matières premières pour l'acide phosphorique. Celle-ci m'a permis de comprendre comment l'OCP procède pour assurer la qualité de ses produits, pour maintenir sa réputation et la confiance que les marchés internationaux lui témoignent.

Le premier exportateur mondial du phosphate et de ses dérivés m'a offert bien plus qu'un simple stage. C'était un petit aperçu de l'avenir, et une belle vision sur ce que le domaine de la chimie pouvait offrir à celui de l'industrie.

BIBLIOGRAPHIE

- « Analyses physico-chimiques » : Manuel de formation de l'Office Chérifien des Phosphates.
- Norme ISO 5667 : Décembre 1993

WEBGRAPHIE

- <http://ocp.ma>
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_phosphorique

LISTE DES ABREVIATIONS

OCP :	Office Chérifien des Phosphates
P₂O₅ :	Pentoxyde de phosphore
H₂SO₄ :	Acide sulfurique
H₃PO₄ :	Acide phosphorique
ICP :	Inductive coupled plasma
NCL :	Non clair
CL :	Clair
ISO :	International Organization for Standardization