

**Master Sciences et Techniques CAC Agiq**  
**Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle de la qualité**

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

**Etude critique de l'acide phosphorique et la contribution à son amélioration**

**Présenté par:**

**OUTMOULAIT Wafa**

**Encadré par:**

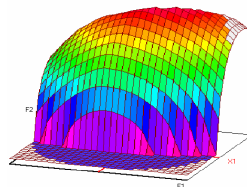
- Mr BOUCHAOUIR Mostafa (Groupe OCP SAFI)
- Pr Mr BALI Hamza (FST Fès)

**Soutenu Le 17Juin 2014 devant le jury composé de:**

- Pr Mr BALI Hamza ;
- Pr Mme HAUDI Amal ;
- Pr KANDRI RODI Youssef ;

**Stage effectué à office chérifien des phosphates de Safi**

## Stage effectué à office chérifien des phosphates de Safi



### Master ST CAC Agiq

### Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

OUTMOULAIT Wafa

Année Universitaire : 2013/2014

Etude critique de l'acide phosphorique et la contribution à son amélioration

#### Résumé

Plusieurs réclamations relatives à la non-conformité ont été exprimées vis-à-vis des clients sur la non conformité de l'acide phosphorique aux exigences contractualisées qui concernent particulièrement le titre en  $P_2O_5$  et le taux de sulfates libres.

Notre objectif principal à travers ce projet de fin d'études sera d'amener l'atelier Maroc phosphore II à être capable de produire un acide phosphorique satisfaisant les besoins explicitent des clients.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord procédé à étudier l'influence du taux de sulfate libre sur le titre en  $P_2O_5$ , en suite de déceler les causes racines de ces non-conformités. Nous avons également proposé et étudié les actions nécessaires simples et efficaces pour ces causes.

**Mots clés:** l'acide phosphorique, titre en  $P_2O_5$ , taux de sulfate libre, Non-conformité.

*Dédicaces*

*Tout d'abord, Je tiens à dédier agréablement le fruit de ce travail à mes très chers parents pour leur patience et la bonne éducation qu'ils m'ont inculquée, et qui n'ont guère cessé de me soutenir et de m'apporter toute l'assurance et l'épaulement nécessaires, que Dieu les protège.*

*Je dédie aussi mon travail aux membres de ma famille, à mes ami(e)s et à ceux qui se dévouent sans cesse pour mon éclaircir la voie et dont leurs efforts méritent largement notre profond respect.*



## *Remerciement*

---

*Au terme de ce travail, je tiens à exprimer nos vifs remerciements à Monsieur Pr H.BALI Professeur à La faculté des sciences et techniques de Fès, qui a dirigé ce travail et a soigneusement veillé à son élaboration.*

*J' exprime tout particulièrement ma gratitude à notre parrain industriel, Monsieur M. BOUCHAOUIR, Directeur du port et coordination au sein du site de Safi (OCP), pour son aide, ses précieux conseils et son soutien permanent durant ce travail.*

*Je tiens à remercier également les membres du jury (Pr Mme HAOUDI Amal, Pr Mr KANDRI RODI Youssef) d'avoir bien voulu juger mon travail.*

*Mes remerciements vont également aux enseignants du département Chimie Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle de la qualité, pour leurs efforts et soucis de nous assurer une solide formation.*

*Je tiens à remercier également les membres du jury d'avoir bien voulu juger notre travail.*

*Je tiens à remercier tout le personnel de l'OCP pour leur sincère collaboration et leur sympathie.*

*Enfin, je tiens à exprimer mes profonds remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de ce projet.*

## Liste des figures

---

Figure n°1 : Diagramme de phase des sulfates de calcium dans l'acide phosphorique.....	10
Figure n°2 : schéma de la chaîne de la production de l'acide phosphorique.....	12
Figure n°3 : Évolution du titre en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> du mois de Janvier en fonction du taux de sulfate libre.....	23
Figure n°4 : Évolution du titre en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> du mois de Février en fonction du taux de sulfate libre.....	24
Figure n°5 : Evolution des pertes en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> inattaqué en fonction du taux du sulfate libre, de la granulométrie et de la température.....	26
Figure n°6 : Evolution des pertes en syncristallisé.....	27

Figure n°7 : Distribution des pertes chimiques .....	30
Figure n°8: Diagramme d'Ishikawa des causes probables de l'augmentation des sulfates libres dans l'acide produit.....	33
Figure n°9: Schéma illustratif du système étudié.....	42

## Liste des tableaux

---

Tableau n°1 :Plan du projet .....	19
Tableau n°2:Bibliographie des outils utilisés.....	20
Tableau n°3 : Documents internes OCP .....	21
Tableau n°4 :QOQCP .....	21
Tableau n°5: Situation de l'ACP et du taux de sulfate libre pour le mois de Janvier 2014.....	23
Tableau n°6: Situation de l'ACP et du taux de sulfate libre pour le mois de Février 2014.....	24
Tableau n°7:Historiques des pertes chimique enregistrer a l'atelier phosphorique MP2 de l'année 2013/2014.....	29
Tableau n°8 :Bilan de matière de l'atelier phosphorique MP2 de l'année 2013/2014.....	31
Tableau n°9 :Calcul du coût total des pertes chimiques de l'atelier phosphorique MP2.....	32
Tableau n°10: Domaines d'étude des facteurs.....	43



## Liste des abréviations

---

<b>OCP</b>	:	Office chérifien des phosphates
<b>MC</b>	:	Maroc chimie
<b>MP I</b>	:	Maroc Phosphore I
<b>MP II</b>	:	Maroc Phosphore II
<b>ACP</b>	:	Acide Phosphorique
<b>DC</b>	:	Direction Commerciale
<b>S.A</b>	:	Société Anonyme
<b>TSP</b>	:	Triple Super Phosphate
<b>IDS</b>	:	Complexe industriel de Safi
<b>IDS/C</b>	:	Direction Maroc Chimie
<b>IDS/P/C</b>	:	Service Programmation
<b>IDS/P/T/T:</b>		Service Transport
<b>IDS/D</b>	:	Direction Maroc Phosphore II
<b>IDS/DP</b>	:	Division Production en Maroc Phosphore II
<b>IDS/M</b>	:	Direction Maroc Phosphore I

## *Références bibliographiques*

---



- [1]. **E.A. Abdel-Aal, M.M.H. Mahmoud a, H. El-Shall b, A.K. Ismail.**  
Increasing the filtration rate of phospho-gypsum using surfactant. août 2006,  
p. 3.
- [2]. **OCP.** Cahier de procédé, Rapport de projet Revamping de l'atelier PPII.  
Safi : Division engineering, 2005.
- [3]. **Mahrou.** Rapport d'additifs. Safi : OCP, 2005.
- [4]. **PEREIA, Fernando.** Production d'acide phosphorique par attaque  
chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances  
environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produit.  
Saint-Etienne : s.n., 2 juillet 2003. p. 52. Vol. thèse.
- [5]. **ORENGA, Michel.** Acide Phosphorique, Procédé par voie humide. 6-  
France, J4 (J6020-343)., 1985, p. 6.



## Sommaire

Introduction générale .....	2
I.1. Présentation de l'Office Chérifien des Phosphates.....	3
I.2. Présentation de la division IDS (complexe industriel de Safi) : .....	5
I.3. Présentation de la division Port et coordination (lieu de stage) : .....	6
II.1. Répertoire du profil chimique de tous les produits manipulés.....	8
II-2.Procédé de production de l'acide phosphorique.....	11
II-2.1 :Section de broyage .....	13
II-2.2 : Section de la réaction – Filtration : .....	13
II-2.3 : La Filtration : .....	16
II-2.4 : Unité de Concentration .....	16
II-2.5 : Clarification et stockage : .....	17
III.1.1 Contexte du travail .....	19
III.1.3: Collecte des donnés.....	21
III.2 : Formalisation du problème .....	21
III.3. Les pertes chimiques enregistrer au niveau de l'atelier phosphorique MP11.....	25
III.4.Conclusion .....	32
III.5.Recherche des causes probables de l'augmentation du taux de sulfate libre.....	33
III-6 : Étude des causes racines de l'augmentation du taux de sulfate libre.....	34
III.7.Conclusion .....	37
IV.2.Réparation des fuites d'air au niveau de l'unité de broyage .....	38
IV.3.Maintenance préventive des agitateurs périphériques.....	39
IV.4.Utilisation de l'anti-mousse .....	40
IV.5.Optimisation du temps de séjour et du rapport acide sulfurique/phosphate .....	40
IV.6.Problématique.....	41
IV.7.Hypothèses.....	42
IV.8.Détermination des domaines d'étude des facteurs.....	43
IV.9.Choix du plan d'expériences .....	43



## Introduction générale

Afin de s'imposer sur le marché international dans le contexte de la concurrence de plus en plus difficile, le groupe OCP comme toute autre entreprise envisage de garder sa place de leader dans le marché mondial, pour assurer cet objectif OCP a appelé à répondre aux demandes diversifiées de leurs clients en termes de qualité, prix et délai de la livraison. Le concept de la qualité est un paramètre incontournable qui justifie la satisfaction du client.

En effet l'OCP cherche à répondre à ces enjeux afin d'évoluer la qualité de son produit qui est : l'acide phosphorique.

C'est dans cette perspective que s'inscrit le projet de fin d'études, qui a pour but d'amener l'acide phosphorique produit à être conforme aux exigences contractualisées avec le clients en termes du titre de  $P_2O_5$  et du taux de sulfate libre .

Le présent rapport est divisé en 4 chapitres :

- Le premier chapitre : traitera des généralités sur le groupe OCP ainsi que la présentation du lieu de stage (la division Port et coordination).
- Dans le deuxième chapitre : nous évoquerons les répertoires du profil chimique de tous les produits manipulés, ainsi que les procédés de base de fabrication de l'acide phosphorique, puis nous nous intéresserons au procédé par voie humide.
- Dans le troisième chapitre : nous présenterons le contexte général du projet, incluant :
  - ✓ la méthodologie adoptée,
  - ✓ la problématique
  - ✓ les causes de ces non-conformités,

Ce qui conduit tout naturellement aux actions et contre-mesures appropriés évoquées dans le quatrième chapitre.

### I.1. Présentation de l'Office Chérifien des Phosphates

### 1.1.1. Historique :

Première entreprise du Royaume, le Groupe OCP opère sur les cinq continents. Son ouverture traditionnelle sur l'international le pousse à développer, en permanence, des capacités d'adaptation, de flexibilité et d'anticipation pour pouvoir répondre aux exigences de plus en plus fortes, des clients dans un marché fortement concurrentiel.

-**1920** fut l'année où le Groupe Chérifien des Phosphates a été créé. la première extraction du phosphate a été effectuée à Boujniba (zone de Khourigba) le premier mars 1921. Le 23 juillet de la même année, la première exportation du phosphate a eu lieu.

- En **1930**, un nouveau centre de production nommé « Luis Gentil » s'est ouvert, 28 ans plus tard le centre de formation professionnel a été créé à Khourigba.

- En **1960**, on assista au démarrage de Maroc Chimie à Safi pour la fabrication des dérivés du phosphate : acide phosphorique et engrais.

- En **1976**, de nouvelles unités de valorisation se fondèrent à Safi « Maroc Phosphore I », ensuite « Maroc Phosphore II ».

- En **1981**, grâce à l'augmentation de la demande du groupe l'O.C.P a renforcé sa capacité de production en fondant le complexe Jorf Lasfar qui comporte « Maroc Phosphore 3et 4 ».

D'un point de vue chronologique, voici les principales dates qui ont marqué le Groupe OCP ces dix dernières années:

- **2000** : Démarrage d'une unité de flottation du phosphate à Khourigba.
- **2002** : Prise de participation dans la société PPL (Inde).
- **2005** : Démarrage de l'usine de Lavage/Flottation à Youssoufia.
- **2006** : Projet nouvelle ligne DAP 850 000 t/an à Jorf Lasfar.
- **2007** : Démarrage de (Pakistan Maroc phosphore) à Jorf Lasfar.
- **2008** : Démarrage de l'usine projet OCP-Bunge à Jorf Lasfar.
- **2009** : Transformation du Groupe Office chérifien de Phosphates en une Société (SA)

### 1.1.2. Activités du groupe OCP :

L'Office Chérifien des Phosphates est un organisme ayant pour mission l'extraction, le traitement, la valorisation ainsi que l'exportation du phosphate et de ces dérivés aux pays demandeurs.

Etant donné ses activités industrielles et commerciales intenses et critiques à l'égard de l'économie du pays, le législateur l'a doté d'une organisation spécifique lui permettant d'agir avec une grande liberté indépendamment de l'état et ceci bien sûr dans des limites bien déterminées.

L'OCP est inscrit au registre du commerce et soumis sur le plan fiscal aux mêmes obligations que n'importe quelle entreprise privée (patente, droit de douane, taxes à l'exportation, impôts sur les salaires, impôts sur les bénéfices etc...).

Cependant, il a une gestion financière séparée de l'état, ainsi, chaque année, il établit le prix de revient, son compte d'exploitation, son bilan et participe au budget de l'état.

Principalement utilisé dans la fabrication des engrais, le phosphate provient des sites de Khouribga, Ben Guérir, Youssoufia et Boucraâ-Laâyoune.

Selon les cas, le minerai subit une ou plusieurs opérations de traitement (criblage, séchage, calcination, flottation, enrichissement à sec...).

Une fois traité, il est exporté tel quel ou bien livré aux industries chimiques du groupe, à Jorf Lasfar ou à Safi, pour être transformé en produits dérivés commercialisables : acide phosphorique de base, acide phosphorique purifié, engrais solides.

Premier exportateur mondial de phosphate sous toutes ses formes, le groupe OCP écoule 95% de sa production en dehors des frontières nationales. Opérateur international, il rayonne sur les cinq continents de la planète et réalise un chiffre d'affaires annuel de 1,3 milliard de dollars.

Moteur de l'économie nationale, le groupe OCP joue pleinement son rôle d'entreprise citoyenne. Cette volonté se traduit par la promotion de nombreuses initiatives, notamment en faveur du développement régional et de la création d'entreprises.

Dans un contexte de concurrence accrue, le groupe OCP poursuit la politique de déconsolidation de ses positions traditionnelles et développe de nouveaux débouchés. Avec une exigence sans cesse réaffirmée : améliorer la qualité de ses produits tout en maintenant un niveau élevé en matière de sécurité et de protection de l'environnement.

Quatre ports desservant les centres de production :

- Casablanca : pour le phosphate brut en provenance de Khouribga.
- Jorf-Lasfar : pour le phosphate en provenance de Khouribga et les produits dérivés fabriqués à Jorf Lasfar.
- Safi : pour le phosphate en provenance de Youssoufia et les produits dérivés fabriqués à Safi et Ben Guérir.
- Laâyoune : pour le phosphate en provenance de Boucraâ.

La multiplicité des ports d'embarquement apporte une souplesse et une sécurité d'approvisionnement pour les clients. Elle constitue un atout supplémentaire pour la satisfaction de leur besoin.

La direction de Production de site de Safi englobe aujourd'hui toutes les unités industrielles du groupe installées dans la ville, elle est structurée selon un organigramme

## **I.2. Présentation de la division IDS (complexe industriel de Safi) :**

L'IDS est un complexe industriel chimique appartenant à l'OCP, situé sur la côte Atlantique à 8 Km du sud de la ville de Safi, il valorise :

- Une partie des phosphates extraits de Youssoufia.
- Les phosphates provenant de Bengurir.

Destinés à la fabrication industrielle de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ , ainsi qu'à la fabrication des engrais (TSP).

Le choix porté sur Safi a été commandé par plusieurs raisons :

- La proximité du gisement de phosphate de Youssoufia dont le port de Safi exporte les minerais depuis 1931.
- L'eau de mer utilisée en grande quantité nécessaire pour le refroidissement des installations.
- L'eau brute du barrage de Sidi Abderrahmane situé à 10 Km du nord de la ville.

La direction de production assure la réalisation des objectifs de production du site dans les meilleures conditions. Elle veille également sur le maintien de l'outil de production et sur l'amélioration des performances techniques et économiques.

• **La direction Maroc chimie IDS/C** : La division Maroc Chimie a été créée en 1965 ; son objectif est la production de l'acide Sulfurique( $H_2SO_4$ ), Phosphorique( $H_3PO_4$ ), et les engrais (TSP : Triple Super Phosphate).

Elle se compose des :

- Ateliers sulfuriques dont l'activité principale est la production de l'acide Sulfurique( $H_2SO_4$ ) ainsi que la production de la vapeur.
- Ateliers phosphoriques qui produisent l'acide phosphorique ( $P_2O_5$ ) à partir du Phosphate et l'acide sulfurique.
- Un atelier d'énergie et fluide destiné à la production de l'énergie électrique et des différentes utilités nécessaires pour la marche des unités de production.

- Ateliers d'engrais destinés à la fabrication de l'engrais DAP.
- Une station de traitement de l'eau.

- **Maroc Phosphore I (IDS/PP)**: elle comprend quatre ateliers de production :

- Atelier fusion Filtration du soufre liquide qui produit le soufre liquide pour ses propres besoins ainsi que pour ceux des unités sulfuriques de Maroc Chimie (IDS/PC) et Maroc Phosphore II (IDS/PM)
- Atelier sulfurique produisant de l'acide sulfurique
- Atelier phosphorique qui assure la production de l'acide phosphorique à partir de l'acide sulfurique et du phosphate broyé.
- Une centrale électrique avec des services annexes.

- **Maroc Phosphore II (IDS/PM)**: Cette division a été créée en 1981 afin de valoriser le phosphate humide provenant de Ben Guérir.

La division dispose d'une laverie de phosphate, de deux ateliers (sulfurique et phosphorique) ainsi que d'une centrale électrique.

- **Infrastructure de Safi IDS/PI « Port et coordination »** : Elle est responsable de la gestion des entrées de la direction Maroc Phosphore Safi (IDS) en matières premières importées de l'étranger et de la gestion des sorties en produits finis à destination d'export.

### **I.3. Présentation de la division Port et coordination (lieu de stage) :**

Elle est parmi les départements fonctionnels instaurés à IDS, dont les attributions sont aussi bien variées que déterminantes dans la bonne marche de la plateforme.

La division Port & coordination a pour but le contrôle qualité des produits et matière première et la planification des enlèvements des produits finis et approvisionnements des matières premières en fonction du plan de charge des installations de production et de transport.

Ce département est appelé à être en contact permanent avec la direction commerciale, avec les divisions opérationnelles et aussi les clients/fournisseurs/partenaires.

La division Port et coordination se compose de trois services :

- ✓ **Service Programmation IDS/P/C/P** : Ce service contribue à la programmation des approvisionnements en matières premières (principalement le soufre après la décision de transférer

l'activité des produits azotés à Jorf Lsfar) en collaboration avec les services de la direction de production et le département d'approvisionnement des matières premières de la direction commerciale .

✓ *Service maritime:* Ce service assure en liaison, avec les entités concernées de la gestion du port, les meilleures conditions du coût et du délai de toutes les prestations d'assistance aux navires. Il a comme attributions la préparation en liaison avec le service exploitation les dossiers maritimes des navires consignés à l'OCP au port de Safi ainsi que la réception ; le contrôle et le traitement des factures des prestations maritimes effectuées pour les navires consignés à l'OCP au port de Safi et élaborer les décomptes des frais d'escale.

D'autre part, le service veille sur la programmation des mouvements des navires des matières premières importées et des produits finis exportés par Maroc Phosphore Safi.

✓ *Service transport :* Ce service à pour attributions le transport des matières premières du port de Safi vers l'usine (le soufre) et l'expédition des produits finis vers le port pour l'exportation (l'ACP et les engrais TSP), ainsi que le suivi des réceptions des trains du phosphate en provenance de la mine de la zone de Gan tour.

## II.1. Répertoire du profil chimique de tous les produits manipulés

Une roche phosphatée idéale, c'est à dire dépourvue de toute impureté n'existe pas. Chaque roche phosphatée possède ses propres caractéristiques et son propre comportement lorsqu'elle est soumise à un broyage, une attaque d'acide, une cristallisation ou encore une Filtration.

L'acide phosphorique résultant a également une couleur, une viscosité et des impuretés, qui lui sont propres.

Les impuretés, initialement contenues dans la roche phosphatée, constituent les facteurs majoritairement responsables de la diversité de comportement de chaque roche phosphatée.

Lorsque l'on considère une roche phosphatée en tant que matière première, la première approche est d'effectuer une analyse précise (teneur en  $P_2O_5$  et en ses impuretés) de sa composition chimique.

Pour la production de l'acide phosphorique, les composants majeurs à prendre en considération sont :

- ✓  **$P_2O_5$**  : la roche phosphatée est considérée de "qualité supérieure" lorsque sa Concentration en  $P_2O_5$  est de l'ordre de 33 à 38%. La Concentration la plus commune est de 30 à 33%.
- ✓ **CaO** : affecte la consommation en acide sulfurique. Tout pourcent de CaO nécessite un équivalent de 17.5kg d'acide sulfurique par tonne de roche phosphatée traitée. De hautes teneurs en CaO n'ont qu'une répercussion économique.
- ✓ **Fluor** : Le rapport F/  $P_2O_5$  est assez constant dans le phosphate, si on a un déficit de silice réactive le fluor amène à des problèmes de corrosion et problèmes de pollution atmosphérique.
- ✓ **Sulfates  $SO_4^{2-}$**  : les sulfates ne constituent uniquement que des "poids morts". Lors du traitement d'acidification sulfurique de la roche phosphatée, une réduction substantielle de la quantité d'acide sulfurique nécessaire à l'attaque peut être envisagée si des sulfates sont initialement déjà présents à l'intérieur de la roche phosphatée.
- ✓ **Chlore** : le chlore fait partie des impuretés jugées indésirables essentiellement en raison des risques de corrosion. Il représente un facteur de danger pour des Concentrations supérieures à 0.1%. Son action corrosive peut être d'autant plus élevée dans le cas d'interactions avec d'autres impuretés (HF...)
- ✓  **$SiO_2$** : Si elle est réactive, elle se lie avec le fluor pour former du  $H_2SiF_6$ . C'est positif car cela diminue l'effet corrosif du fluor. En général on considère que le rapport molaire ( **$SiO_2$ réactive/6F**)> 1). Si ce rapport est inférieur, on a le risque de la formation de HF.

- ✓  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  : Ils ne posent pas de réels problèmes lors de la production de l'acide phosphorique, mais plutôt lors de son utilisation. Avec ces deux oxydes, il peut y avoir formation, dans l'engrais phosphaté, de composés insolubles dans l'eau.
- ✓  $MgO$  : L'oxyde de magnésium reste dans la phase acide. Il augmente fortement la viscosité.
- ✓ Matière organique : Elle peut former des émulsions stables lors de la réaction de la production de l'acide phosphorique (suspensions solides).

*N.B : non seulement les impuretés qui ont une influence négative sur la qualité du produit fini mais aussi sur les paramètres de marches ont une influence sur la qualité du produit fini.*

### ⊙ Influence de la granulométrie

La granulométrie est parmi les facteurs influençant le déroulement de l'attaque du phosphate dans le milieu réactionnel, une granulométrie volumineuse ou trop fine engendre une mauvaise attaque, donc elle impacte négativement le titre de l'acide phosphorique à 30%.

L'attaque du phosphate se déroule à la surface des grains. En général, plus la taille des particules est petite plus la surface exposée à l'attaque acide est importante.

Ainsi la finesse du phosphate va accélérer la vitesse d'attaque des particules trop fines ou trop grosses. Les premières vont conduire à une vitesse trop rapide d'attaque. Par contre les grosses particules, n'auront pas assez de temps pour être complètement attaquées.

Ces derniers auront tendance à être recouvertes d'une couche protectrice de gypse ainsi le pourcentage d'inattaqué va augmenter. La taille des particules doit être aussi régulière que possible pour permettre d'avoir une bonne homogénéisation de la distribution de la taille des cristaux de gypse et une stabilité du système réactionnel

### ⊙ Influence de la température

Lors des transformations du phosphate par l'ajout échelonné d'acide sulfurique, en premier lieu en mono-calcique, ensuite en semi-hydraté puis en di-hydraté, les températures des réactions augmentent parallèlement avec l'ajout d'acide sulfurique, ce qui peut conduire à une mauvaise formation de la bouillie, donc il impacte l'état de Filtration (d'où le titre de l'acide phosphorique 30%).



À des températures trop élevées on aura la présence de sulfate de calcium semi-hydraté stable qui se transforme difficilement en di-hydraté.

Si les températures sont au départ trop faibles, cela peut entraîner la formation de cristaux trop fins du di-hydraté difficilement filtrables.

Selon le procédé adopté on cherche des cristaux de la forme di-hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Cette forme est trouvée stable suivant le diagramme de phase de NORDENGREN dans les conditions de températures situées entre  $70^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$  qui correspond à un pourcentage de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 26 à 32%.

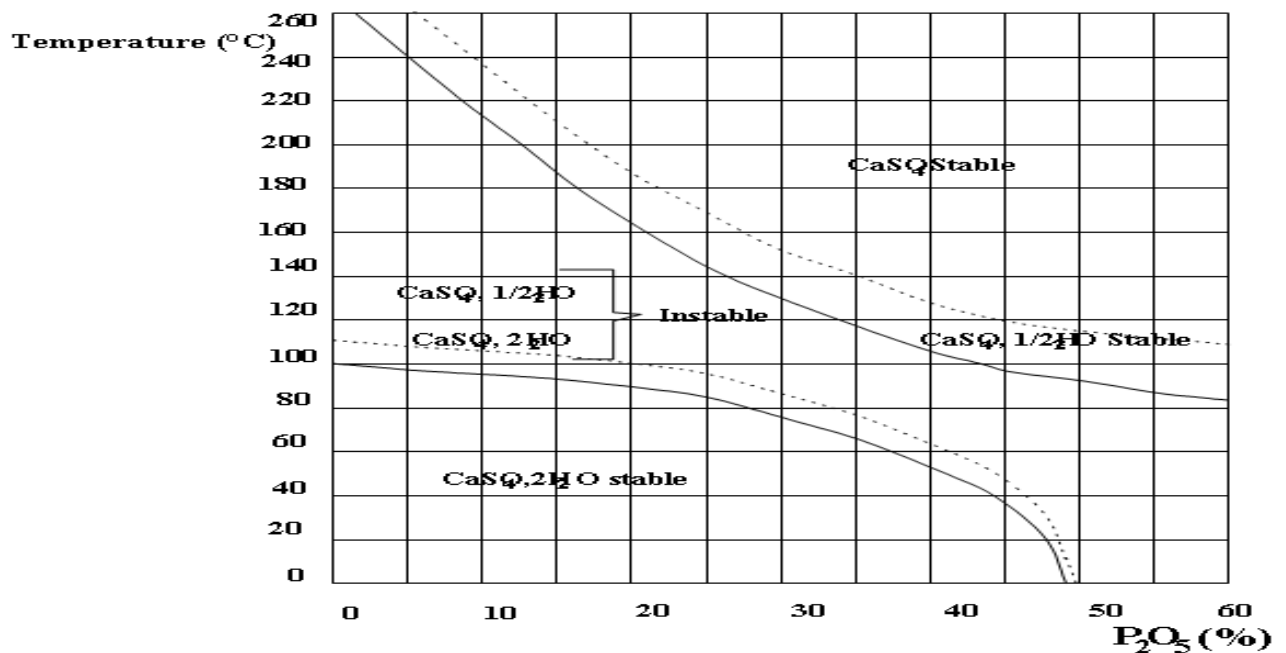


Figure n°1 : Diagramme de phase des sulfates de calcium dans l'acide phosphorique

## II-2. Procédé de production de l'acide phosphorique

La fabrication de l'acide phosphorique peut être effectuée suivant deux procédés de base à partir des phosphates naturels:

- par voie thermique (en oxydant le phosphore);
- par voie humide en procédant par une attaque des phosphates avec un acide fort.

L'attaque de l'acide se fait généralement par l'acide sulfurique en raison de la facilité de séparation par Filtration du sulfate de calcium et d'acide phosphorique.

Un autre avantage non négligeable réside dans la synthèse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui assure au complexe MP1 son autonomie énergétique en besoin d'électricité et en vapeur d'eau.

Ainsi, la très grande majorité des installations de production d'acide phosphorique de par le monde utilisent l'acide sulfurique comme acide d'attaque.

Au Maroc Phosphore Safi, le procédé utilisé est celui par **voie humide** en utilisant l'acide sulfurique comme acide d'attaque.

Le procédé le plus adapté, vu son rendement intéressant est le procédé di-hydrate qui se présente sous deux formes:

- le procédé NISSAN
- le procédé RHONE POULENC (qui se diffère par le temps de séjour et l'installation).

Ces deux procédés permettent de produire un acide phosphorique de qualité dont les utilités sont multiples et intéressantes

La fabrication de l'acide phosphorique à Maroc phosphore II s'effectue par attaque sulfurique selon le procédé NISSAN.

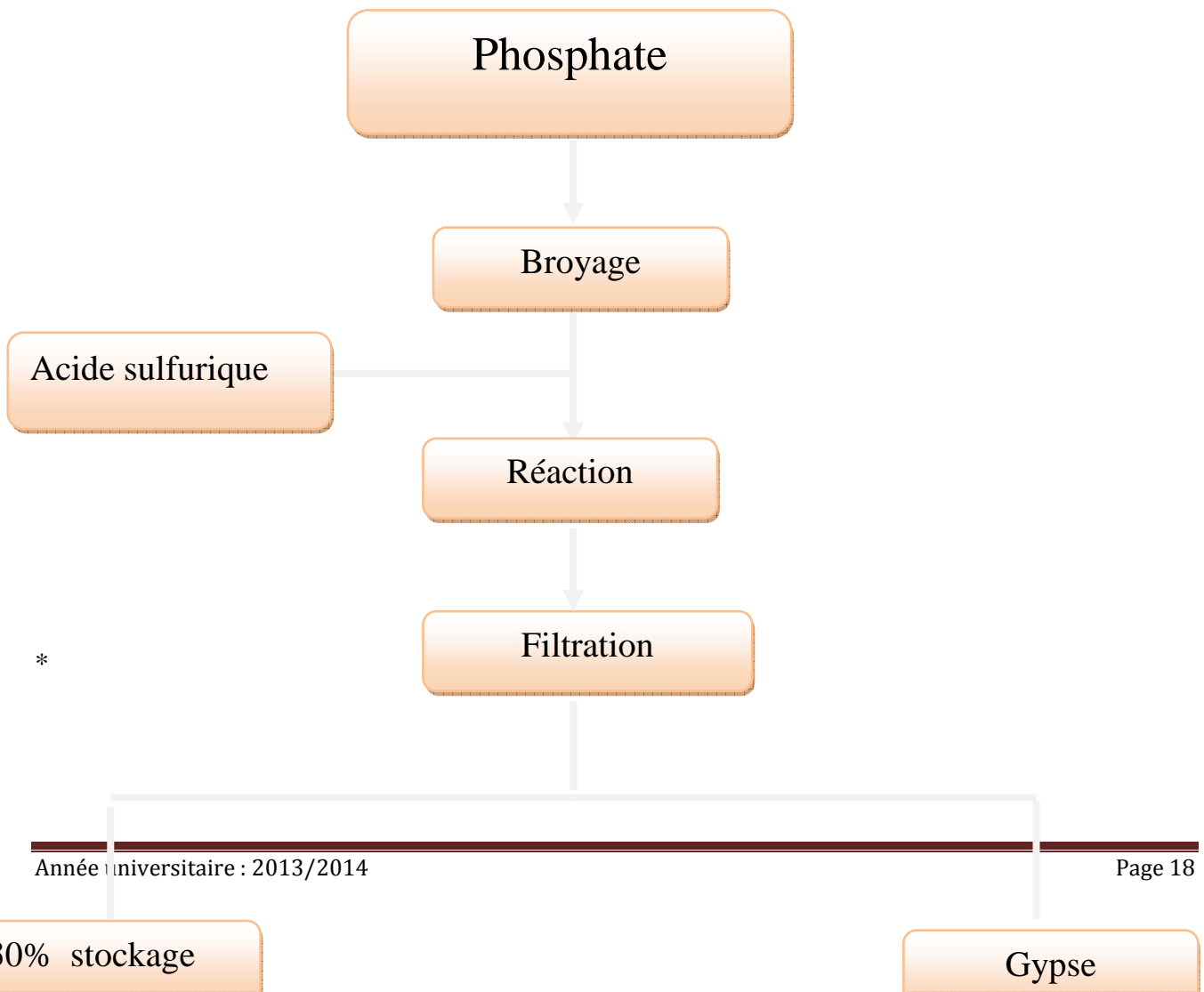
Les étapes de production sont :

➔ *le broyage*

*la Concentration*

➔ *la réaction- Filtration*

*la clarification et stockage*



## Figure n°2 : schéma de la chaîne de la production de l'acide phosphorique

### II-2.1 Section de broyage

Le phosphate issu de la laverie est humidifié avec de l'eau avant d'alimenter le broyeur. Le broyage consiste à réduire la granulométrie du phosphate pour augmenter la surface d'attaque afin d'améliorer le rendement de la réaction.

Le broyeur est de forme cylindrique recouvert de plaques de blindage.

Le phosphate stocké dans le hall de stockage est acheminé vers le broyeur qui sert à le broyer en petit grain.

L'opération de broyage présente les avantages suivants :

- ✓ Faciliter l'attaque du minerai de phosphate durant la phase de réaction
- ✓ Diminuer les pertes qui se produisent lors de l'attaque du minerai.

Ces pertes peuvent être dues au:

- Phosphate inattaqué qui résulte principalement de l'enrobage des grains (gros grains) de phosphate par les sulfates de calcium qui précipitent à la surface et s'opposent ainsi à l'avancement de la réaction.
- Phosphate syncristallisé due au piégeage de  $P_2O_5$  dans le réseau cristallin des sulfates précipités.

Ces pertes sont d'autant plus grandes que la teneur en  $P_2O_5$  est élevée (grain fin), l'excès sulfurique est faible et la température est basse.

### II-2.2 Section de la réaction – Filtration :

A MP II la production de l'acide phosphorique est basé sur le procédé NISSAN qui se distingue par une cristallisation des sulfate de calcium semi-hydraté en di-hydraté.

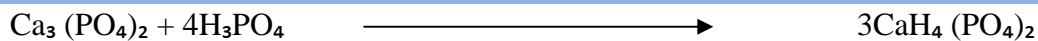
Le processus se déroule en trois étapes :

- La digestion
- La cristallisation
- La Filtration

### II-2.2.1 :La réaction

La réaction se fait en deux étapes :

- ✓ Solubilisation du phosphate tricalcique : réalisée dans un pré-mélangeur ou la pulpe de phosphate brut est attaquée par l'acide phosphorique faible (de retour) pour donner du phosphate mono-calcique selon la réaction :



*N.B : La transformation du phosphate tricalcique en phosphate mono-calcique soluble améliore les conditions d'attaque par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .*

- ✓ Attaque du phosphate mono-calcique par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : réalisée au niveau de deux digesteurs en série, selon la réaction :



Dans le premier digesteur, 33% de l'acide sulfurique sont ajoutés. Les 67% restants sont introduites au niveau du deuxième digesteur.

Les températures dans les digesteurs sont maintenues à  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  dans le premier et  $93 \pm 3^\circ\text{C}$  dans le deuxième par injection de jets d'air frais dans la bouillie. Les gaz quittant les cuves passent dans des laveurs avant d'être évacués dans l'atmosphère.

A la sortie du second digesteur, la bouillie se compose :

- ⊙ D'une solution d'acide phosphorique.
- ⊙ D'ions de sulfates libres
- ⊙ D'une quantité de phosphate n'ayant pas réagi.
- ⊙ De cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté.

Il y a lieu de citer également d'autres réactions qualifiées secondaire :

Les impuretés contenues dans le phosphate vont donner lieu à des réactions secondaires, ces dernières peuvent influencer les réactions principales.

Parmi ces impuretés, on peut citer :

- ❖ Le carbonate de calcium qui réagit avec l'acide sulfurique, pour donner le sulfate de calcium di-hydraté selon la réaction suivante:

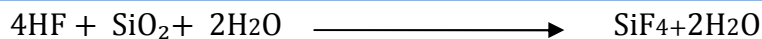


Le dégagement de  $\text{CO}_2$  favorise la formation des mousses en présence des matières organiques.

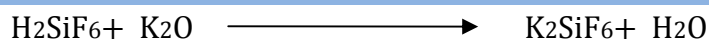
- ❖ Le fluorure de calcium réagit avec l'acide sulfurique selon la réaction suivante:



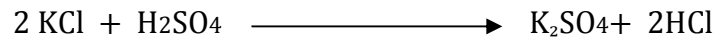
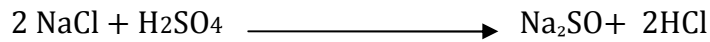
- ❖ La silice en présence d'acide fluoridrique génère de l'acide fluosilicique  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , ces deux acides sont très corrosifs:



- ❖ 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 grande corrosion, car ils génèrent de l'acide chlorhydrique selon les réactions suivantes :



### II-2.2.2 : La Cristallisation:

Il s'agit de la transformation de l'hémi-hydrates en di-hydrate, cette transformation est effectué par le refroidissement contrôlé de la boue liquide.

Il faut encore indiquer ici les avantages essentiels de la cristallisation :

- Les cristaux d'hémi-hydrate très fins sont difficiles à filtrer. Par un refroidissement graduel, ils peuvent déjà se transformer en di- hydraté dans la partie réservée à l'attaque.

### II-2.3 : La Filtration :

La bouillie re foulée vers un bac ou elle sera mélangée avec un flocculant (en vue d'améliorer la Filtration) avant d'être pompée vers le filtre rotatif fonctionnant sous vide.

A ce niveau, on récupère séparément l'acide faible, l'acide fort et le gypse.

Après la séparation du 1<sup>er</sup> filtrat (acide fort) le gâteau du filtre subit quatre lavages à contre courant.

Le gypse produit est évacué à la mer. La section d'attaque - Filtration dispose de trois lignes NISSAN de capacité nominale de 500T de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/jour/ligne sous forme d'acide titrant 28 à 30% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### II-2.4 : Unité de Concentration

La concentration de l'acide phosphorique consiste à l'évaporation de l'eau excédentaire se trouvant dans l'acide sortant de la réaction – Filtration. Sa Concentration passera de 29-30% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 52.5- 53.5% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

L'unité de Concentration d'acide phosphorique, dans son ensemble, comporte cinq ligne identiques, d'une capacité de 375 t en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par jour chacune et une cinquième de 250t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

L'acide phosphorique, dont la concentration est d'environ 29 à 30% en  $P_2O_5$  est refoulé, à partir des décanteurs vers l'unité de Concentration et mélangé à la sortie de l'échangeur avec l'acide concentré (à environ 53.5% en  $P_2O_5$ ) en circulation. Dans l'échangeur, l'acide phosphorique est chauffé à  $76^\circ C$  et 4.5 bars.

L'acide phosphorique, dont la concentration est de 54% bout à une température de  $77^\circ C$ . L'ébullition de l'acide entraîne l'évaporation de l'eau et le dégagement d'une partie des éléments constitutifs (chlore et fluor).

### II-2.5 : Clarification et stockage :

A la sortie de l'unité de Concentration de l'acide phosphorique (CAP), il est refoulé vers des bacs chauds où il séjourne un certain nombre d'heure, afin de réduire le taux de solide.

Les boues extraites sont refoulés vers le bac de stockage et l'acide prend deux chemins différents suivant sa qualité.



De nombreuses réclamations ont été enregistrées vis-à-vis des clients sur le non conformité de l'acide phosphorique aux exigences contractualisées qui concernent particulièrement l'augmentation des éléments chimiques (en particulier le taux des sulfates libres).

Dans ce contexte, l'apport envisagé dans ce travail est de produire un acide phosphorique respectant les seuils de conformité.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord procédé d'étudier l'influence de ce paramètre sur le  $P_2O_5$  en vue de déduire s'il a une grande influence, en suite de déceler les causes racines de ces non-conformités.

Ce projet de fin d'études s'inscrit dans le contexte de relever l'ensemble des goulots d'étranglement susceptibles de remettre en question la fiabilité de l'acide phosphorique et les rapports avec les clients.

Notre objectif principal à travers ce projet de fin d'études sera d'amener à produire un acide phosphorique satisfaisant les besoins explicitent des clients.

Pour mieux entourer le problème, on a commencé par la formalisation du problème qui va nous permettre de se mettre d'accord sur la définition et l'étendu du problème.



### III.1.1 Contexte du travail

Le contexte du travail est une étape essentiels d'avant projet. Il consiste à déterminer et ordonnancer les tâches du projet et à estimer leurs charges respectives.

Le **tableau n°1** permet de visualiser l'enchaînement et la durée des différentes tâches se rapportant au sujet étudié au sein de l'entreprise.

	Nature de la tache	Janvier 2014		Février 2014				Mars 2014				Avril 2014				Mai 2014			
		S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
1	Connaissance de l'entreprise																		
2	Identification du problème																		
2.1	Recherche Web																		
2.2	Etude théorique du fonctionnement du système de production																		
3	Comprendre le fonctionnement réel du système																		
3.1	PRéparation des questionnaires																		
3.2	Visites de l'atelier phosphorique MP2																		
3.3	Notation des paramètres, observations des taches																		
4	Déterminations des causes racines																		
5	Les actions et les contre-mesures																		

Tableau n°1 : plan du projet

S= semaine

III.1.2 : Outils utilisés

Dans le cadre de l'élaboration méthodique de notre projet de fin d'étude et afin d'achever le objectifs fixés, nous avons utilisé les outils regroupés dans le **Tableau n°2** avec leurs définitions.

<p><b>Brainstorming</b></p>	<p>-Résoudre un problème en recherchant les causes et les solutions possibles.</p> <p>-Développer la créativité et l'émergence d'idées nouvelles auxquelles personnes, individuellement n'auraient pensé.</p> <p>-Rechercher des causes, à l'origine d'un dysfonctionnement, ou des solutions en favorisant l'expression de chacun.</p>
<p><b>QOQOCCP</b></p>	<p>Le sigle QOQOCCP = ( Qui fait quoi ? Où ? Quand ? Comment ? Combien ? et pourquoi ? ) est un sigle résumant une méthode empirique de questionnement. Toute démarche d'analyse implique une phase préalable de « questionnement systématique et exhaustif » dont la qualité conditionne l'analyse proprement dite.</p>
<p><b>Diagramme d'Ishikawa</b></p>	<p>Analyser et visualiser le rapport existant entre un problème (effet) et toutes ses causes possibles.</p> <p>Le diagramme d'Ishikawa est un outil graphique qui sert à comprendre les causes d'un défaut de qualité ; il sert à analyser le rapport existant entre un problème et toutes les causes possibles.</p>
<p><b>5 Pourquoi</b></p>	<p>C'est un outil de résolution de problème. Il s'agit de poser la question pertinente commençant par un pourquoi afin de trouver la source, la cause principale de la défaillance.</p> <p>Cette méthode de travail est surtout faite pour trouver la cause principale du problème rencontré.</p>

**Tableau n°2 : Proposition des outils utilisés pour remédier au problème**

### III.1.3 : Collecte des données

Avant de commencer l'étude de la problématique, il est nécessaire d'avoir des références permettant la caractérisation du problème pour détecter et valider les causes principales sur lesquelles il faut agir.

Le **tableau n° 3** regroupe les documents et les données utilisés dans cette étude.

Document
Les réclamations clients du mois 2014
Suivie journalier du taux de sulfate libre des mois Janvier / Février
Les pertes chimiques au niveau de l'atelier phosphorique

**Tableau n° 3 : Documents internes à l'OCP**

*N.B : les détails du suivie journalier et des pertes chimiques seront résumés ci-après.*

### III.2 : Formalisation du problème

Nombreuses sont les méthodes permettant de poser le problème, on a opté pour la méthode QQQQCP (voir **Tableau n° 4**) qui permet la collecte exhaustive des données en adoptant une attitude constructive basée sur la réponse à une série de questions élémentaires :

<b><u>Quoi</u></b>	Améliorapportn de l'ensemble des goulots d'étranglement susceptible de remettre en cause non seulement la pertinence des analyses mais aussi la satisfaction des clients.
<b><u>Quand</u></b>	Description du problème : janvier et février 2014
<b><u>Où</u></b>	Le problème se situe dans la qualité de l'acide phosphorique <b><u>BG PRAYON</u></b> dans l'atelier phosphorique MP2
<b><u>Qui est concerné ?</u></b>	L'amélioration de la qualité de l'acide phosphorique et la diminution du taux de sulfate libre élevé dans la qualité de l'acide <b><u>PRAYON</u></b>
<b><u>Comment</u></b>	Le taux de sulfate élevé influe négativement sur la qualité de l'acide produite et les pertes chimiques définies par les pertes inattaqués, soluble dans l'eau et syncristallisés, influençant directement sur le rendement chimique de l'unité et par conséquent du rendement industriel.
<b><u>Pourquoi</u></b>	Pour chercher des actions servant à l'amélioration de la qualité de l'acide phosphorique et à minimiser les pertes chimiques

**Tableau n°4: Méthode QQQQCP**

Le problème de notre sujet de fin d'étude se situe dans la qualité de l'acide phosphorique BG PRAYON fabriqué dans l'atelier phosphorique MPII.

Ce dernier a été conçu pour la production d'un acide titrant 54% en  $P_2O_5$  selon le procédé NISSAN.

Il est constitué de trois lignes de broyage, trois lignes de réaction et quatre lignes de Concentration, chaque ligne est approvisionnée en phosphate issu de la laverie et en acide sulfurique issu de l'atelier sulfurique. Sa production est de 1500 T  $P_2O_5$ /j.

### III.2.1:Analyse de données

En se basant sur les suivis journaliers effectués au sein de l'entité laboratoire, l'étude suivante a pour but de concrétiser les relations existantes entre le taux de sulfate libre et l'acide phosphorique produit.

À cette fin, nous devons prendre en considération (dans un premier lieu) l'historique des analyses qui ont été effectuées pendant l'année 2014.

En effet, les bacs de l'acide phosphorique 54% clarifié (33PT08, 33PT09) est l'étape finale avant la livraison aux clients (stade final d'évaluation de la qualité de l'acide produit).

Ces bacs (33PT08 ,33PT09) seront également le point d'élaboration de notre projet de fin d'étude. Les **Tableaux n°5 et 6** résument les évolutions obtenus pour les mois de Janvier et Février.

Jours	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> %
04/01/14	49,59	2,42
05/01/14	54,02	1,96
07/01/14	54,35	1,97
08/01/14	53,17	2,27
14/01/14	52,98	2,24
15/01/14	52,91	2,53
22/01/14	52,47	1,97
23/01/14	52,38	2,26
24/01/14	52,65	2,41
25/01/14	52,46	2,13
27/01/14	53,34	1,98

Tableau n°5 : Situation de l'ACP et du taux de sulfate libre pour le mois de Janvier 2014

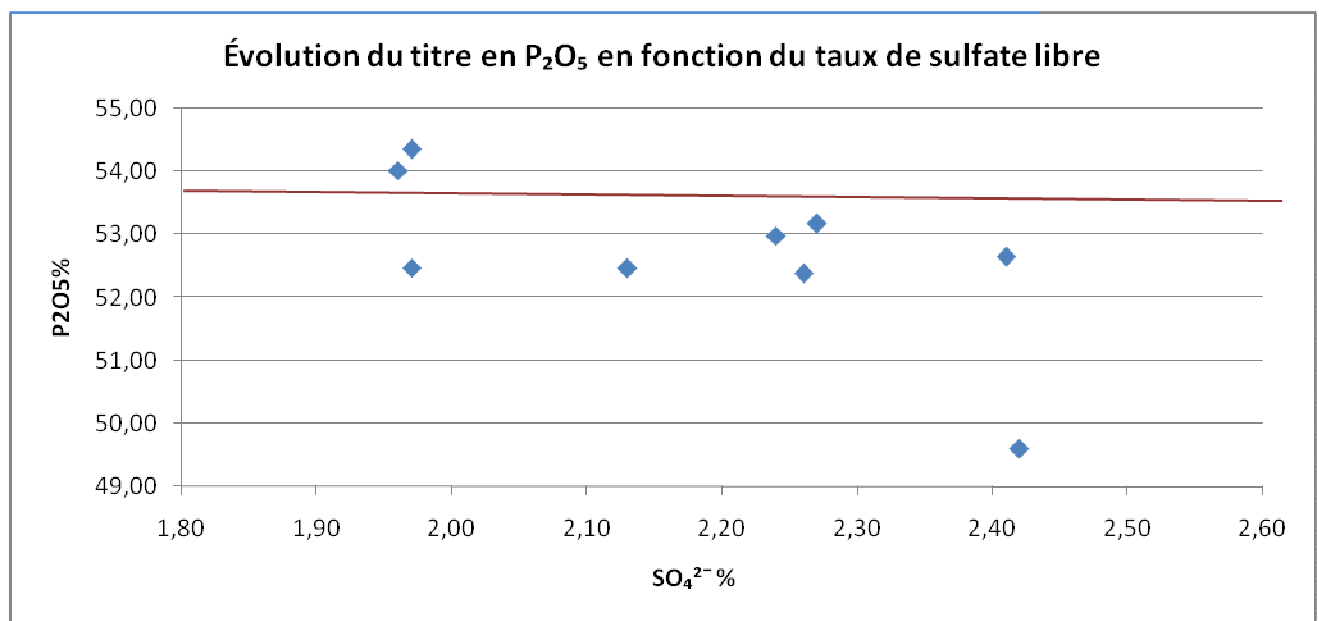


Figure n°3 : Évolution du titre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du taux de sulfate libre

Jours	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> %
04/02/14	53,31	2,09
05/02/14	53,18	1,89
06/02/14	53.765	1.8
11/02/14	53,19	2,16
12/02/14	53.945	1.76
17/02/14	52,59	2,37
18/02/14	53.23	2.225
20/02/14	53.68	1.95
24/02/14	53,68	2,58
25/02/14	53.63	2.1

Tableau n°6: Situation de l'ACP et du taux de sulfate libre pour le mois de Février 2014

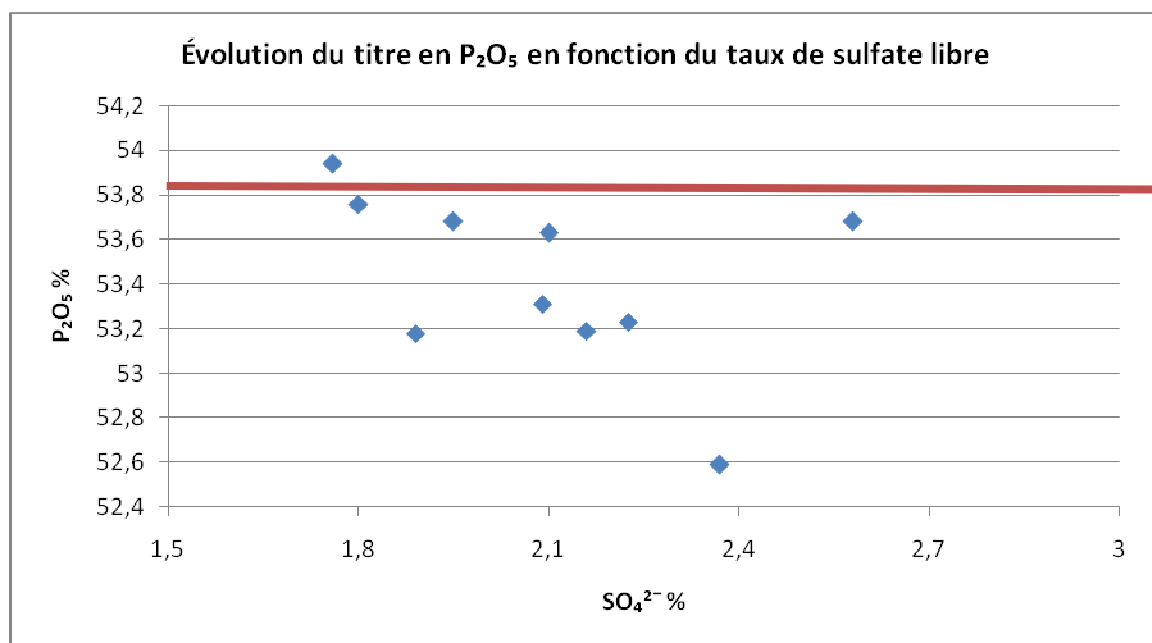


Figure n°4: Évolution du titre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du taux de sulfate libre

Remarque

D'après les deux courbes on remarque, que le titre en  $P_2O_5$  commence à diminuer au fur et à mesure de l'augmentation du taux de sulfate libre. On peut également tirer de cette courbe que quelques points enregistrés sortent de la normale.

On peut conclure que l'évolution du titre en  $P_2O_5$  dépend directement du taux de sulfate libre.

### III.3. Les pertes chimiques enregistrer au niveau de l'atelier phosphorique MPII

Tout le  $P_2O_5$  contenu dans le minerai phosphaté ne figure pas dans l'acide produit.

Outre les pertes physiques qui sont dues à des fuites de matières dans les circuits de manutention (poussières, pertes dans les élévateurs, les bandes etc....), il existe des pertes, de nature chimique, dues exclusivement à la nature du procédé lui-même.

Elles accompagnent la réaction chimique, la cristallisation et même l'opération de Filtration. Une connaissance précise de ces pertes est d'une importance majeure puisqu'elles interviennent dans la détermination du rendement chimique des lignes de production et par suite, l'évaluation des performances de l'atelier. Ces pertes chimiques se présentent sous trois formes principales :

- ✓ **Les pertes inattaquées.**
- ✓ **Les pertes en  $P_2O_5$  syncristallisé.**
- ✓ **Les pertes en  $P_2O_5$  soluble dans l'eau.**

#### III.3.1. Les pertes en $P_2O_5$ inattaquées

Ils correspondent au phosphate inattaqué qui résulte de l'enrobage des grains de phosphate par le sulfate de calcium.

Lors de la réaction d'attaque, les sulfates de calcium précipitent à la surface des grains s'opposant ainsi au contact entre les réactifs.

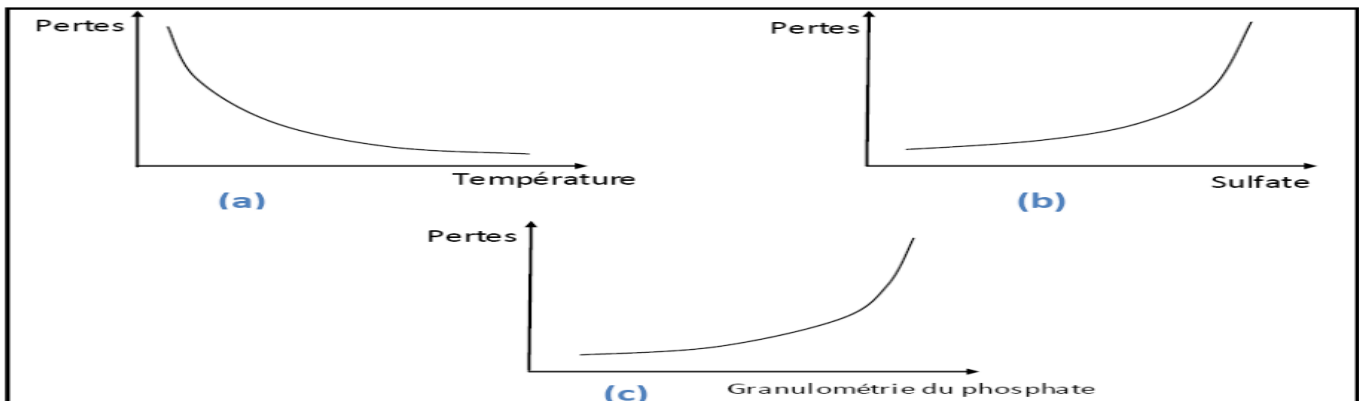
La partie interne de ces grains de phosphate ne réagit pas avec l'acide sulfurique et se trouve évacuée avec le gypse, donc la teneur en sulfate doit être contrôlée, car une teneur élevée en sulfate augmente les pertes en  $P_2O_5$  inattaqué

Le contrôle de la Concentration des ions  $SO_4^{2-}$  permet d'éviter l'enrobage des grains de phosphate.

Les facteurs qui influencent ce type de pertes sont essentiellement :

- La granulométrie du phosphate ;
- La qualité du phosphate : c'est-à-dire sa composition chimique ;
- Le temps de séjour dans la cuve d'attaque ;
- La teneur en sulfates au point d'introduction du phosphate ;
- Les zones de haute teneur en sulfates (dues à la viscosité de la bouillie ou à un manque d'agitation) ;
- Le profil de température dans le réacteur.

La **Figure n°5** illustre les variations des pertes inattaqué en fonction de la température d'attaque(a), des sulfates libres(b) et de la granulométrie du phosphate(c)



**Figure n°5: Évolution des pertes en  $P_2O_5$  inattaqué en fonction du taux de sulfate libre, de la granulométrie et de la température**

### La granulométrie du phosphate

La réaction d'attaque se déroule à la surface des grains. Elle est limitée, d'une part, par la diffusion du mélange réactionnel et des produits à travers cette surface, et d'autre part, par la solubilité du gypse qui se forme sur la même surface.

On peut dire, alors, que plus le phosphate est fin, plus sa surface spécifique est importante et plus le taux de conversion est élevé.

### La teneur en sulfates

Ce paramètre est sujet à un contrôle strict puisqu'il est d'une grande importance dans la marche de toute ligne phosphorique. En effet, une basse teneur en sulfates augmente les pertes en



syncristallisé et diminue la filtrabilité de la bouillie, alors que le contraire engendre une augmentation des pertes inattaquées. Le contrôle de la Concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  permet d'éviter un enrobage rapide des grains de phosphate.

### La température du milieu réactionnel

La solubilité du gypse qui enrobe les grains de phosphate augmente avec la température du milieu réactionnel. Ceci favorise une attaque plus avancée.

#### III.3.2. Les pertes en $\text{P}_2\text{O}_5$ syncristallisé.

Ce type de perte correspond au  $\text{P}_2\text{O}_5$  piégé dans le réseau cristallin du sulfate de calcium.

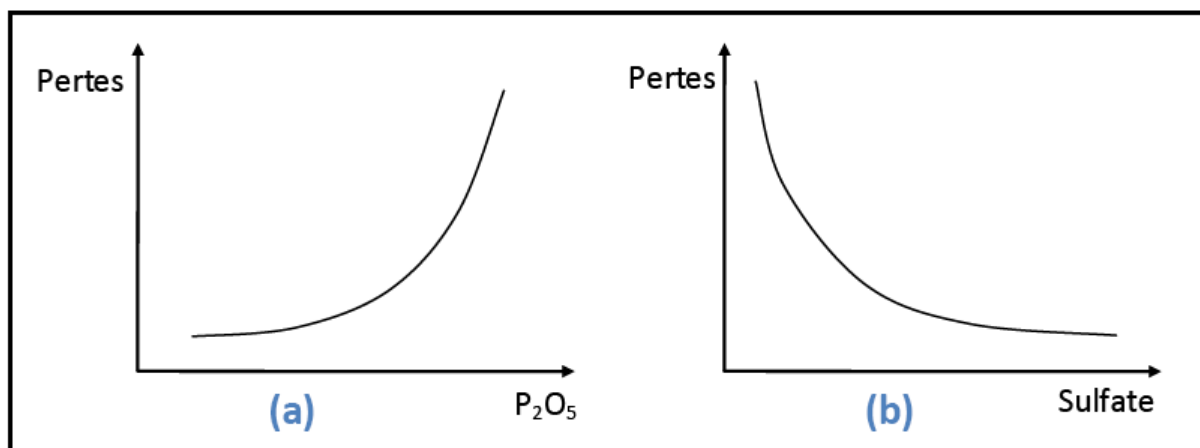
Il s'agit de la formation d'une solution solide.

Ce type de pertes est généralement affecté par :

- ❖ La teneur en sulfate dans le réacteur.
- ❖ Le titre en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de l'acide.
- ❖ La composition chimique du phosphate.
- ❖ La granulométrie du phosphate.
- ❖ La présence de zones de basse Concentration en sulfates.

Les deux premiers facteurs peuvent être représentés par le rapport  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Plus ce dernier est élevé durant la cristallisation, moins il en résulte des pertes en syncristallisé. La **Figure n°6** montre l'évolution de ce type de pertes en fonction du titre en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (a) et de la teneur en sulfate libre (b).



**Figure n°6: Evolution des pertes syncristallisé**

#### III.3.3. Les pertes en $\text{P}_2\text{O}_5$ soluble dans l'eau.

Le gypse évacué à la fin de chaque cycle de Filtration contient toujours de faibles quantités de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous forme de liquide retenu dans ce gâteau : ce sont « les pertes en soluble dans l'eau ».

Ces pertes dépendent essentiellement de la qualité de cristallisation (taille et forme des cristaux de gypse), du nombre de lavages sur le filtre et du taux de ces lavages.

Outre le contrôle rigoureux des paramètres de la réaction qui permettent d'obtenir une bonne cristallisation, il est nécessaire d'intégrer dans ce contrôle, quelques facteurs liés à la Filtration et qui influencent ce type de pertes, notamment :

⊙ **L'épaisseur du gâteau sur le filtre** : Elle accentue sa tortuosité et permet une bonne dispersion des liquides de lavage et par suite de faibles pertes en soluble dans l'eau.

Par contre, une faible épaisseur entraîne un mauvais lavage et la production d'un acide chargé de particules solides. Notons que les filtres à cellules basculantes permettent d'opérer avec une épaisseur importante du gâteau de gypse, ce qui réduit considérablement les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble dans l'eau.

⊙ **La qualité de l'eau de lavage** : Un bon lavage est assuré par le maintien, d'une part, de la hauteur convenable du jet sur les secteurs de lavage, et d'autre part, de la bonne répartition des liquides sur la surface du filtre.

En outre, la température des liquides affecte l'efficacité du lavage puisqu'elle active la diffusion de l'acide phosphorique retenu dans le gâteau de gypse. Cette température doit être comprise entre 55 et 60°C.

### L'historique des pertes chimiques enregistrées au niveau de l'atelier phosphorique de MPII

Le rendement chimique est influencé négativement par les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inattaqué, ainsi que les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> syncristallisé et les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble dans l'eau.

Il englobe toutes les pertes d'origine chimique qui se produisent durant la réaction et la Filtration. Il est donné par l'expression :

$$R_c = \frac{\dot{m}(P_2O_5) \text{ Sortie AP}}{\dot{m}(P_2O_5) \text{ Entrée AP}} = \frac{\dot{m}(P_2O_5) \text{ Entrée AP} - \dot{m}(P_2O_5) \text{ Gypse}}{\dot{m}(P_2O_5) \text{ Entrée AP}} * 100$$

Avec :

$\dot{m}(P_2O_5) \text{ Sortie AP}$  : Le débit massique de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à la sortie de la ligne AP.

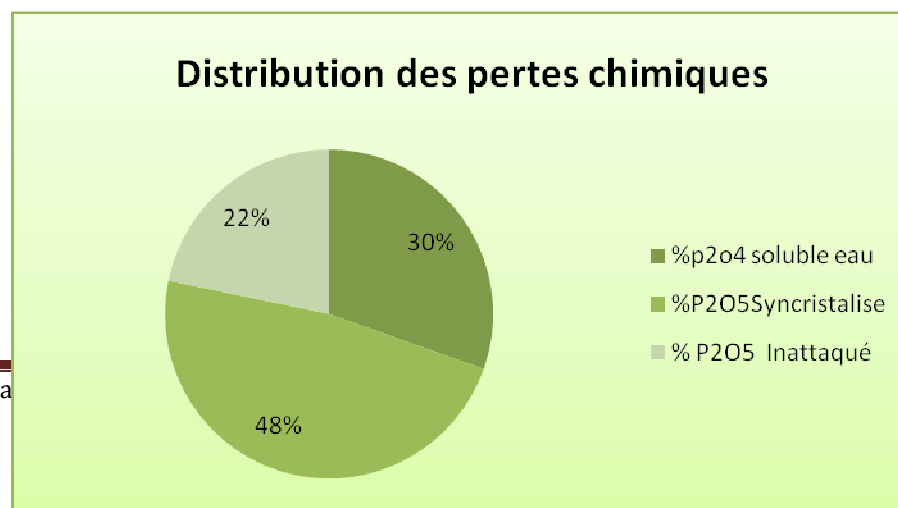
$\dot{m}(P_2O_5) \text{ Entrée AP}$  : Le débit massique de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à l'entrée de la ligne AP

$\dot{m}(P_2O_5) \text{ Gypse}$  : Le débit massique de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contenu dans le gypse

Le tableau suivant illustre l'historique de différentes pertes observées :

	%P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Soluble dans l'eau	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Syncristallisé	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Inattaqué	Rendement chimique %
janv-13	0,21	0,24	0,19	96,64%
févr-13	0,19	0,18	0,17	97,05%
mars-13	0,18	0,24	0,15	97,15%
avr-13	0,20	0,24	0,15	96,87%
mai-13	0,21	0,23	0,14	96,75%
juin-13	0,19	0,22	0,15	96,83%
juil-13	0,25	0,22	0,16	96,8%
août-13	0,23	0,23	0,13	96,93%
sept-13	0,19	0,20	0,15	97,26%
oct.-13	0,18	0,21	0,14	97,33%
nov-13	0,24	0,23	0,13	97,23%
déc-13	0,24	0,21	0,13	97,13%
janv-14	0,20	0,97	0,13	97,15%
févr-14	0,20	0,96	0,16	96,99%
Moyenne	0,21	0,33	0,15	97,01%

Tableau n°7: Historique de pertes chimiques enregistrées dans l'atelier phosphorique MPII pour les années : 2013/2014



**Figure n°7 : Distribution statique des pertes chimiques**

La part des pertes liées aux sulfates libres (pertes en  $P_2O_5$  inattaqué et pertes en  $P_2O_5$  syncristallisé) représente 70 % du total des pertes chimiques.

Les **Tableaux n°8 et 9** donnent le bilan de matières et le calcul du coût total des pertes chimiques de l'atelier phosphorique MPII pour les années 2013/2014

	Production de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en tonne)	Consommation du phosphate (en tonne)	Consommation d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (en tonne)	Quantité du gypse produite(en tonne)
janv-13	32000	113307	100952	183040,00
févr-13	27500	96222	84266	157300,00
mars-13	32700	113430	101600	187044,00
avr-13	42500	148665	128798	243100,00
mai-13	45500	159159	138660	260260,00
juin-13	44100	153468	134533	252252,00
juil-13	46668	168723	138133	266940,96
août-13	46600	165577	141470	266552,00
sept-13	40400	144110	119372	231088,00
oct-13	45000	160221	134932	257400,00
nov-13	40100	148910	13115	229372,00
déc-13	42500	148923	127450	243100,00
janv-14	32230	114400	99055	184355,60
févr-14	35600	127135	99055	203632,00
<b>Total</b>	<b>553398</b>	<b>1962250</b>	<b>1561391</b>	<b>3165436,56</b>

**Tableau n°8: Bilan de matière de l'atelier phosphorique MP2 de l'année 2013/2014**

Une production d'une tonne de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nécessite environ la consommation de 3,54 de phosphate et 2.82 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 5,719 du gypse

	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble eau	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Syncristalise	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Inattaqué
janv-13	386,909	430,670	347,776
févr-13	298,870	283,140	267,410
mars-13	332,211	452,750	280,566
avr-13	486,470	571,960	372,078
mai-13	554,662	601,676	361,006
juin-13	469,469	563,083	380,060
juil-13	654,292	597,460	425,527
août-13	626,101	606,110	338,669
sept-13	441,268	472,080	338,379
oct-13	472,730	530,576	364,788
nov-13	543,480	525,178	291,899
déc-13	574,814	520,574	324,787
janv-14	364,214	1790,934	241,872
févr-14	415,608	1957,974	324,477
Total des pertes en Tonne	6621,099	9904,164	4659,294
Total des pertes en Dhs	23953665,067	35831065,821	16856288,783
		52687354,604	

**Tableau n°9 : Calcul du coût total des pertes chimiques de l'atelier phosphorique MPII**  
**III.4. Conclusion**

Le titre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de l'acide produit est pénalisé par l'augmentation du taux de sulfate libre, en outre, ce dernier est responsable d'une perte de 52.63MDH chaque année, on peut donc conclure que l'augmentation du taux de sulfate libre est très gênant tant au niveau des pertes qu'il génère aussi bien qu'au niveau de la qualité de l'acide. D'où la nécessité d'étudier ce paramètre profondément en vue de trouver des solutions efficaces.

Pour savoir l'origine de ces pertes et cette non-conformité, on va chercher les causes racines

### III.5. Recherche des causes probables de l'augmentation du taux de sulfate libre

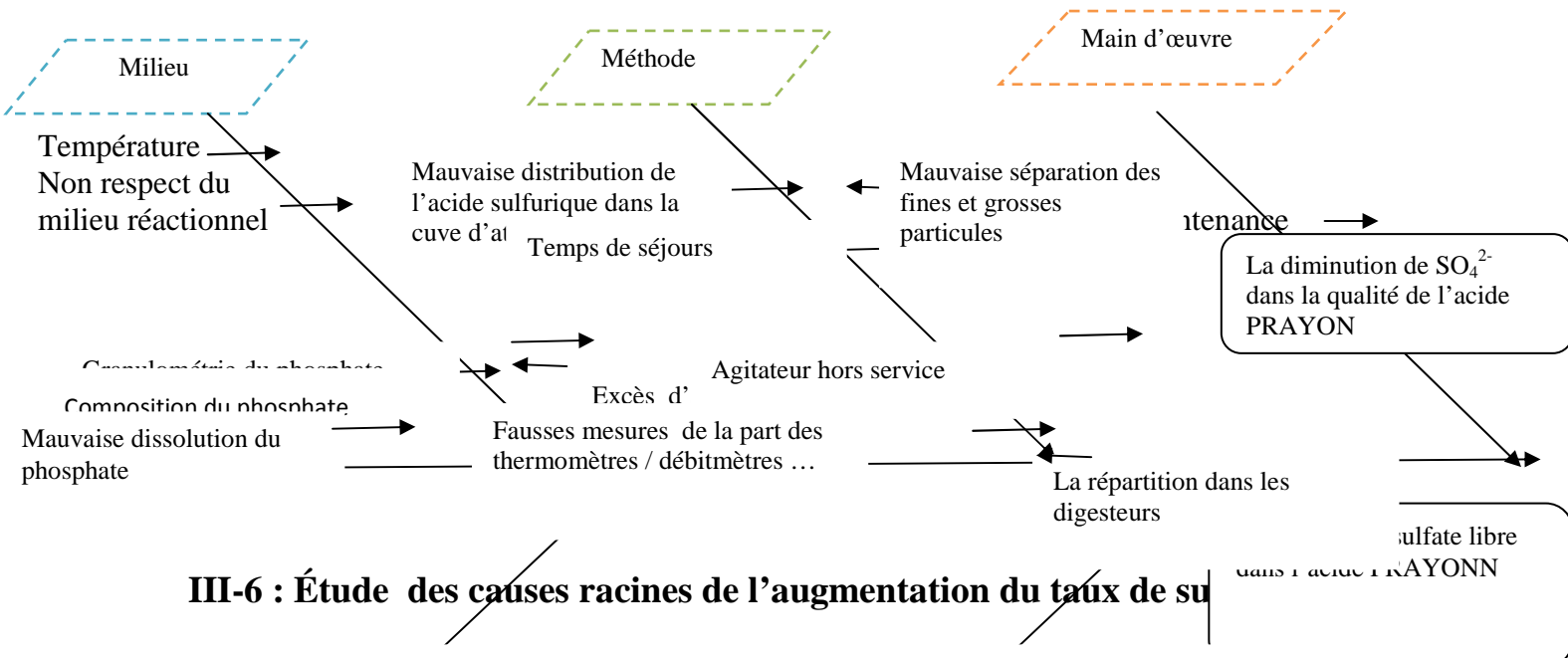
Pour surpasser le problème de l'augmentation des sulfates libres dans l'acide, il faut connaître toutes les causes qui lui donne naissance, et ceci avec le brainstorming.

Le brainstorming est une méthode créative s'appuyant sur le travail du groupe ayant pour but de trouver les solutions au problème ainsi que les causes.

#### Méthode qualitatif :

Le diagramme cause - effet s'avère un outil simple et efficace pour cerner toutes les causes probables pouvant donner naissance à l'augmentation du taux de sulfate dans l'acide produit.

Nous avons classifié les causes en cinq familles : Matériels, Matières, Méthode, Milieu et Main d'œuvre ; le diagramme ci-dessous illustre ces différentes causes :



### III-6 : Étude des causes racines de l'augmentation du taux de sulfate libre dans l'acide produit.

Figure n°8 : Diagramme d'ISHIKAWA des causes probables de l'augmentation des sulfates libres dans l'acide produit.

Pour faciliter la recherche des solutions efficaces de manière à traiter la situation, on va utiliser la méthode des cinq pourquoi. Cette méthode est une méthode d'analyse très pertinente. En se posant la question du « POURQUOI ? ».

#### Méthodologie-démarche

La démarche consiste à se poser la question du « pourquoi ? » au moins cinq fois de suite pour être sûr de remonter à la cause première du problème, il suffit ensuite de visualiser les cinq niveaux sous forme de tableau dans lequel on va :

- ✓ Énoncer clairement le problème (s'attacher aux faits, c'est-à-dire aux actions ou événement qui se sont réellement déroulés).
- ✓ Répondre à la question « pourquoi ? » et la réponse donnée, devient le nouveau problème à résoudre et ainsi de suite, chaque cause est munie de sa propre fiche de vérification.
- ✓ Traiter toutes les causes racines suivant un ordre logique.

Le tableau suivant montre les réponses obtenues par la méthode des cinq pourquoi





Unité	1 <sup>er</sup> Pourquoi	2 <sup>ème</sup> Pourquoi	3 <sup>ème</sup> Pourquoi	4 <sup>ème</sup> Pourquoi	5 <sup>ème</sup> Pourquoi
Attaque	Mauvaise agitation	Vitesse de rotation des agitateurs	Maintenance préventive		
		Viscosité élevée de la bouille			
		Formation de la mousse due à la matière organique	La quantité d'anti-mousses ajoutée	Pas d'utilisation d'un anti-mousse	
	Mauvaise cristallisation	Température (refroidissement incomplet)	Le temps de séjour insuffisant		
	Dosage de l'acide Sulfurique	Débit de l'acide sulfurique inadéquat	Rapport acide sulfurique/ phosphate inadéquat		

Unité	<u>1<sup>er</sup> Pourquoi</u>	<u>2<sup>ème</sup> Pourquoi</u>	<u>3<sup>ème</sup> Pourquoi</u>	<u>4<sup>ème</sup> Pourquoi</u>	<u>5<sup>ème</sup> Pourquoi</u>
-------	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------



Préparation du phosphate	Granulométrie très Fine du phosphate		Broyage inadéquat	Prise d'air au niveau de la chambre de broyage	<b>Fuite au niveau des parois de Broyeur</b>	
	Lavage du phosphate	<del>X</del>				
	Granulométrie grosse du phosphate	<del>X</del>				
	Qualité du phosphate utilisé dans la production	<del>X</del>				



### III.7. Conclusion

Ce présent chapitre a été consacré à l'analyse puis l'étude approfondie de tous les paramètres clés au sein de l'atelier phosphorique MP II, dans le but principal de remonter aux causes racines qui ont donné naissance à l'augmentation du taux de sulfate libre dans l'acide phosphorique produit.

En effet, les résultats obtenus par l'analyse statistique et ceux obtenus par la méthode des cinq pourquoi nous ont permis de définir les causes suivantes :

- ✓ Fuite d'air au niveau des parois des séparateurs et des broyeurs ;
- ✓ Maintenance inadéquate des agitateurs périphériques de la cuve d'attaque ;
- ✓ Pas d'utilisation d'anti-mousse ;
- ✓ Rapport  $H_2SO_4$ /phosphate inadéquat ;
- ✓ Le temps de séjour pour l'achèvement de la réaction est insuffisant ;

#### **Remarque :**

Le chapitre suivant portera sur les actions et les contre-mesures pertinentes en se basant sur ces causes racines.



## IV.1.Introduction

Après avoir identifié les causes racines du problème. On va présenter un plan d'action reposant sur une analyse technique et économique en engageant tous les acteurs, afin d'apporter des solutions simples et efficaces.

Les causes trouvées, en utilisant la méthode des cinq pourquoi, nous a permis de déduire les problèmes ayant une grande influence sur l'augmentation du taux de sulfate libre dans l'acide phosphorique, en fait, selon la nature du problème nous distinguons divers types d'actions.

## IV.2.Réparation des fuites d'air au niveau de l'unité de broyage

Les fuites d'air ont une influence primordiale sur la qualité du phosphate car elles diminuent la dépression dans la chambre de broyeur, en effet la faible dépression dans la chambre de broyeur réduit la vitesse de soufflage de phosphate broyé, et par conséquent le temps de séjour de ce dernier dans la chambre de broyeur augmente ce qui conduit à un sur-broyage.

### État actuel

Le problème des fuites au niveau des parois de l'installation de préparation de phosphate est omniprésent, en effet, on estime que 4% du total des arrêts est dus aux fuites au niveau de l'unité de broyage, une moyenne de 4h/mois est consacrée pour réparer ces fuites qui ne cessent de réapparaître à nouveau.

Ceci nous mène de remettre en question l'efficacité des actions fait et de proposer des actions plus efficaces et durables.

### Actions proposées



Pour remédier au problème des fuites, nous proposons d'appliquer un revêtement intérieur des parois de la chambre de broyage avec un matériau composite pour la protection de ses surfaces contre l'érosion et la corrosion dues à l'écoulement du phosphate.

### Étude technico-économique

Pour revêtir la surface totale de la chambre de broyage qui est estimée à  $113\text{m}^2$ , on a besoin d'un volume de  $1,13\text{m}^3$  de matériau de revêtement (épaisseur de la couche = 10mm).

Le prix du matériau de revêtement est estimé à  $4000\text{DH}/\text{m}^2$ .

### **Au niveau du broyage :**

Etant donné que la granulométrie du phosphate est un facteur critique qui a une relation directe avec l'évolution des pertes chimiques. On a proposé d'installer un granulomètre, ayant pour rôle de mesurer la finesse du phosphate avant l'introduction dans la cuve d'attaque et ceci en calculant le pourcentage de refus de la maille.

Cet appareil servira pour les corrections apportées au niveau du broyage, recyclage total du phosphate, de la diminution du débit etc ... .

## **IV.3.Maintenance préventive des agitateurs périphériques**

Leur fonction principale se résume par la distribution de l'acide sulfurique dans la cuve d'attaque et par conséquent assurent une bonne homogénéité entre le phosphate et l'acide sulfurique, ce qui maximise le contact entre les deux, de ce fait, la réaction est aussi maximisée.

À noter qu'il y a déjà un plan de maintenance préventive des agitateurs périphériques et pour mener à bien les opérations de maintenance, nous proposons les recommandations suivantes :

- ◆ Il faut tout d'abord commander des agitateurs et leurs accessoires tout en respectant les spécifications données par le constructeur.
- ◆ Mettre à la disposition des opérateurs de maintenance les éléments permettant la surveillance et la détection des anomalies (dispositifs de mesure, analyseurs de vibration, procédures de réglage ...).



#### IV.4. Utilisation de l'anti-mousse

La formation des mousses résulte de l'attaque par l'acide sulfurique des impuretés organiques et des carbonates de calcium contenus dans le phosphate. La présence des mousses dans la cuve d'attaque aura les conséquences suivantes :

- ❖ Limitation du volume des cuves d'attaques;
- ❖ Entrave l'optimisation de la réaction;
- ❖ Mauvaise cristallisation (le film épais formé par les mousses stables surnageant la bouillie empêche le refroidissement de cette dernière) ainsi on aura une mauvaise Filtration de la bouillie suite à une mauvaise cristallisation.

#### Recommandations

L'utilisation de l'anti-mousse est bénéfique tant au niveau de la stabilité de la marche, de l'optimisation de la cristallisation et par conséquent augmente les chances de maîtrise du taux de sulfate libre.

#### IV.5. Optimisation du temps de séjour et du rapport acide sulfurique/phosphate

Notre but est de déceler l'effet de chacun de ces facteurs sur le taux de sulfate libre, le titre en  $P_2O_5$  de l'acide produit et de déterminer les interactions existantes entre ces facteurs.

Ceci pour déduire les valeurs optimales qu'on peut fixer pour ces facteurs, afin d'obtenir un acide phosphorique avec le minimum de sulfate libre et un titre optimum.

Pour ce faire, les plans d'expériences paraissent les plus adaptés tant de point de vue exploitation, coût et efficacité.

##### *IV.5.1 Introduction aux Plans d'expériences*



Les plans d'expériences sont utiles à toutes les personnes qui entreprennent des recherches scientifiques ou des études industrielles.

Ils sont applicables à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $y$ , et des variables,  $x_j$ , qui peuvent le modifier.

### Vocabulaire sur les plans d'expériences

Avant d'aller plus loin, il est important de bien définir le vocabulaire que nous allons employer :

- **Facteur** : un facteur est une variable, ou un état, qui agit sur le système étudié, il peut être de type continu ou discret.
- **Réponse** : la réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système.
- **Facteur significatif** : un facteur significatif est un facteur qui, lorsqu'il est modifié, modifie la réponse du système. Évidemment, un facteur non significatif sera un facteur qui n'a aucun effet sur la réponse du système ou dont l'effet est trop faible pour pouvoir être apprécié.
- **Niveau d'un facteur** : le niveau d'un facteur représente la valeur d'un paramètre à un stade particulier de l'expérience.

## IV.6.Problématique

Le système étudié ; unité d'attaque de l'atelier phosphorique MPII ; est complexes vu qu'il est piloté par de nombreux paramètres de conception et de réglage ( $X_1, X_2, X_i, \dots$ ), ces derniers peuvent être contrôlables ou non contrôlables. Contenant tous les paramètres susceptibles d'influencer les réponses, notre système peut être modélisé comme suit :

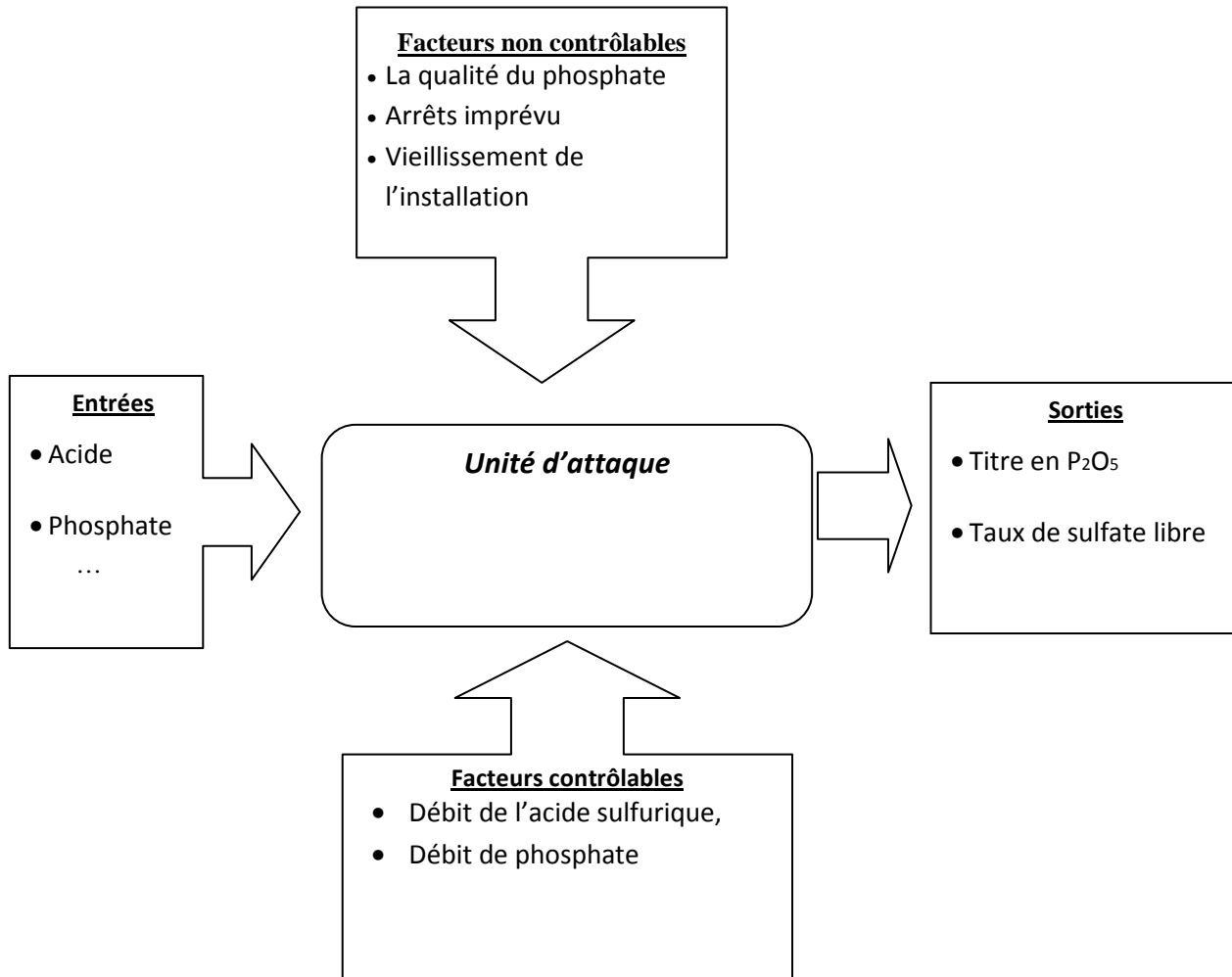


Figure n°9 : Schéma illustratif du système étudié

#### IV.7.Hypothèses

Pour la réalisation des expériences nous avons opté par des essais à échelle industrielle, malgré la marge d'erreur, le nombre de paramètres sur lesquels on peut agir sera réduit, d'où la nécessité de fixer un ensemble d'hypothèses:

- La qualité de phosphate est supposée invariable au cours des essais
- La granulométrie de phosphate à l'entrée de la cuve est supposée fixe;
- La température du milieu réactionnel est constante ainsi que la densité de l'acide phosphorique ;

Les facteurs auxquels nous pouvons accéder sont : le temps de séjour et le rapport H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Phosphate.





#### IV.8.Détermination des domaines d'étude des facteurs

Le choix du domaine d'étude de chaque facteur est rassemblé dans le **Tableau n°10**, les niveaux des facteurs feront l'objet de notre étude.

Niveau facteur	le rapport H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Phosphate	Temps de séjour (h)
Niveau bas	0.92	3.5
Niveau haut	1.10	5

**Tableau n°10 : Domaines d'étude des facteurs**

#### IV.9.Choix du plan d'expériences

Pour fixer le choix sur un plan d'expériences, il faut rendre compte des considérations suivantes

:

- La variation du rapport H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Phosphate est difficile voire impossible vu le risque de blocage d'attaque ; Pour ces raisons nous utiliserons un plan factoriel complet à deux niveaux, par ailleurs, il nous permettra de tenir compte de toutes les interactions entre les facteurs du système.

*N.B : La réalisation des essais au niveau industriel est très difficile voire impossible dans certaines cas, vu la multiplicité des paramètres difficilement maîtrisables, pour ces raisons on n'a pas pu réaliser des expériences.*

## Conclusion



Le travail présenté dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre, de la résolution d'un problème gênant qui touche la qualité du produit fini (Acide phosphorique).

Notre objectif a été de répondre aux besoins explicites des clients en termes de conformité de l'acide phosphorique 54% aux seuils suivants :

- Le titre en  $P_2O_5$  doit être supérieur ou égale à 54% ;
- Un taux de sulfate libre inférieur ou égal à 2% ;

Pour mener à bien ce travail et répondre à notre problématique on a adopté une méthodologie de résolution de problème tout en exploitant tant que possible :

- les outils industriels simplifiant la représentation puis l'interprétation des données
- la recherche des causes,
- l'apport des solutions et l'optimisation des résultats.

Sur la base des résultats obtenus on a pu apporter des actions et contre-mesures pour remédier aux dysfonctionnements et non-conformités enregistrés.

Enfin, l'étude que nous avons menée vise à aider à la maîtrise des principales étapes de fabrication de l'acide phosphorique et par conséquent livré un produit respectant les normes de qualité exigées par les clients.