



Année Universitaire : 2014-2015

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

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

**L'effet du dopage du phosphate par l'aluminium et la silice sur les  
performances de fabrication d'acide phosphorique par voie  
humide.**

**Présenté par:**

**EL ALAOUI HICHAM**

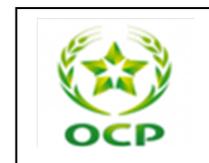
**Encadré par:**

- M. MAZOUZ HAMID (OCP JORF LASFAR)
- Pr. HARRACH AHMED (FST Fès)

**Soutenu Le 26 Juin 2015 devant le jury composé de:**

- Pr. SABIR Safia
- Pr. LAMCHARFI El Hadi
- Pr. HAZM Jamal Eddine
- Pr. HARRACH Ahmed

**Stage effectué à : L'office chérifien des phosphate – Pôle chimie Jorf Lasfar**





2014/2015

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

**Nom et prénom: EL ALAOUI HICHAM**

**Titre: L'effet du dopage du phosphate par l'Aluminium et la silice sur les performances de fabrication d'acide phosphorique par voie humide.**

**Résumé**

La cristallisation du sulfate de calcium a une influence sur la filtrabilité et le rendement de la réaction d'attaque du phosphate (récupération du  $P_2O_5$ ). Une bonne formation de cristaux va assurer une filtration efficace et une minimisation des pertes.

Dans le cadre de ce travail, l'objectif consiste à étudier l'effet du dopage de l'Aluminium et de la Silice sur les performances de fabrication d'acide phosphorique par voie humide au niveau du laboratoire en simulant le procédé industriel. Les résultats trouvés sont prometteuses : l'aluminium améliore considérablement le rendement et la filtrabilité tandis que la Silice a une petite amélioration sur le rendement mais elle a un effet négatif sur la filtrabilité.

L'étude du dopage du phosphate par un mélange Al-SiO<sub>2</sub> a prouvé que l'Aluminium augmente le rendement et la filtrabilité en présence d'une faible quantité de la Silice. Par contre la présence d'une quantité importante de la Silice modifié entièrement la forme des cristaux en augmentant le rapport  $\frac{\text{Longueur}}{\text{Largeur}}$  (formes aiguilles), alors que l'Aluminium favorise la croissance des cristaux dans toutes les directions.

**Mots clés :** dopage, acide phosphorique, cristallisation, sulfate de calcium dihydraté, gypse, filtrabilité, rendement en  $P_2O_5$

---

## DEDICACES

### *A mes très chers parents :*

*Ceux qui ont sacrifié pour que je puisse arriver à ce stade*

*Ceux qui ont souffert pour que je ne souffre pas*

*Et pour que je sois heureux*

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon grand amour,*

*Mon estime, ma vive gratitude, mon intime attachement*

*Et ma profonde affection.*

*Je ne serai et je ne pourrai vous remercier*

*Pour tous ce que vous avez faits pour moi*

*Et ce que vous faite jusqu'à présent.*

*Que dieu vous protège*

### *A Mon frère, mes sœurs et ma fiancée*

*Avec toute ma tendresse et le plein succès dans votre vie.*

### *A toute ma très chère famille*

*Je n'aurais espéré avoir meilleur que vous comme famille.*

*En guise de mon amour, je vous dédie le présent travail.*

### *A mes professeurs*

*Vous resterez toujours pour moi, un bon exemple.*

### *A tous mes amis ...*

*Enfin, à toute personne ayant participé de près ou de loin à la collaboration  
de ce travail*

---

## REMERCIEMENT

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

je présente mes sincères remerciements à mon encadrant à la faculté des sciences et techniques de Fès M. **HARRACH AHMED** pour la qualité de son encadrement, ses précieux conseils, ses encouragements, ses fructueuses orientations et son soutien tout au long du déroulement de ce stage.

Je tiens à remercier mon encadrant M. **MAZOUZ HAMID** pour avoir bien voulu m'accorder ce sujet et pour sa disponibilité, son aide, ces orientations tout au long de cette période Et pour le temps consacrer pour examiner et juger ce travail.

Mes meilleurs remerciements s'adressent à M. **ASRI MOHAMED** qui m'a mis en contact avec mon encadrant de stage.

Mes vifs remerciements vont aussi à mon parrain de stage Mme. **MAKHFI SOUAD**, pour sa disponibilité, son soutien et toute l'aide considérable qu'elle m'a fournie.

Ma profonde gratitude s'adresse également à Mme. **LAROUÏ ASMAA**, **M. BOUKSIB AZIZ**, **M. ARROUR SAMIR**, **M. MAHLOUB TAOUFIK** pour leurs collaborations, leurs disponibilités et leurs directives toujours constructives. Merci également à toute l'équipe du centre acide ainsi que tous le personnel du centre de recherche, pour leurs conseils durant toute la période de stage.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi au corps administratif et professoral de la faculté des sciences et technique de Fès, particulièrement les membres de jury; **Pr. SABIR.S**, **Pr. LAMCHARFI.E**, **Pr. HAZM.J**, **Pr. HARRACH.A** ; qui m'ont honorés,

## LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

Tableau 1 : Composition chimique du phosphate utilisé .....	27
Tableau 2: Granulométrie du phosphate .....	28
Tableau 3 : additifs utilisés dans le dopage du phosphate.....	28
Tableau 4: consommations spécifiques exprimées en Kg/tonne de phosphate. ....	33
Tableau 5 : les valeurs des deux niveaux du plan d'expérience .....	34
Tableau 6 : plan d'expérimentation .....	34
Figure 1 : Influence de la température et de la teneur en $P_2O_5$ sur la forme du sulfate de calcium. ....	8
Figure 2 : Procédé de fabrication d'acide phosphorique avec formation de l'hémhydraté [9]. ....	9
Figure 3 : procédé de fabrication d'acide phosphorique avec formation du dihydraté [9].....	10
Figure 4: Courbe de saturation et de sursaturation du sulfate de calcium dans une solution 30% $P_2O_5$ [11] ...	22
Figure 5 : Forme typique d'un cristal de gypse.....	22
Figure 6 : L'évolution du rendement chimique en présence de l'Aluminium et de la Silice. ....	35
Figure 7 : L'évolution de la filtrabilité en présence de l'Aluminium et de la Silice. ....	36
Figure 8 : Observations au microscope optique des cristaux du gypse formés .....	37
Figure 9 : L'évolution de la filtrabilité en présence du couplage Aluminate-Silice. ....	38
Figure 10 : L'évolution du rendement en présence d'un mélange Aluminium-Silice.....	39
Figure 11 : Effet de l'Aluminium et de la Silice sur le Rendement. ....	40
Figure 12 : effet de l'Aluminium et de la silice sur la filtrabilité. ....	40
Figure 13 : observations au microscope optique des cristaux de gypse formés .....	41

## ABREVIATIONS ET NOMENCLATURE

- **ACP** : acide phosphorique.
- **OCP S.A.** : Office chérifien des phosphates « société anonyme ».
- **MAP** : MonoAmmonium phosphate.
- **DAP** : DiAmmonium Phosphate.
- **TSP** : Triple Super Phosphate.
- **PPP** : Performance Phosphate Products.
- **IPSE** : l'institut de promotion socio-éducative.
- **R&D** : Direction de Recherche et développement.
- **DH/HH** : Dihemihydraté.
- **HDH** : Hemidihydraté.
- **M** : masse molaire
- **n** : nombre de mole
- **m** : masse
- **E<sub>s</sub>** : excès d'acide sulfurique
- **V<sub>acide Fort</sub>** : le volume d'acide fort dans la bouillie finale.
- **m<sub>bouillie</sub>** : la masse de la bouillie finale.
- **TS** : taux de solide de la bouillie.
- **ρ<sub>AF</sub>** : masse volumique d'acide fort
- **F<sub>t</sub>** : la filtrabilité
- **S** : surface
- **T** : le temps de filtration en jour (jr).

# Table des matières

<b>DEDICACES</b> .....	<b>I</b>
<b>REMERCIEMENT</b> .....	<b>II</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES</b> .....	<b>III</b>
<b>ABREVIATIONS ET NOMENCLATURE</b> .....	<b>IV</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>

## CHAPITRE 1 : FABRICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

I. PRESENTATION DE LA SOCIETE .....	3
1. Les catégories De produits .....	3
2. Présentation de l'OCP S.A. en bref.....	4
3. Service d'accueil : direction de Recherche et développement (R&D) Jorf Lasfar .....	5
II. GENERALITE SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE .....	6
III. PROCEDES DE FABRICATION .....	6
1. Procédé par voie thermique.....	7
2. Procédé par voie humide .....	7
2.1 Matières premières .....	7
3. Cristallisation du sulfate de calcium : diagramme de « NORDENGREEN » .....	8
3.1 Procédés à simple cristallisation.....	9
3.2 Procédés avec recristallisation .....	11
IV. CONCLUSION .....	11

## CHAPITRE 2 : FABRICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE A L'OCP

I. INTRODUCTION .....	12
II. FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE A L'OCP S.A. ....	12
1. Procédé Rhône Poulenc.....	12
2. Procédé JORF (REVAMPING) .....	13
III. CRITERES DE PERFORMANCE DE L'UNITE ATTAQUE FILTRATION .....	14
1. Paramètres de marche.....	14
1.1 Les paramètres de l'attaque .....	14
1.2 Les paramètres de la filtration .....	16
2. Performances d'une unité attaque filtration.....	16

## CHAPITRE 3 : CRISTALLISATION DU SULFATE DE CALCIUM

I. INTRODUCTION .....	18
II. DEFINITION .....	18
1. La cristallisation.....	18
2. Solubilité.....	19
3. Sursaturation .....	19
III. ETAPES DE LA CRISTALLISATION .....	20
1. Nucléation.....	20
2. Croissance .....	20
3. Agglomération .....	21
IV. CRISTALLISATION DU SULFATE DE CALCIUM .....	21
1. Cristaux de gypse.....	22
2. Origines des pertes en $P_2O_5$ .....	23
2.1 Perte en $P_2O_5$ inattaqué.....	23
2.2 Perte en $P_2O_5$ syncristallisé .....	24
2.3 Perte en $P_2O_5$ soluble eau .....	24
3. Formes courants des cristaux de gypse .....	25

# Table des matières

---

V. CONCLUSION .....	25
<b>CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE DU DOPAGE DU PHOSPHATE PAR L'ALUMINIUM ET LA SILICE.</b>	
I. INTRODUCTION .....	27
II. PROTOCOLE OPERATOIRE.....	27
1. <i>Les réactifs</i> .....	27
2. <i>Conditions d'attaque et filtration</i> .....	28
3. <i>Bilan matière en acide sulfurique et phosphorique</i> .....	28
3.1 Bilan en acide sulfurique .....	28
3.2 Bilan en acide de retour .....	30
4. <i>Mode opératoire</i> .....	31
4.1 Attaque .....	31
4.2 Filtration.....	31
4.3 Détermination l'excès de l'acide sulfurique .....	32
III. DOPAGE PAR LES ADDITIFS .....	32
1. <i>1<sup>ère</sup> partie : dopage par l'Aluminium ou la silice</i> .....	32
2. <i>2<sup>ème</sup> partie : dopage par un mélange Aluminium-Silice</i> .....	33
IV. RESULTATS ET DISCUSSION .....	35
A. <i>1<sup>ère</sup> partie : dopage par l'Aluminium ou la silice</i> .....	35
1. L'évolution du rendement chimique de la réaction d'attaque.....	35
2. L'évolution de la filtrabilité .....	36
3. Caractérisation physique du gypse par microscope optique.....	37
B. <i>2<sup>ème</sup> partie : dopage par un mélange Aluminium-Silice</i> .....	38
1. L'évolution de la filtrabilité .....	38
2. L'évolution du rendement chimique .....	39
3. Etude des effets : plan d'expérience .....	39
4. Caractérisation physique du gypse par microscope optique .....	41
V. DISCUSSIONS .....	41
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>.....</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>.....</b>

## Introduction générale

L'acide phosphorique (ACP) est le deuxième acide le plus produit après l'acide sulfurique. Il est utilisé comme matières premières pour la production de détergents, des produits alimentaires des approvisionnements alimentaires pour des bétails, des pâtes dentifrices et des engrais. L'ACP commerciale est principalement fabriqué en utilisant des procédés thermiques et humides [1].

Dans le procédé thermique, l'ACP est produit tout d'abord par une réduction de la roche phosphatée, suivie d'une oxydation et hydratation [2]. Cependant, le procédé par voie humide consiste à une attaque du minerai broyé (phosphate) par un acide fort (acide sulfurique) donnant naissance à la production de l'acide phosphorique brut, qui contient une variété d'impuretés qui varient en fonction de l'origine du minerai [2]. En effet Le minerai de phosphate se compose en plus du phosphate de calcium, d'autres constituants tels que :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{SiO}_2$ ... Ses constituants sont considérés comme des impuretés et peuvent avoir un effet négatif lors de la production d'ACP.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  sont largement étudiés dans plusieurs travaux, pour leurs effets positifs sur l'amélioration du rendement de fabrication d'acide phosphorique.

L'objectif du présent travail consiste à étudier l'effet du dopage de la roche phosphatée par Al et Si sur la forme des cristaux de gypse et leur distribution granulométrique et par conséquent sur la filtrabilité et le rendement en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la production en se basant sur une étude réalisée par une société appelée Faisons <sup>1</sup>[3] pour la détermination des ratios  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2/\text{F}$ .

Ce rapport est organisé de la façon suivante :

- Le premier chapitre sera consacré à une présentation de l'OCP S.A., du centre de recherche et développement et une étude bibliographique de la fabrication d'acide phosphorique par voie humide.
- Le deuxième chapitre sera destiné à l'étude des procédés de fabrication de l'ACP à l'OCP, en particulier l'unité attaque-filtration, et les critères de marche de cette unité.

---

<sup>1</sup> Faisons était une société pharmaceutique britannique, Il a été acquis par la société Rhône-Poulenc en 1995.



## Introduction générale

---



- L'étude de la corrélation entre la cristallisation du gypse et la filtrabilité constitue l'objectif du troisième chapitre.

- Le quatrième chapitre sera destiné à l'étude expérimentale du dopage de phosphate par l'Aluminium et la Silice.

# Chapitre 1 : Fabrication d'acide phosphorique

## Résumé

Le processus de production de l'acide phosphorique est décrit en détail dans ce premier chapitre. Ainsi que les différentes formes de cristallisation de sulfate de calcium dans divers conditions (température, concentration,...)

## I. Présentation de la société

L'OCP S.A. porte en lui un héritage unique au Maroc et dans le monde. De cet héritage, découlent des responsabilités économique, sociale et environnementale cruciales. Celles-ci positionnent OCP S.A. en leader incontournable du développement économique national et font de lui un acteur clé de la sécurité alimentaire mondiale [4].

OCP S.A. occupe une place particulière dans l'histoire industrielle du Maroc ; le Groupe est le premier exportateur au monde de minerai, leader sur le marché de l'acide phosphorique et un acteur de poids dans les engrais solides. Cette performance, OCP en puise les racines dans son histoire et dans une expérience accumulée de 90 ans, depuis sa création en 1920 [4].

Depuis 1975, le Groupe OCP S.A a évolué sur le plan juridique, pour devenir en 2008 une société anonyme dénommée «OCP S.A» dont le siège est à Casablanca [4].

De quelques centaines de personnes à sa création, pour un chiffre d'affaires de 3 millions de Dollars US, OCP S.A. a réalisé un chiffre d'affaires de 46 milliards de dirhams en 2013 et compte près de 23 000 collaborateurs [4].

### 1. Les catégories De produits

#### ✓ Roche phosphatée

La teneur de la roche en phosphore, mesurée en pourcentage de pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) détermine sa qualité. A moins de 30 % de  $P_2O_5$ , le minerai subit un premier traitement, sous forme de séchage et d'enrichissement par voie humide ou sèche [4].

#### ✓ Acide phosphorique

Produit intermédiaire entre le minerai et les engrais, l'acide phosphorique standard est en fait le fruit d'un enrichissement de la roche obtenu par réaction avec de l'acide sulfurique à concentrations distinctes [4].

L'acide phosphorique purifié, produit en moindres mesures, est fabriqué à partir d'acide phosphorique standard et il est destiné à des applications alimentaires et industrielles.

L'OCP est le premier exportateur mondial d'acide phosphorique avec 47 % de parts de marché [4].

## ✓ Engrais phosphatés

- Le MAP (MonoAmmonium phosphate) : engrais binaire composé de deux éléments fertilisants, le phosphore et l'azote ;
- le DAP (DiAmmonium Phosphate) : engrais binaire composé de deux éléments fertilisants : le phosphate et l'azote. Il s'agit également de l'engrais le plus répandu ;
- Le TSP (Triple Super Phosphate) : engrais entièrement phosphaté ;
- Les NPK : engrais ternaires composés des trois éléments phosphore, azote, potasse, et enrichis au soufre ;
- Les Performance Phosphate Products (PPP) constituent de nouveaux produits d'OCP S.A. à haute valeur ajoutée permettant de répondre aux besoins spécifiques des agriculteurs. A date, OCP S.A. a développé quatre familles de PPP : PPP Direct Application, PPP Complex Fertilizers, PPP Animal Feed et PPP Soluble Fertilizers.

OCP est le 2<sup>ème</sup> exportateur mondial d'engrais phosphatés avec 19 % de parts de marché.

## 2. Présentation de l'OCP S.A. en bref

### Leadership économique [4].

- ✓ 150 clients dans le monde ;
- ✓ 20,2% des exportations nationales ;
- ✓ 1<sup>er</sup> exportateur mondial de phosphate sous toutes ses formes ;
- ✓ 1é milliards de dirhams investissements engagés ;
- ✓ 18 filiales et JV ;
- ✓ 23 000 collaborateurs.

### Excellence environnementale [4].

- ✓ 20 % baisse de consommation d'eau par tonne de phosphate dans les installations minières ;
- ✓ 25 % baisse de la consommation en eau dans les unités d'acide phosphorique ;
- ✓ 3 millions m<sup>3</sup> par an d'eau sera économisée grâce au Slurry Pipeline ;
- ✓ 150 000 tonnes de déchets à valeur minérale valorisés ;
- ✓ 1 700 tonnes de déchets à valeur énergétique valorisés ;
- ✓ 350 575 arbres plantés dans le cadre du programme de réhabilitation des sols ;
- ✓ Plus de 80 % des eaux de boues de lavage récupérées et réinjectées dans le processus ;

### Engagement sociétal [4].

- ✓ 3 millions de cartables distribués aux enfants scolarisés dans les sites OCP S.A. ;

- ✓ 7 119 élèves à l'institut de promotion socio-éducative (IPSE) ;
- ✓ 5 skills Centers pour l'épanouissement et le développement de la jeunesse local ;
- ✓ 600 à 1 000 adhérents : capacité d'accueil de chaque Skills Center ;
- ✓ 15 000 agriculteurs indiens bénéficiaires du programme Développement Agricole de la Fondation OCP S.A. ;
- ✓ +200 Associations soutenues via le programme de renforcement des capacités des associations ;
- ✓ 7 440 agriculteurs bénéficiaires de la Caravane OCP S.A.

### **3. Service d'accueil : direction de Recherche et développement (R&D) Jorf Lasfar**

Avec plus de 170 chercheurs – comprenant des docteurs, des ingénieurs et des techniciens de haut niveau, la R&D chez OCP S.A. couvre entièrement la chaîne de valeur industrielle du Groupe, depuis la géologie jusqu'au produit final [5].

La principale mission de R&D chez OCP S.A. :

- ✚ Conduire l'innovation dans l'industrie du phosphate ;
- ✚ Développer de nouveaux produits et de nouvelles technologies, créer de la valeur et sauvegarder la prédominance d'OCP S.A. ;
- ✚ Améliorer la performance des opérations d'OCP S.A. et renforcer ses capacités technologiques ;
- ✚ Mettre en place une R&D de niveau mondial au service d'un Groupe de notoriété mondiale.

La R&D d'OCP S.A. est menée à travers trois divisions soigneusement planifiées [5]:

- Le premier service est la R&D opérationnelle qui est étroitement liée à la production et aux procédés industriels. Elle vise à améliorer les performances de production, particulièrement en termes d'efficacité, de protection contre la corrosion des équipements et des aménagements, et d'efficacité énergétique ;
- Le deuxième service, connu sous le nom de R&D de différenciation, fait référence à la recherche permanente sur l'amélioration de la qualité des produits, afin que les produits de l'OCP se distinguent sur le marché ;
- Le troisième service est la recherche perturbatrice. Elle vise à créer de nouveaux produits, des produits de niche et des technologies innovantes avec un souci constant des ap-

proches écologiques. Basée sur une innovation continue et ouverte, cette recherche de pointe est le principal levier de l'innovation.

## II. Généralité sur l'acide phosphorique

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  [6], est un solide cristallin qui fond  $42,35\text{ }^\circ\text{C}$  [7]. Il est ordinairement stocké et vendu sous forme de solution. C'est le principal dérivé actuel de la chimie du phosphore et un intermédiaire indispensable pour l'élaboration de plusieurs produits notamment :

- ✓ Dans la chimie minérale : les engrais, les détergents, l'alimentation animale, le traitement des métaux,..... ;
- ✓ Dans la chimie organique : les plastifiants, les insecticides, les additifs pour essences et huiles lubrifiantes...

Acide phosphorique est une désignation imprécise, dans le sens où huit acides de phosphore sont connus commercialement, parmi lesquels quatre sont phosphoriques : hypophosphorique  $H_4P_2O_6$ , pyrophosphorique  $H_4P_2O_7$ , métaphosphorique  $HPO_3$  et orthophosphorique  $H_3PO_4$ . Bien que le terme acide phosphorique soit inapproprié, il est néanmoins celui utilisé tant par les producteurs que par les distributeurs pour désigner l'acide orthophosphorique. Pour une plus grande confusion dans l'industrie des engrais, le terme d'acide phosphorique est présenté comme un synonyme de pentoxyde de phosphore  $P_2O_5$ . Dans toutes ces désignations imprécises, il existe pourtant un consensus universel: l'unité  $P_2O_5$  est le dénominateur commun pour exprimer la teneur en phosphore tant dans l'acide phosphorique que dans la roche phosphatée. Des huit acides de phosphore, cinq résultent de la combinaison d'anhydrides phosphoreux et phosphoriques [6].

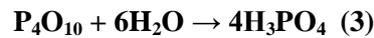
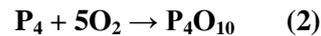
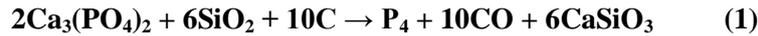
## III. Procédés de fabrication

En générale deux procédés sont utilisés avec différentes matières premières pour la production de l'acide phosphorique:

- ✓ Procédé de fabrication par voie thermique, qui est le moins utilisé à cause du besoin d'une grande énergie.
- ✓ Procédé de fabrication par voie humide qui va être détaillé dans la suite de cette étude.

## 1. Procédé par voie thermique

Le procédé par voie thermique Consiste à une réduction du phosphate à haute température conduisant à la sublimation du phosphore qui est ensuite oxydé par l'oxygène et récupéré sous forme de  $P_2O_5$ . Ainsi, l'acide phosphorique est préparé par hydratation du  $P_2O_5$  obtenu. Ce procédé permet de produire un acide de grande pureté, cependant, le coût énergétique élevé limite son utilisation [8].



La production d'acide phosphorique par voie thermique, présente l'avantage de fournir un acide avec un grand degré de pureté, mais sa consommation élevée en énergie limite son utilisation [8].

## 2. Procédé par voie humide

l'acide phosphorique ,ou plus correctement acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , résulte de l'attaque des phosphates naturels par un acide fort (en général acide sulfurique, mais acides nitriques ou chlorhydriques peuvent également être utilisés) .Avec ces deux derniers acides, il y a formation de sels solubles pouvant rendre la séparation de l'acide phosphorique difficile ou économiquement impraticable [6].

La réaction principale de l'attaque de la roche phosphatée par l'acide sulfurique, donne le sulfate de calcium comme sous-produit selon la réaction suivante :



Avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide, ...), défient la forme de cristallisation du sulfate de calcium, généralement il existe des procédés à simple cristallisation et des procédés avec recristallisation.

### 2.1 Matières premières

**Phosphate :**

Les minerais de phosphate sont trouvés dans deux origines géologiques principales : igné ou sédimentaire. Les minéraux de phosphate des deux types de minerais font partie du groupe apatite, dans lequel les variantes les plus couramment rencontrées sont le fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ , et le francolite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$  [9].

## Acide sulfurique :

Les types de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  essentiellement utilisés comme matière première dans la production d'acide phosphorique sont produits à partir de l'acide sulfurique (acide mortel et l'acide usagé) [9]. Les quantités d'impuretés introduites dans le processus par le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont généralement faible ou négligeable comparées à la quantité introduite par la roche phosphatée

### 3. Cristallisation du sulfate de calcium : diagramme de « NOR-DENGREEN »

Les différentes zones de stabilité du sulfate de calcium sont données par le diagramme de « NORDENGREEN ». Suivant la concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et les conditions de température, le sulfate de calcium [10] :

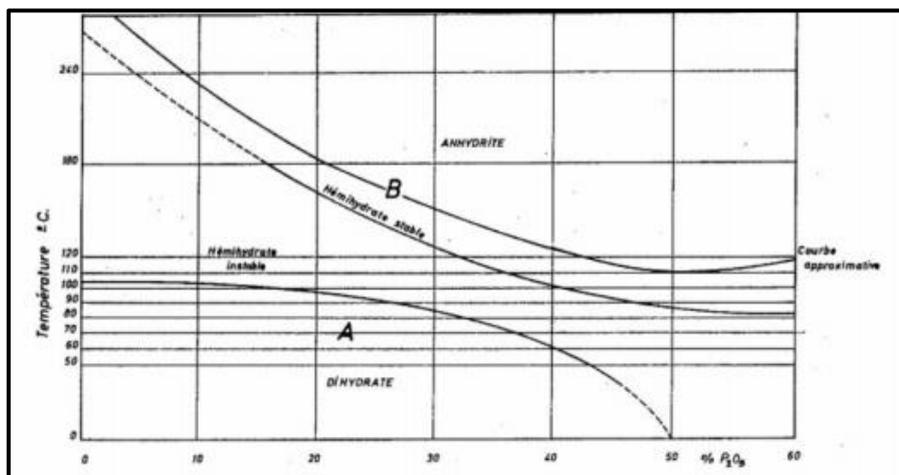


Figure 1 : Influence de la température et de la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur la forme du sulfate de calcium.

Il apparaît que la teneur en eau de cristallisation du  $\text{CaSO}_4$  diminue quand la température augmente jusqu'à l'obtention, pour un maximum de température, d'un  $\text{CaSO}_4$  anhydre. Inversement si la température diminue, la teneur en eau de cristallisation augmente.

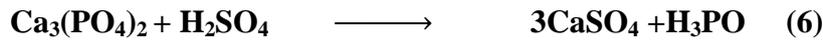
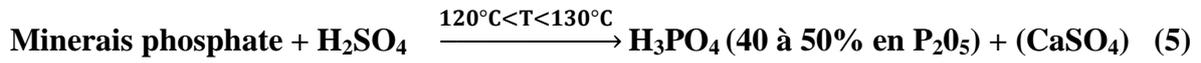
Le dihydraté est formé dans la zone située au-dessous de la courbe (A), l'hémihydraté instable apparaît entre les courbes (A) et (B), et au-dessus de la courbe

# Chapitre 1 : Fabrication d'acide phosphorique

(B) se produit l'hémihydraté stable. Pour un acide phosphorique 29% en  $P_2O_5$ , on travaille à des températures inférieures à  $85^\circ C$  pour avoir un dihydraté stable.

### 3.1 Procédés à simple cristallisation

- ✓ **Procédé avec formation d'anhydrite:**  $n = 0$  ;  $CaSO_4$  (40 à 50%  $P_2O_5$  à  $120-130^\circ C$ ) :



Avec ce type de procédé, la température du milieu réactionnel devra être entre  $120$  et  $130^\circ C$  et l'acide brut produit peut atteindre une concentration de  $50\%$  en  $P_2O_5$ .

- ✓ **Procédé avec formation d'hémihydraté :**  $n = 0.5$  ;  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  (40 à 50%  $P_2O_5$  à  $90-110^\circ C$ ) :

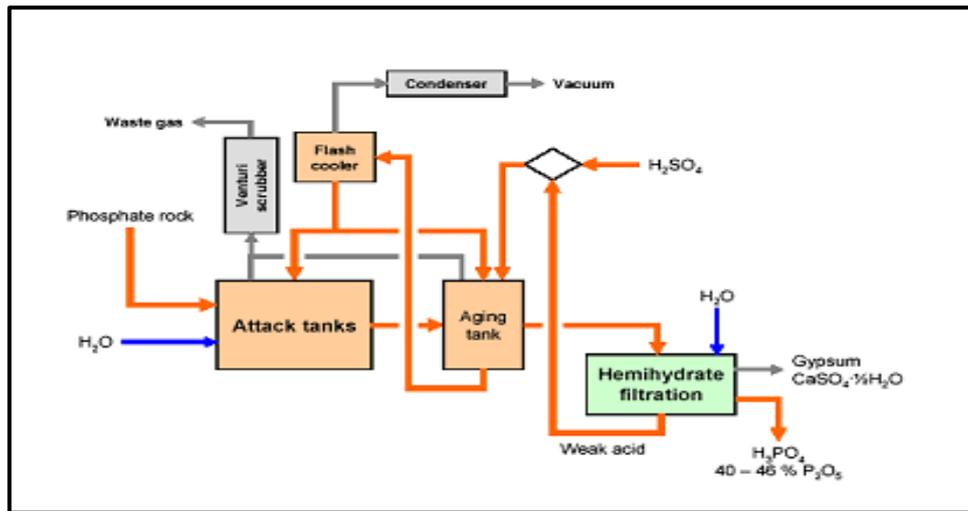
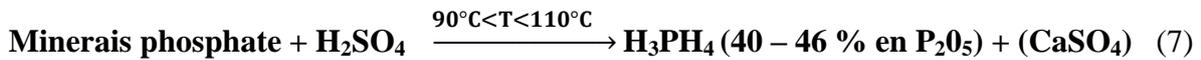
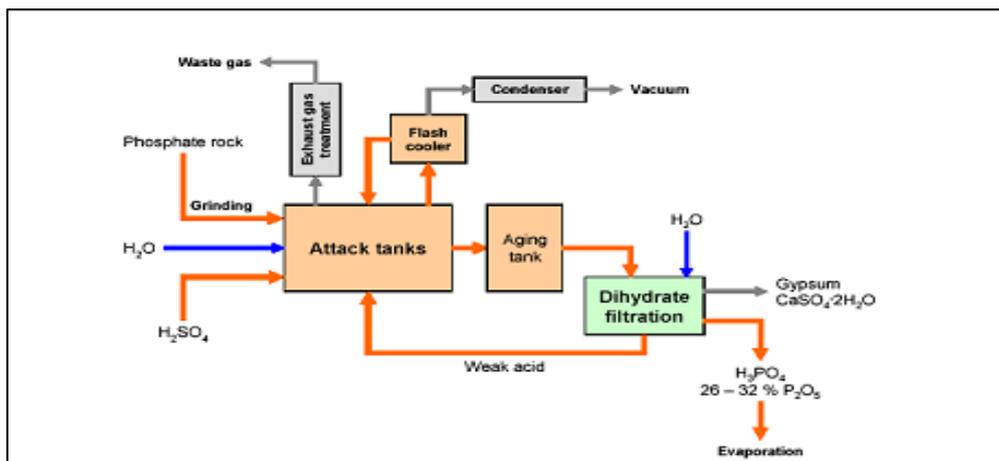


Figure 2 : Procédé de fabrication d'acide phosphorique avec formation de l'hémihydraté [9].



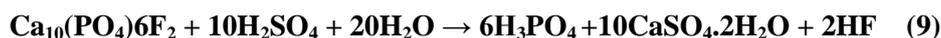
Il reste un procédé difficile à maîtriser car la forme hémihydratée du sulfate de calcium a tendance à se réhydrater. L'acide obtenu est constitué à plus de  $40\%$  de  $P_2O_5$ , le taux d'impuretés du phosphogypse étant assez élevé [9].

- ✓ **Procédé avec formation de dihydraté** :  $n = 2$  ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (26 – 32 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  à  $T < 90^\circ\text{C}$ ).



*Figure 3 : procédé de fabrication d'acide phosphorique avec formation du dihydraté [9].*

La réaction de production d'acide phosphorique selon le procédé dihydraté est :

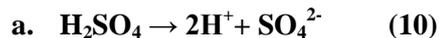


Le Procédé dihydraté : conduit à un acide avec une teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  pouvant varier de 28 à 32%. Comparativement aux autres procédés précédemment décrits, les avantages liés à ce procédé sont multiples :

- dépenses de capitaux et coûts de production et de maintenance moins élevés ;
- possibilité d'utilisation de roches humides sans aucune limitation qualitative ;
- meilleure capacité de traitement de diverses roches phosphatées ;
- production de plus d'acide mais phosphogypse obtenu assez impur (composés fluorés de 1.5 à 2.5%)

La réaction (9) est une simplification de ce qui, réellement, se déroule dans le réacteur. Elle peut être sous-divisée en trois réactions parallèles et simultanées [11] :

- 1) ionisation instantanée de l'acide sulfurique dès la dispersion dans le réacteur :



- 2) attaque des particules de roche phosphatée par les ions  $\text{H}^+$ , dispersés dans le mélange réactionnel :

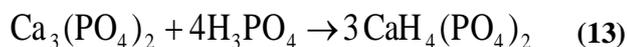


- 3) cristallisation consécutive après réaction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  avec les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  :

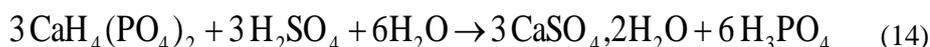


Dans le cas où le rapport  $H_3PO_4/H_2SO_4$  est élevé dans le milieu réactionnel, on considère que la réaction globale s'effectuera en deux étapes [11]:

- l'attaque du phosphate par l'acide phosphorique pour donner une solution de phosphate monocalcique:



- l'attaque du phosphate monocalcique par l'acide sulfurique pour aboutir à la formation de l'acide phosphorique et la précipitation du sulfate de calcium:



Les autres éléments, présents initialement dans le minerai (tableau 1), passent en solution à l'état de sels et précipitent partiellement avec le sulfate de calcium, dont le degré d'hydratation dépend de la concentration en acide utilisée et de la température [6].

## 3.2 Procédés avec recristallisation

Les principaux procédés avec recristallisation sont [11] :

### ✚ Dihemihydrate (DH/HH):

- réaction dans les conditions de formation du dihydraté ;
- Acide produit 32-35%  $P_2O_5$  ;
- La séparation du dihydraté se fait sans lavage du gâteau ;
- Conversion en hémihydraté et lavage à contre-courant du gâteau de l'hémihydrate.

### ✚ Hemidihydraté (HDH):

- Réaction dans les conditions de l'hémihydrate ;
- Acide produit 46-52%  $P_2O_5$  ;
- Lavage à contre-courant la désintégration du gâteau de l'hémihydrate dans le réservoir de recristallisation ;
- Recristallisation pour récupérer les pertes et filtration du gâteau dihydraté.

## IV. Conclusion

La fabrication d'ACP peut être réalisée selon plusieurs voies en changeant les conditions de la réaction qui vont influencer le processus de cristallisation de sulfate de calcium.

Ce chapitre a détaillé le procédé dihydraté, qui est adapté pour la fabrication d'ACP à l'OCP.

## Chapitre 2 : Fabrication d'acide phosphorique à l'OCP

### *Résumé*

Ce chapitre comprend une description des procédés de fabrication d'acide phosphorique, en particulier, à Maroc Phosphore Jorf Lasfar, et une définition des principaux indicateurs de performance d'une unité d'attaque filtration.

### I. Introduction

A l'OCP Jorf Lasfar deux procédés sont adaptés pour la fabrication d'ACP ou chacun possède ses propres caractéristiques. Ce chapitre va décrire en détail les deux procédés, en particulier l'unité d'attaque filtration, ainsi que les conditions de marche assurant une production optimale.

### II. Fabrication de l'acide phosphorique à l'OCP S.A.

#### 1. Procédé Rhône Poulenc

##### Description :

L'atelier de fabrication de l'acide phosphorique 29% dispose de trois lignes de production selon le procédé Rhône Poulenc comprenant:

##### ✓ Unité Broyage (annexe 1) :

Le phosphate brut est alimenté par une trémie comportant un extracteur vibrant qui assure le débit nécessaire pour l'attaque. Cet extracteur alimente un transporteur à bande qui achemine le phosphate vers l'élévateur à godets passant par un déferrailleur pour enlever les pièces métalliques qui présentent un danger pour les équipements. Le phosphate passe par deux couloirs vibrants pour alimenter par suite les cribles. Le refus est introduit par gravité dans le broyeur afin de faire le circuit fermé et rejoindre le phosphate brut dans l'élévateur à godet, alors que le passant est repris par une aéroglossière et ensuite un second élévateur à godet avant d'être acheminé vers l'attaque par le biais d'un redler. Le surplus est récupéré dans silo de stockage et peut être extrait par fluidisation.

##### ✓ Unité d'attaque filtration (annexe 1):

##### Section attaque :

Elle est constituée d'une seule cuve agitée dans laquelle s'effectue l'attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique en présence d'acide de retour. La cuve est équipée d'un agitateur central qui assure l'homogénéisation et quatre disperseurs pour la dispersion de l'acide sulfurique et six refroidisseurs pour le refroidissement de la bouillie. Ce refroidissement s'effectue par balayage d'air qui évacue les effluents gazeux de la cuve vers le circuit d'assainissement comportant un venturi et une tour de lavage. La cuve déborde dans une cuve de passage avant que la bouillie soit acheminée vers le filtre, cette cuve de passage a pour but de maintenir un niveau constant dans la cuve d'attaque.

### **Section filtration :**

La bouillie formé dans la section attaque doit être filtré pour récupérer l'acide produit et évacuer le gypse, cette séparation est réalisée au moyen d'une dépression créée par une pompe à vide, alors qu'une vis d'Archimède extrait le gypse et l'évacue par l'eau de mer.

L'acide fort est envoyé au stockage, l'acide moyen est pompé vers la cuve d'attaque et l'acide faible est pompé vers le premier lavage.

Le filtre comporte essentiellement une table tournante et une boîte à vide pour collecter les filtrats. Le filtre est divisé en cinq secteurs : pré-secteur, secteur fort, secteur moyen, secteur faible et secteur de lavage.

Le gâteau ainsi formé lors de la filtration subit deux lavages successifs par acide faible à la première nacelle et l'eau gypseuse à la deuxième nacelle pour minimiser les pertes en  $P_2O_5$  soluble eau.

Le secteur faible résultant du lavage du secteur moyen par l'eau gypseuse, constitue l'acide du premier lavage (acide faible).

Le lavage des toiles se fait avec l'eau de procédé et assuré par deux rangés de pulvérisateurs adéquats et réglables en direction et recouvrant la largeur de la table, le filtrat du secteur lavage toiles constitue l'eau gypseuse du deuxième lavage.

## **2. Procédé JORF (REVAMPING)**

### **Description**

Le nouveau procédé de production de l'acide phosphorique mis au point sur cinq lignes de fabrication d'acide phosphorique, est fondé sur l'augmentation de la capacité nominal de production d'acide 29% de 550 à 750 t  $P_2O_5$  /j/ligne, soit une augmentation de capacité de 40% grâce aux améliorations au niveau du broyage et de la section d'attaque

#### **✓ Unité Broyage (annexe 2):**

L'amélioration introduite aux unités broyage des lignes REVAMPING consiste à augmenter la charge broyante tout en passant au circuit ouvert : le refus des cribles est acheminé par gravité au broyeur, une fois broyé il rejoint le passant des cribles par le biais d'un redler 02/T19 puis le produit alimente le redler 02/T13 par le redler 02/T10 qui

a remplacé l'aérogliissière, ainsi le reste du circuit est semblable avec le circuit Rhône Poulenc.

### ✓ **Unité attaque filtration (annexe 2) :**

Le principe repose sur l'augmentation du volume réactionnel par installation d'un digesteur agité et sur l'augmentation de la capacité de refroidissement au moyen d'évaporation d'eau sous vide dans le Flash Cooler. Dans ce dernier, l'acide sulfurique nécessaire à la réaction est introduit par un injecteur dilueur qui reçoit l'acide moyen recyclé. L'acide sulfurique est ainsi dilué et mélangé à la bouillie en circulation pour assurer une bonne homogénéisation et éviter les surconcentrations locales d'acide sulfurique. La bouillie est introduite par le pied du Flash Cooler et déborde dans une jambe barométrique plongeant dans le digesteur. La chaleur de dilution extraite par une évaporation sous vide.

Le phosphate broyé alimente une trémie tampon, puis extrait avec un débit régulé par le dosomètre, ainsi il est acheminé vers le digesteur par deux redler.

Le phosphate alimente une jupe qui affleure la surface de la bouillie pour éviter tout entraînement du phosphate par le courant d'air balayant le digesteur.

La bouillie s'écoule vers la cuve d'attaque par trop plein, elle est refroidie de 84°C à 80°C au moyen des agitateurs de la surface et le ventilateur d'assainissement. Le rôle de la cuve d'attaque est de parfaire la réaction en offrant plus de temps de séjour et promouvoir la cristallisation du gypse.

L'eau de mer du condenseur des effluents du Flash Cooler est acheminée vers la trémie à gypse afin de repulper le gypse produit vers la fosse.

### **III. Critères de performance de l'unité attaque filtration**

#### **1. Paramètres de marche**

La marche de l'unité attaque filtration est conditionnée par plusieurs paramètres clés qui influencent les performances de cette unité :

##### **1.1 Les paramètres de l'attaque**

L'attaque est une étape clé et primordiale qui affecte en grande partie les performances de l'unité, elle est régit par les paramètres suivant :

##### **a. Sulfates libre :**

Elle conditionne la cristallisation du gypse et les pertes en  $P_2O_5$  :

- ✓ Une teneur élevée en acide sulfurique entraîne la décroissance de la solubilité du gypse et par suite un début de blocage d'attaque.
- ✓ Une teneur faible en acide sulfurique limite l'attaque des phosphates, ce qui engendre des pertes en phosphate monocalcique ( $P_2O_5$  syncristallisé) dans le gypse.

La stabilité des sulfates dans la cuve d'attaque est un indicateur de stabilité de la marche. Elle est tributaire de l'état du dosomètre ainsi que de l'efficacité de l'agitation qui permet d'homogénéiser la bouillie et d'éviter les points de sursaturation et de défaut des sulfates.

### **b. Température de la bouillie**

Une augmentation de la température favorise l'attaque. Cependant, une température élevée influence la croissance des cristaux du gypse, on se trouve dans le domaine de formation des semi-hydrates ce qui entraîne le colmatage du filtre, les difficultés de lavage du gâteau et par suite des pertes en  $P_2O_5$  soluble eau. Pour maintenir une température adéquate dans la cuve d'attaque, on doit veiller sur les points suivants :

- ✓ L'étanchéité de la cuve ;
- ✓ L'état du ventilateur d'aspiration des gaz ;
- ✓ La disponibilité des agitateurs refroidisseurs.

### **c. La densité acide fort**

Une augmentation de la concentration de l'acide fort favorise la cristallisation du gypse sous forme hémihydraté et engendre une mauvaise filtration et des pertes considérable en  $P_2O_5$  soluble eau.

### **d. La granulométrie du phosphate broyé**

Une granulométrie très fine favorise l'attaque vue la surface réactionnelle qui se présente, tandis que cette attaque poussée entraîne une élévation de température qui déplace la réaction vers la formation de l'hémihydraté.

### **e. Taux de solide**

Le taux de solide conditionne la densité de la bouillie. Quand le taux de solide augmente, l'agitation de la bouillie, ainsi que son homogénéisation devient difficile, ce qui entraîne des pertes au niveau du taux de conversion.

### f. Qualité phosphate

La qualité du phosphate est un paramètre clé qui influence énormément la marche de l'unité attaque filtration, en particulier sa teneur en impuretés.

Le processus de cristallisation du sulfate de calcium est fortement influencé par la nature et la proportion des impuretés dans le milieu réactionnel, ce processus définit la structure et la morphologie des cristaux formant le gâteau du gypse, et conditionne les performances aussi bien en capacité qu'en rendement.

Le phosphate consommé à Maroc Phosphore III et IV connaît des fluctuations en matière de sa composition ce qui rend la conduite de la production difficile. En outre de la carence de certains éléments important dans la phase de cristallisation, il y a un excès en matières engendrant des mousses ce qui nécessite l'injection d'un anti-mousse.

### 1.2 Les paramètres de la filtration

#### a. Densité du filtrat de la bouillie

Le contrôle de la densité du filtrat de la bouillie permet en général de maîtriser la qualité d'acide produit. En effet, un phosphate riche en oxyde entraîne une augmentation de la densité filtrat sans une influence sur la teneur en  $P_2O_5$ .

#### a. Vitesse du filtre

L'épaisseur du gâteau est parmi les paramètres sur lequel il faut veiller pour une filtration optimale et un vide bien maîtrisé. Cet épaisseur est conditionnée par la vitesse du filtre, plus la vitesse est grande plus l'épaisseur du gâteau diminue et moins le filtre est efficace vu l'usure et la non planéité de la table tournante, et les pertes en soluble eau.

#### a. Vide

C'est le gradient de pression entre les deux côtés du gâteau formé. Cette différence de pression dépend essentiellement de la qualité de cristallisation, de la présence des prises d'air dans le filtre et dans les circuits associés, et de l'état de la pompe à vide.

## 2. Performances d'une unité attaque filtration

Les critères qui déterminent en grande partie les performances d'une unité attaque filtration sont essentiellement le rendement chimique, la qualité d'acide produit, la productivité et la consommation spécifique des matières premières et des utilités.

#### a. Rendement chimique :

Il représente les pertes en  $P_2O_5$  dans le gypse évacué, ces pertes sont classées comme suit:

- ✓ **Pertes en inattaqué**
- ✓ **Pertes en syncristallisé**
- ✓ **Pertes en soluble eau**

**b. Qualité d'acide produit :**

La qualité d'acide produit est l'une des indicateurs de performance de l'attaque-filtration vue son influence directe sur l'unité de concentration. Un acide de faible teneur en  $P_2O_5$  nécessite un surplus en consommations spécifiques de vapeur et d'eau de mer.

**c. Productivité :**

La productivité représente la production en tonne  $P_2O_5$  par heure d'une ligne attaque filtration, et c'est le critère le plus important qu'on doit optimiser pour maximiser les bénéfices. La productivité d'une ligne dépend essentiellement de la disponibilité des équipements et le rendement chimique réalisé. Plus on perd en rendement chimique, plus on envoie à la mer des  $P_2O_5$  et par suite des pertes économiques importantes.

# Chapitre 3 : Cristallisation du sulfate de calcium

## *Résumé*

Dans ce chapitre on va donner quelques notions et terminologie utilisé pour le phénomène de la cristallisation, ensuite on va décrire le mode de cristallisation de sulfate de calcium (gypse).

### I. Introduction

La cristallisation du sulfate de calcium est un facteur déterminant dans la production d'ACP et elle dépend de plusieurs paramètres. Le présent chapitre décrit le phénomène ainsi que sa relation avec les critères de la production.

### II. Définition

#### 1. La cristallisation

La cristallisation est une opération de purification de produits minéraux et organiques d'une importance économique considérable. Elle conduit à l'apparition d'une phase solide qu'il faut ensuite séparer, sécher, conditionner, etc. et dont l'aspect physique ne laisse plus l'utilisateur indifférent. [12,13].

L'opération de cristallisation n'est pas toujours destinée à isoler le produit final ; elle intervient également lors de la purification de composés intermédiaires (précipitation du sulfate de calcium dans les procédés de fabrication d'acide phosphorique, précipitation de l'hydrogencarbonate de sodium pour fabriquer le carbonate par exemple).

On distingue deux types de cristallisation :

#### ✓ Cristallisation par voie sèche

On part d'un solide fondu, et on opère la cristallisation par refroidissement de ce solide. L'alimentation est un solide fondu (un liquide ou une pâte), pur ou mélange de plusieurs constituants. La sortie du procédé est constituée d'une ou plusieurs phases solides.

#### ✓ Cristallisation par voie humide ou cristallisation en solution

Ici le soluté est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé au sein de la solution soit par évaporation de solvant, soit par refroidissement de la solution, soit les deux. En sortie de procédé, on obtient 2 ou 3 phases: une phase vapeur (constituée de solvant pur), une phase solide cristallisée (qui peut contenir ou non du solvant), et une phase liquide contenant du solvant et du soluté dissous, ce mélange est appelée "eaux mères" ou "liqueur mère"[10].

En fait, dans l'industrie de production d'acide phosphorique par la voie humide, la formation de sulfate de calcium est dû au phénomène de cristallisation. Cette cristallisation est classée dans la cristallisation en solution.

La cristallisation en solution se fait en deux processus, la séparation de phase, ou la naissance de nouveaux cristaux : « nucléation », et la croissance de ces cristaux à des tailles plus grandes : « croissance » [12].

Avant de commencer l'étude de la cristallisation de sulfate de calcium, il est nécessaire de connaître quelque terminologie de ce phénomène, telle que la solubilité, Sursaturation, nucléation, croissance, agglomération.

### 2. Solubilité

On définit la solubilité par la quantité maximale de solide, ou soluté, qui est capable de se dissoudre dans un solvant donné. La solubilité est fonction de la composition de la solution, de sa température, ainsi que de sa pression, lorsqu'elle est en équilibre avec une phase cristalline de composition et de structure également connues. La solubilité dépend également du couple solvant-soluté considéré puisqu'elle dépend de la capacité du soluté à créer des liaisons mixtes solvant-soluté telles que ion-dipôle, dipôle-dipôle, liaison hydrogène ou encore liaison de Van der Waals [14].

Les solutions industrielles sont toujours impures. La présence des impuretés influe énormément sur la solubilité. Dans certains cas, ces impuretés peuvent réagir chimiquement avec l'un des réactifs et modifier l'équilibre et la nature du système [10].

### 3. Sursaturation

Si on introduit un sel A dans l'eau il se dissout jusqu'à atteindre une certaine concentration au-delà de laquelle il y a un dépôt de cristaux. Chaque sel est caractérisé par un produit de solubilité  $K_s$  [15].

Lorsque le produit des concentrations des ions d'une solution devient égale à  $K_s$ , cette solution est dite saturée, si le produit des concentrations dépasse le produit de solubilité la solution est dite sursaturée et le système évolue vers la formation de précipité.

Dissolution



Précipitation

### III. Etapes de la cristallisation

#### 1. Nucléation

La nucléation ou germination est le processus de formation des cristaux au sein d'une solution sursaturée. C'est le premier stade de la cristallisation. Les petits cristaux naissants sont appelés germes ou nuclei et peuvent croître [12].

Lorsque la solution est sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut précipiter dans un délai plus ou moins grand en fonction des conditions du milieu de croissance : valeurs de la sursaturation et de la concentration, nature et concentration des impuretés [12,13].

On qualifie de primaire, la nucléation qui prend place dans un milieu constitué de la seule phase-mère, c'est-à-dire la solution liquide sursaturée dans le cas de la cristallisation. La nucléation est homogène lorsque le milieu est continu, en particulier, sans hétérogénéité, sans impureté, ni interfaces. Or, l'expérience montre que ces conditions idéales sont rarement réalisées, particulièrement en phase liquide, à cause de la présence des parois du réacteur et de l'agitateur bien sûr, mais aussi du fait de la présence de poussières, bulles, cristaux préexistants, pouvant servir de support à des germes. Dans ces conditions, on qualifiera la nucléation d'hétérogène. Lorsque la nucléation prend place dans un milieu contenant déjà des cristaux de la nouvelle phase, elle est qualifiée de secondaire [12].

#### 2. Croissance

Lorsque le germe a dépassé la taille critique, il se met à croître et cette croissance durera tant que le milieu restera sursaturé. La croissance est la seconde étape de la cristallisation. Plusieurs théories classiques permettent de décrire la croissance d'un cristal [10]. La croissance se résume à la combinaison d'une étape de diffusion et d'une étape de réaction [12] :

- L'étape de diffusion : la diffusion des ions ou des molécules de soluté dans la couche limite de diffusion vers la couche limite de réaction ;
- L'étape de réaction : l'incorporation des molécules de soluté dans un cristal.

### 3. Agglomération

En cristallisation industrielle, l'agglomération des cristaux constitue un phénomène très important, surtout dans les réactions de précipitation. Dans les travaux théoriques, les cinétiques de croissance et de nucléation sont en général très bien étudiées, mais les phénomènes d'agglomération sont souvent sous-estimés. Cela peut conduire à des erreurs importantes dans les déterminations cinétiques lors de la conception et du fonctionnement des cristalliseurs industriels.

## IV. Cristallisation du sulfate de calcium

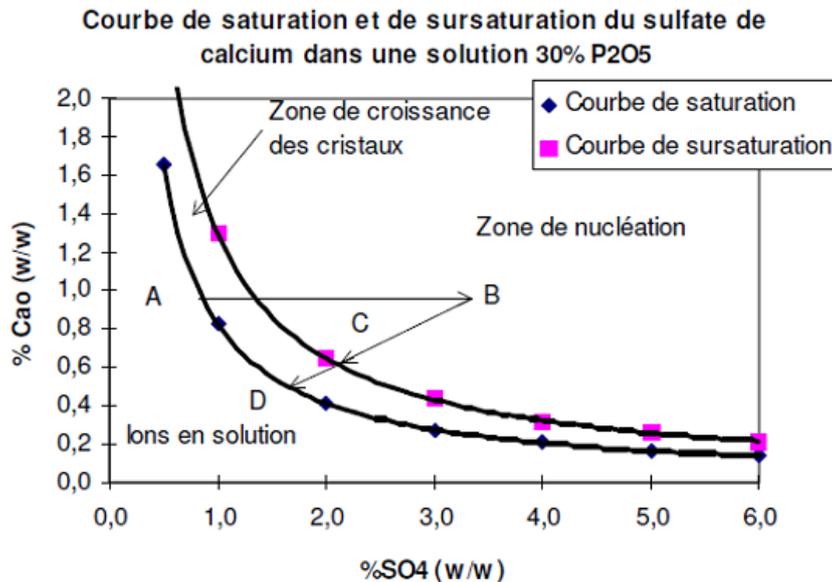
[10,11]

Les réactions que nous avons décrites dans le chapitre (I), font apparaître l'état d'hydratation du sulfate de calcium. En effet, la plupart des procédés précipitent ce sulfate sous forme de sulfate de calcium dihydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Il faut ensuite séparer les cristaux de gypse de l'acide phosphorique.

La cristallisation ou précipitation est induite par la sursaturation d'une solution. Cette sursaturation a lieu lorsqu'on ajoute des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  à une solution saturée en ces composés. Lorsqu'on ajoute du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à une bouillie d'attaque contenant du  $\text{CaO}$ , la concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  augmente puis diminue rapidement suite à la précipitation de sulfate de calcium. La teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CaO}$  diminue proportionnellement.

En cas de sursaturation importante la formation de sulfate de calcium se fait spontanément et non sur les cristaux existant en solution. Il y a ce qu'on appelle la nucléation.

La figure 4 illustre le phénomène. Elle présente les courbes typiques de solubilité et de sursaturation du sulfate de calcium. Le point **A** représenté le point de départ. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont à l'équilibre. A cette solution on ajoute de l'acide sulfurique. La teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  va augmenter (point **B**) puis, diminue rapidement (Passage de **B** à **C**). La sursaturation étant importante il y a nucléation. Lors du passage de **C** à **D** les teneurs en ions continuent de diminuer mais il n'y a plus formation de nuclei. Il y a croissance des cristaux existant. Le point **D** représente le nouvel équilibre [11].



**Figure 4: Courbe de saturation et de sursaturation du sulfate de calcium dans une solution 30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [11]**

## 1. Cristaux de gypse

Suivant différents facteurs (teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et température de la bouillie), le type de cristal formé par le sulfate de calcium varie. Dans les conditions d'attaque normale d'un procédé dihydraté, il est sous forme de (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O). La forme des cristaux de gypse varie suivant le type de phosphate ainsi que les impuretés qu'il contient.



**Figure 5 : Forme typique d'un cristal de gypse**

Les meilleures conditions d'attaque imposent la formation de cristaux larges. Elles sont aussi celles du meilleur lavage du gâteau de gypse. En effet, le lavage se fait par dilution de

l'acide phosphorique qui accompagne le gâteau avec de l'eau et l'efficacité de la dilution est d'autant meilleure que la cristallisation est bonne.

Pour bien choisir les conditions d'attaque, on notera que :

- ❖ le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de masse volumique  $2,32 \text{ kg/dm}^3$  se cristallise dans le système prismatique monoclinique (Figure5);
- ❖ le sulfate de calcium hémihydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ ), se cristallise dans le système hexagonal sous deux variantes de masses volumiques respectives égales à  $2,67$  et  $2,73 \text{ kg/dm}^3$ .
- ❖ Le sulfate de calcium anhydre ou anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), se cristallise dans le système rhomboédrique sous une forme soluble  $\text{CaSO}_4$  III de masse spécifique  $2,32 \text{ kg/dm}^3$  et sous une forme insoluble  $\text{CaSO}_4$  II ou I de masse spécifique  $2,99 \text{ kg/dm}^3$ .

### 2. Origines des pertes en $\text{P}_2\text{O}_5$

Dans le milieu réactionnel la température, les concentrations en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et en sulfurique libre en particulier avaient une grande influence sur la cristallisation du sulfate de calcium (phénomène de sursaturation).

#### 2.1 Perte en $\text{P}_2\text{O}_5$ inattaqué

Quand un grain de phosphate est attaqué, des ions  $\text{Ca}^{2+}$  diffusent vers le milieu réactionnel tandis que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  diffusent vers les cristaux. Plus la solubilité du milieu est grande, plus l'attaque est rapide et plus les cristaux de gypse formés sont "éloignés" des grains de phosphates ce qui permet de poursuivre l'attaque sans risquer un blocage. Or la solubilité du sulfate de calcium diminue quand la teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  libre du milieu augmente. Il faudrait donc la tenir aussi basse que possible, mais il faut alors tenir compte de la filtration qui se dégrade et des pertes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  syncristallisé qui augmentent quand le taux de sulfate est trop bas.

Notons aussi après le passage par un maximum autour de 20% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , la solubilité de  $\text{CaSO}_4$  décroît quand la concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$  croît ce qui est défavorable pour le rendement et la cristallisation.

Enfin, notons que l'élévation de température favorise l'attaque.

### 2.2 Perte en $P_2O_5$ syncristallisé

Au moment de la solubilisation du phosphate, un certain nombre d'ions  $HPO_4^{2-}$  sont précipités avec des ions  $SO_4^{2-}$  pour donner du phosphate bicalcique insoluble syncristallisé sous forme de  $(CaHPO_4, CaSO_4, 4H_2O)$  appelé « ardéalite ».

Ce phénomène est irréversible sans changement d'état d'hydratation qui peut seul libérer les ions  $HPO_4^{2-}$  emprisonnés dans la maille cristalline du gypse.

De nombreux facteurs influent sur la formation de syncristallisé. On peut les résumer comme suit :

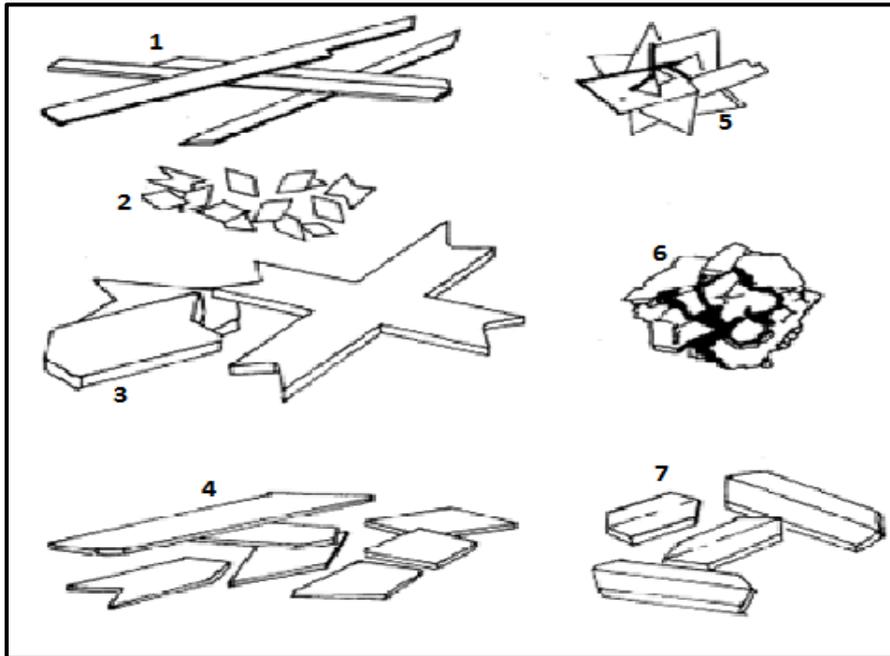
- ✓ Si le rapport  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$  diminue, on favorise une diminution de la perte en syncristallisé. On a donc intérêt à augmenter l'acide sulfurique en excès dans la bouillie (ce qui d'ailleurs tend à améliorer la cristallisation. Cependant, un trop fort excès entraînera le blocage de l'attaque comme nous avons vu précédemment) et la surcharge de l'acide produit. Il faut surtout éviter les surconcentrations locales en  $Ca^{2+}$  et donc ramener suffisamment de bouillie à teneur sulfurique suffisante au point d'introduction du phosphate. D'où l'importance de l'agitation, pour assurer une bonne turbulence et une forte recirculation ;
- ✓ L'augmentation du temps de séjour limite les sursaturations locales en  $Ca^{2+}$  en diminuant le ratio Débit de phosphate/Volume de réaction. Elle tend donc à diminuer le syncristallisé ;
- ✓ Une augmentation de la concentration en  $P_2O_5$  augmente la concentration en ions  $HPO_4^{2-}$  et donc le phénomène de substitution. Par ailleurs, l'augmentation correspondante de la viscosité, en rendant les phénomènes de diffusion plus difficiles, facilite les surconcentrations locales, aggravent ainsi la formation de syncristallisé ;
- ✓ Une augmentation de température facilite la diffusion par abaissement de la viscosité. Elle a donc tendance à diminuer le syncristallisé et ainsi à favoriser la cristallisation. Cependant la température est limitée physiquement par les équilibres de cristallisation de  $CaSO_4$  et pratiquement par les problèmes de corrosion et d'entartrage .

### 2.3 Perte en $P_2O_5$ soluble eau

Le sulfate de calcium formé dans le milieu réactionnel est séparé, sur un filtre, de l'acide, phosphorique. Le « gâteau » de gypse qui se forme est imprégné d'acide que l'on ré-

cupère par lavage méthodique à l'eau à contre-courant. Ce lavage est d'autant plus efficace, et les pertes en  $P_2O_5$  soluble eau est plus faible, que la cristallisation du gypse est bonne (gros cristaux, agglomérats). Cette cristallisation est favorisée par une faible sursaturation qui permet le grossissement des cristaux, et on a vu que les paramètres favorisent cette cristallisation étaient entre autres, pour un phosphate donné, une bonne agitation, une augmentation de la température, une augmentation du temps de séjour.

### 3. Formes courants des cristaux de gypse



*Figure 6 : formes courants des cristaux de gypse [11]*

- 1 : de type aiguille. Roche ignée ou à faible teneur en aluminium.
- 2 : petites pastilles minces - suspension avec un ratio  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$  élevé.
- 3 : en forme de losange et en forme de X.
- 4 : plat.
- 5 : Clusters ou autre roche avec plus de  $Al^{3+}$  et de la silice réactive.
- 7 : losange épais.

## V. Conclusion

Le minerai de phosphate se compose en plus du phosphate de calcium, d'autres constituants tels que :  $Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, F, SiO_2$ , terres rares, matières organiques qui peuvent être considérés comme des impuretés [11].

L'influence des impuretés sur la cristallisation est indéniable, elles s'adsorbent sur la surface de certains cristaux, ce qui influe sur la vitesse de croissance. Différentes im-

puretés peuvent créer des effets opposés mais à la fin du compte nous aurons un résultat d'une série d'interactions compliqués. Les impuretés les plus actifs sont :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SiF}_4^{2-}$  et  $\text{F}^-$ , terres rares, impuretés organiques.[16]

C'est pour cela il est important d'étudier l'effet de quelques imputés sur les performances d'attaque-filtration, en particulier l'aluminium et la silice, ce qui constitue l'objectif des chapitres suivants.

## Chapitre 4 : étude expérimentale du dopage du phosphate par l'Aluminium et la Silice.

### *Résumé*

*l'objectif de ce chapitre est d'étudier  
l'effet du dopage du phosphate par  
l'Aluminium et la Silice , en particulier  
la filtrabilité et le rendement en  $P_2O_5$*

## I. Introduction

Après avoir étudié le procédé de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide et les conditions de la réaction de formation du sulfate de calcium dihydraté, ainsi que la cristallisation et la variation de la forme des cristaux formés et leurs relations avec la filtrabilité et les facteurs qui peuvent modifier ce processus. L'objectif de cette partie est d'étudier, expérimentalement, l'effet du dopage de la roche phosphatée par Al et Silice, sur la forme des cristaux de gypse et leurs distributions granulométrique et par conséquent sur la filtrabilité et le rendement en  $P_2O_5$  de la réaction.

Pour ce faire deux essais sont réalisés pour chaque consommation spécifique de l'additif. Un premier essai pour avoir une teneur significative de l'additif dans la bouillie de reconstitution et un deuxième essai pour étudier l'effet du dopage sur les performances de production d'ACP.

## II. Protocole opératoire

### 1. Les réactifs

- ✓ Acide phosphorique 18%  $P_2O_5$  (acide de retour) ;
- ✓ Acide sulfurique 65% ;
- ✓ Phosphate finement broyé ( $d < 500\mu m$ ) ;

Le tableau 1 présente la composition chimique du phosphate utilisé :

*Tableau 1 : Composition chimique du phosphate utilisé*

ELEMENT	%massique
$P_2O_5$	31,01
CaO	51,26
$SO_4$	1,93
$Fe_2O_3$	0,19
$Al_2O_3$	0,36
$K_2O$	0,05
MgO	0,36
$Na_2O$	0,82
$H_2O$	1,5
$CO_2$	7,21
$SiO_2$	2
F	4

## Granulométrie du phosphate utilisé :

*Tableau 2: Granulométrie du phosphate*

Diamètre	% passant
>500	8,1
>400	12,9
>315	21,4
>250	33,1
>160	60,6
>125	73,9
>80	87,5

- ✓ Anti-mousse à 10%.
- ✓ Les additifs :

*Tableau 3 : additifs utilisés dans le dopage du phosphate*

Silice (SiO <sub>2</sub> )	Aluminium (Al)
❖ M(SiO <sub>2</sub> ) = 60,086 g/mol	❖ M(Al) = 26,982 g/mol
❖ Pureté = 99%	❖ Pureté = 97%
❖ Forme : poudre	❖ Forme : granulée

## 2. Conditions d'attaque et filtration

- Température de formation du sulfate de calcium di hydraté: 80 °C
- Taux de solide de la bouillie : 35%.
- Taux de sulfate libre 25g/l.
- Filtration sous vide de 400 torrs.

## 3. Bilan matière en acide sulfurique et phosphorique

### 3.1 Bilan en acide sulfurique

L'acide sulfurique utilisé lors de l'attaque a une teneur massique en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 65%, qui va interagir avec CaO pour former le sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>) :

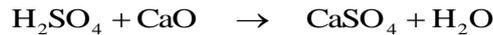
La masse d'acide sulfurique nécessaire pour l'attaque du minerai de phosphate est la somme de :

- la masse d'acide sulfurique nécessaire à la réaction (stœchiométrie).
- la masse de  $H_2SO_4$  en excès sortant avec la bouillie.

Ces deux masses d'acide sont calculée de la manière suivante :

**a. Masse d'acide sulfurique nécessaire à la réaction :**

La masse d'acide sulfurique nécessaire pour attaquer 200 g de phosphate broyé selon la réaction suivante :



Alors 
$$n(H_2SO_4) = n(CaO)$$

D'où 
$$m(H_2SO_4) = \frac{M(H_2SO_4)}{M(CaO)} \times m(CaO)$$

$$m(H_2SO_4) = \frac{98}{56} \times 0,5126 \times 200$$

$$m(H_2SO_4)^{100\%} = 179,41 \text{ g}$$

**b. Masse de  $H_2SO_4$  en excès sortant avec la bouillie :**

Pour avoir une bonne formation des cristaux de gypse, l'excès de l'acide sulfurique doit être de l'ordre 25 g /l. La masse d'acide sulfurique à ajouter est calculée par la formule suivante :

$$m(H_2SO_4)_{EX} = E_S \times V_{Acide Fort} = E_S \times \frac{m_{bouillie}(1 - TS)}{\rho_{AF}}$$

**Avec :**

- $E_S = 25 \text{ g/l}$  : l'excès d'acide sulfurique
- $V_{acide Fort}$  : le volume d'acide fort dans la bouillie finale.
- $m_{bouillie}$  : la masse de la bouillie finale.
- $TS=35\%$  : taux de solide de la bouillie.
- $\rho_{AF}=1330 \text{ g/l}$  : masse volumique d'acide fort

**A.N :** 
$$m(H_2SO_4)_{EX} = 25 \times \frac{1600 \times (1 - 0,35)}{1330}$$

$$m(H_2SO_4)_{EX} = 19,55 \text{ g}$$

La masse d'acide sulfurique nécessaire pour l'attaque du minerai de phosphate est :

$$\begin{aligned}
 m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Totale}}^{100\%} &= m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{RX}}^{100\%} + m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{EX}}^{100\%} \\
 m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Totale}}^{100\%} &= 179,41 + 19,55 \\
 m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Totale}}^{100\%} &= 198,96\text{g}
 \end{aligned}$$

Puisque l'acide utilisé dans l'attaque a un titre massique de 65% en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , alors :

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)^{65\%} = \frac{198,96 \times 100}{65} \Leftrightarrow m(\text{H}_2\text{SO}_4)^{65\%} = 306,1\text{g}$$

### 3.2 Bilan en acide de retour

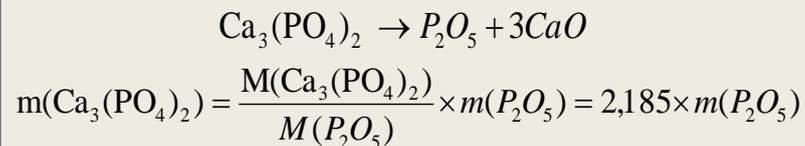
D'après la réaction (13) du premier chapitre on peut calculer la masse d'acide phosphorique de retour :



Alors 
$$\frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{4} = n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) \text{ (Stœchiométrie de la réaction)}$$

D'où 
$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) \times 4 \times M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}$$

à savoir que :



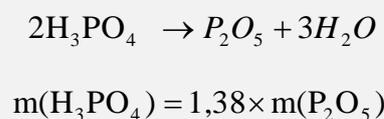
Donc :

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{4 \times M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} \times 2,185 \times m(\text{P}_2\text{O}_5)$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{4 \times 98}{310,18} \times 2,185 \times 0,3101 \times 200$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)^{100\%} = 170,78\text{g}$$

à savoir que :



$$m(\text{P}_2\text{O}_5)^{100\%} = \frac{170,78}{1,38} = 123,82\text{g}$$

La teneur en  $P_2O_5$  de l'acide de retour est de 18%  $P_2O_5$  alors :

$$m(P_2O_5)^{18\%} = \frac{123,82 \times 100}{18} \quad \text{alors} \quad m(P_2O_5)^{18\%} = 688g$$

## 4. Mode opératoire

### 4.1 Attaque

- ✓ Dans un bécher en polyéthylène de capacité 2 litres, introduire 800 g de la bouillie de reconstitution à un taux de solide de 35%. L'acide de la bouillie doit avoir un excès d'acide sulfurique de 25g/l.
- ✓ Porter la bouillie à 80 °C pendant 30 min.
- ✓ Peser, en 5 fractions égales 200 g de phosphate broyé (5 x 40g), 306,1 g d'acide sulfurique 65% (5 x 61,22g) et 688 g d'une solution d'acide phosphorique à une teneur de 18%  $P_2O_5$  (5 x 137,6 g). Cette dernière, préparée à partir de l'acide phosphorique 28%  $P_2O_5$  représente l'acide de recyclage dans le procédé dihydraté.
- ✓ Fixer l'agitation entre 200 et 250 tr/min pendant toute la durée de l'essai.
- ✓ Ajouter en 5 additions successives et en continue pendant 15 min :
  - En pluie (dispersé avec une spatule) 40 g de phosphate.
  - Goutte à goutte, à l'aide de deux burettes, 61,22g d'acide sulfurique 65% et 137,6 g d'acide phosphorique de retour.
  - Ces alimentations sont espacées de 15 min
- ✓ Laisser murir la bouillie ainsi obtenue pendant 1h, ce qui porte la durée totale de l'essai à 3 h 15 min.
- ✓ Après murissement peser la quantité totale de la bouillie obtenue.

### 4.2 Filtration

La section filtration permet d'extraire l'acide phosphorique (filtrat) de production et le gâteau de sulfate de calcium dihydraté (gypse) subir systématiquement 3 lavages à 60 °C :

- ❖ Secteur acide fort (acide de production) : 1<sup>er</sup> filtrat (26 à 32%  $P_2O_5$ ).
  - ❖ Secteur acide moyen : 1<sup>er</sup> lavage, 2<sup>ème</sup> filtrat (14 à 20%  $P_2O_5$ ).
  - ❖ Secteur acide faible : 2<sup>ème</sup> lavage, 3<sup>ème</sup> filtrat (6 à 10%  $P_2O_5$ ).
  - ❖ Secteur acide d'essorage : 3<sup>ème</sup> lavage, 4<sup>ème</sup> filtrat (2 à 4%  $P_2O_5$ ).
- ✓ Peser 800g de cette bouillie et la filtrer sur un Buchner muni d'une toile filtrante. Mesurer le temps  $t_1$  nécessaire à sa filtration.

L'acide récupéré à ce stade (acide fort) constitue l'acide phosphorique de production.

- ✓ Laver le gâteau de gypse avec 300 g de la solution d'acide faible portée à 60 °C Mesurer le temps  $t_2$  correspondant à ce premier lavage.

Le filtrat recueilli correspond à l'acide moyen (acide de retour dans le procédé dihydraté)

- ✓ Effectuer un deuxième lavage du gâteau avec 300 g de l'eau distillée portée à 60 °C et mesurer le temps  $t_3$  relatif à ce deuxième lavage. Le filtrat obtenu à ce niveau correspond à l'acide faible dans le procédé dihydraté.
- ✓ Un troisième lavage sera pour l'essorage du gâteau pendant 30 s.  
Le gâteau du gypse sera récupéré, pesé avec précision.

Prendre un échantillon du gâteau du gypse et peser sa masse pour la détermination de l'humidité du gâteau

#### 4.3 Détermination l'excès de l'acide sulfurique

- ✓ Introduire dans un bécher de 250 ml : 5 ml de la solution d'acide phosphorique, 10 ml d'acétone, quelques gouttes de l'indicateur coloré « sulfonaso » à 10% et 100 ml d'eau distillée.
- ✓ Titrer avec une solution de chlorure de baryum 0,2 M.

### III. Dopage par les additifs

Comme il a été mentionné dans l'introduction de ce chapitre, Le dopage du phosphate par les additifs sera étudié en deux parties : une première partie pour l'étude du dopage de la silice et de l'Aluminium (indépendamment), et une deuxième partie pour l'étude du dopage par un mélange Al-SiO<sub>2</sub>.

#### 1. 1<sup>ère</sup> partie : dopage par l'Aluminium ou la silice

Dans cette première partie, on va étudier l'effet des additifs pour différentes consommations spécifiques allant de 1,5% jusqu'à 3%. Les masses des additifs sont calculées en fonction du pourcentage massique par rapport la masse du phosphate (200 g), puis elles sont bien mélangées avec le phosphate.

Pour se faire, le tableau 4 présente les consommations spécifiques:

**Tableau 4: consommations spécifiques exprimées en Kg/tonne de phosphate.**

Consommation spécifique Additif	1,5 %	2 %	2,5 %	3 %
<b>Aluminium</b> (Kg/tonne de phosphate)	<b>15,45</b>	<b>20,6</b>	<b>25,75</b>	<b>30,9</b>
<b>Silice</b> (Kg/tonne de phosphate)	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>

## 2. 2<sup>ème</sup> partie : dopage par un mélange Aluminium-Silice

Cette partie consiste à étudier l'effet du dopage de la roche phosphatée par un mélange Aluminium-silice. Pour réaliser cela, il faut déterminer les limites des ratios  $\frac{Al_2O_3}{P_2O_5}$  et  $\frac{SiO_2}{F}$  en se basant sur l'étude réalisée par Faïson [3] sur les limites des ratios. Pour aboutir à des résultats optimaux concernant la filtrabilité et les rendements chimiques, il est possible d'établir un plan d'expérience qui va permettre de savoir l'effet de ce mélange sur les paramètres à étudier.

### Calcul des masses des additifs

#### ➤ L'aluminium

Selon l'étude de Faïson [3], le rapport est compris entre  $\frac{1}{75} < \frac{Al_2O_3}{P_2O_5} < \frac{1}{10}$

En plus la roche de phosphate contient :

- ✓ 0,36% d' $Al_2O_3$
- ✓ 29,31%  $P_2O_5$

Alors on peut écrire :  $\frac{X+0,36\%}{29,31\%} < \frac{Al_2O_3}{P_2O_5} < \frac{Y+0,36}{29,31}$

**Avec X et Y sont les pourcentages d' $Al_2O_3$  qu'il faut ajouter au phosphate pour atteindre les valeurs des ratios.**

On trouve :

- ✚ X négative : car la masse de  $Al_2O_3$  dans le phosphate dépasse le ratio
- ✚ Y=2,571%

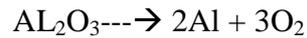
En essayant d'augmenter la valeur du ratio minimale pour résoudre le problème de X :

On propose de travailler dans l'intervalle des ratios suivant :

$$\frac{1}{50} < \frac{Al_2O_3}{P_2O_5} < \frac{1}{10}$$

Par calcul on trouve :

$$0,226\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 2,571\%$$



À partir de la réaction on trouve :  $m(\text{Al}) = 0,53. m(\text{Al}_2\text{O}_3)$

Donc **0,14% < Al < 1,4%** correspond **0,3 g < Al < 2,8 g**

➤ **La silice**

Le ratio :  $\frac{\text{SiO}_2}{F} > 0,53$

Selon Faisons [3] le rapport est  $\frac{\text{SiO}_2}{F} = 1$  pour avoir une meilleur filtrabilité.

Pour avoir deux limites on se propose de travailler dans l'intervalle suivant :

$$0,6 < \frac{\text{SiO}_2}{F} < 1,2$$

Par calcul on trouve : **0,4% < SiO<sub>2</sub> < 2,8%** correspond à **0,8 g < SiO<sub>2</sub> < 5,6 g**

Enfinement on peut résumer ces deux résultats dans le tableau suivant :

*Tableau 5 : les valeurs des deux niveaux du plan d'expérience*

	Min	Max
<b>Aluminium</b>	<b>0,3 g</b>	<b>2,8 g</b>
<b>Silice</b>	<b>0,8 g</b>	<b>5,6 g</b>

➤ **Les essais réalisés**

Pour réaliser l'étude du dopage de phosphate par un mélange Al-SiO<sub>2</sub>, on a adopté un plan factoriel complet de deux facteurs et de deux niveaux. Le nombre des essais à réaliser est 2<sup>2</sup>=4 essais (Tableau 6).

*Tableau 6 : plan d'expérimentation*

	Masse Al(g)	Masse SiO <sub>2</sub> (g)
Essai 1	<b>0,3</b>	<b>0,8</b>
Essai 2	<b>2,8</b>	<b>0,8</b>
Essai 3	<b>0,3</b>	<b>5,6</b>
Essai 4	<b>2,8</b>	<b>5,6</b>

## IV. Résultats et discussion

### A. 1<sup>ère</sup> partie : dopage par l'Aluminium ou la silice

Les résultats de cette partie sont regroupés dans le tableau de l'annexe 3.

#### 1. L'évolution du rendement chimique de la réaction d'attaque

Le Rendement chimique en  $P_2O_5$  est calculé par la formule :

$$R_c = \left( 1 - \frac{\% P_2O_5 \text{ dans le gypse} \times \% CaO \text{ dans le phosphate}}{\% P_2O_5 \text{ dans le phosphate} \times \% CaO \text{ dans le gypse}} \right)$$

La figure 7 représente l'évolution du rendement chimique en présence de l'aluminium ou de la silice : La valeur du rendement calculé sans ajout de l'additif est de l'ordre  $R_c=92,96\%$ . Il sera représenté par une droite en bleu.

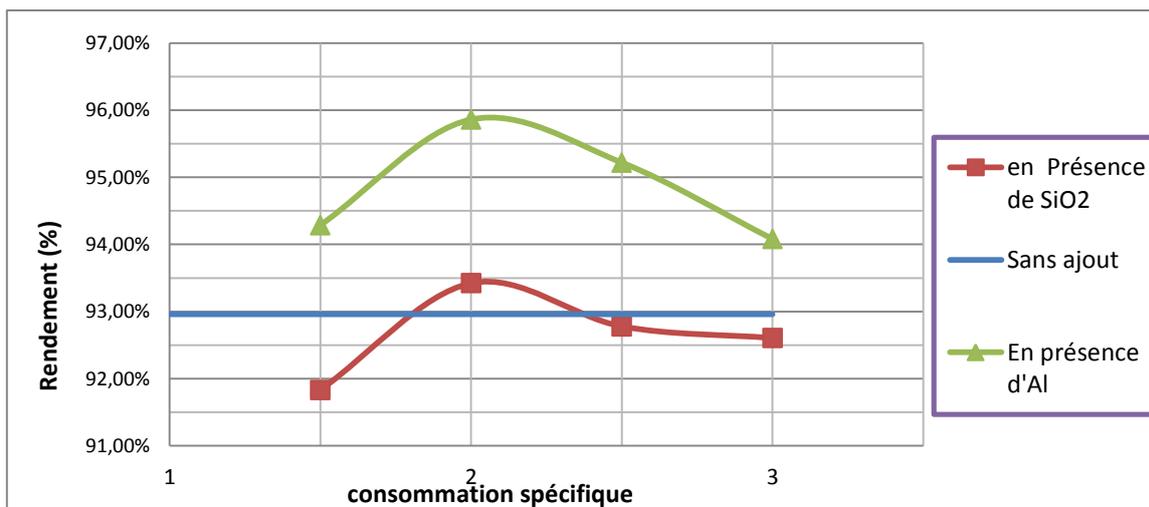


Figure 7 : L'évolution du rendement chimique en présence de l'Aluminium et de la Silice.

#### Interprétation :

Les deux courbes présentent un optimum (maximum) du rendement de récupération de  $P_2O_5$  pour une quantité d'Aluminium ou de la silice de 2 %. On constate que le rendement a été augmenté de 0,46% lorsque la roche phosphatée est dopée par la Silice, tandis que l'Aluminium accroît le rendement de 2,9 %. Ce résultat a une grande importance au niveau industriel

On remarque aussi que lorsque la silice dopée dépasse la valeur optimale du ratio 2% donne des résultats insatisfaisants (rendement est inférieur à celui obtenu avec la roche non

dopée) Par contre le dopage avec l'Aluminium améliore le rendement de récupération de  $P_2O_5$  dans cet intervalle de consommation étudiée 1,5 à 3 %.

## 2. L'évolution de la filtrabilité

**Filtrabilité** : caractéristique importante dans l'évaluation des performances d'une unité de fabrication d'acide phosphorique, elle est exprimée en  $F_t = \frac{m(P_2O_5)}{S.t}$

Avec

- ✓  $m(P_2O_5)$  : la masse de  $P_2O_5$  produit en tonne
- ✓  $S$  : la surface du filtre en  $m^2$
- ✓  $T$  : le temps de filtration en jour (jr)

Sur la figure 8, on présente l'évolution de la filtrabilité en fonction de la consommation spécifique de l'Aluminium ou de la silice. La valeur de la filtrabilité calculée sans ajout de l'additif est de l'ordre  $F_t = 5,57$  tonne de  $P_2O_5/m^2.jr$ . Elle sera représentée par une droite en bleu.

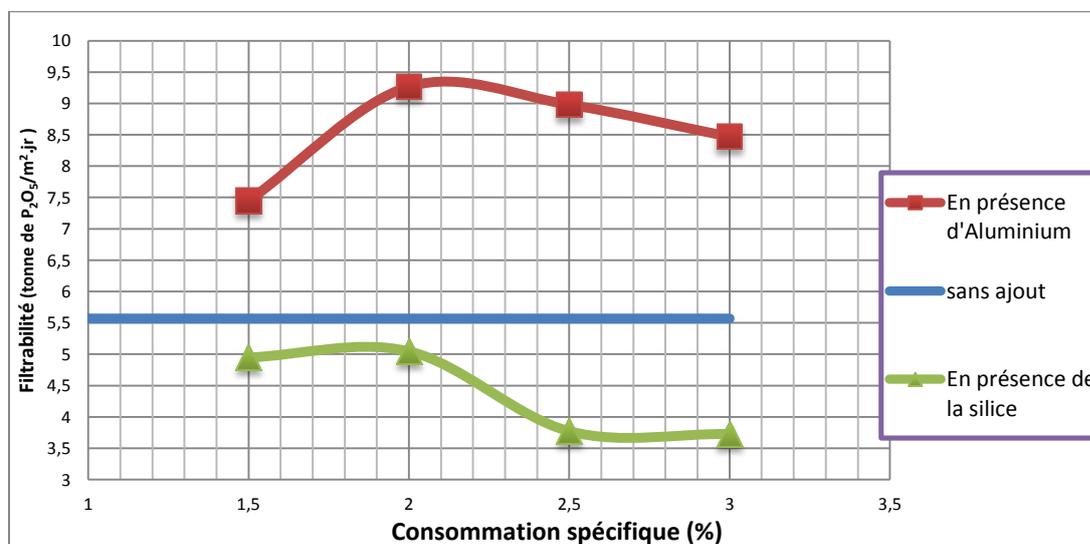


Figure 8 : L'évolution de la filtrabilité en présence de l'Aluminium et de la Silice.

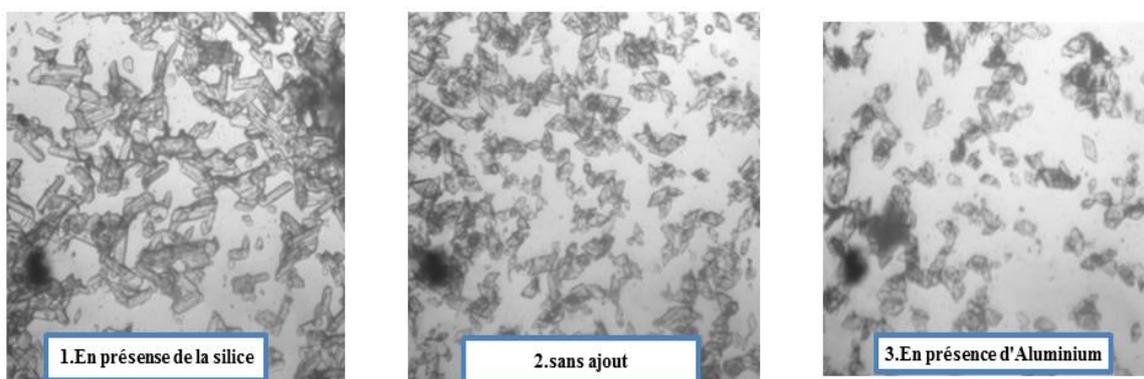
### Interprétation :

La filtrabilité est fortement influencée par la présence des additifs. Le dopage de la roche phosphatée par l'Aluminium (consommation spécifique 2%) augmente la filtrabilité de 3,7 tonne de  $P_2O_5/m^2.jr$ . Tandis que le dopage par la silice a diminué la filtrabilité de 0,52 tonne de  $P_2O_5/m^2.jr$ , Ce qui va engendrer des pertes importantes au niveau du gâteau de gypse.

Les résultats du rendement chimique et la filtrabilité obtenus avec le dopage de l'Aluminium sont très encourageantes pour la dose optimale 2% de la consommation spécifique.

### 3. Caractérisation physique du gypse par microscope optique

Le microscope optique est une technique indispensable pour mettre en évidence diverses caractéristiques complémentaires telles que la texture, la morphologie et la taille des cristaux ainsi que l'effet du dopage de l'aluminium et la silice dans le phosphate.



**Figure 9 : Observations au microscope optique des cristaux du gypse formés**

Ces observations permettent de conclure que La diminution des pertes en  $P_2O_5$  est fortement liée à la morphologie et à la taille des cristaux du gypse dihydraté qui perturberont le temps de filtration et par conséquent la filtrabilité [11]. La littérature précise que pour une meilleure filtrabilité, les cristaux de taille uniforme sont les plus souhaitables [17,18].

La figure 9 montre la morphologie des cristaux en présence la silice et l'aluminium (images 1 et 3) et en absence d'additif (image2). En absence d'additif, on remarque qu'il y a coexistence des cristaux de différentes tailles ce qui influence négativement sur la filtrabilité [17]. Lors du dopage avec la Silice, il apparaît très clairement une modification de la forme des cristaux. On observe la formation des cristaux sous forme d'aiguille et une augmentation du port  $\frac{\text{Longueur}}{\text{Largeur}}$ ; ce qui offre une mauvaise filtrabilité à cause de la rétention de  $P_2O_5$  entre les cristaux.

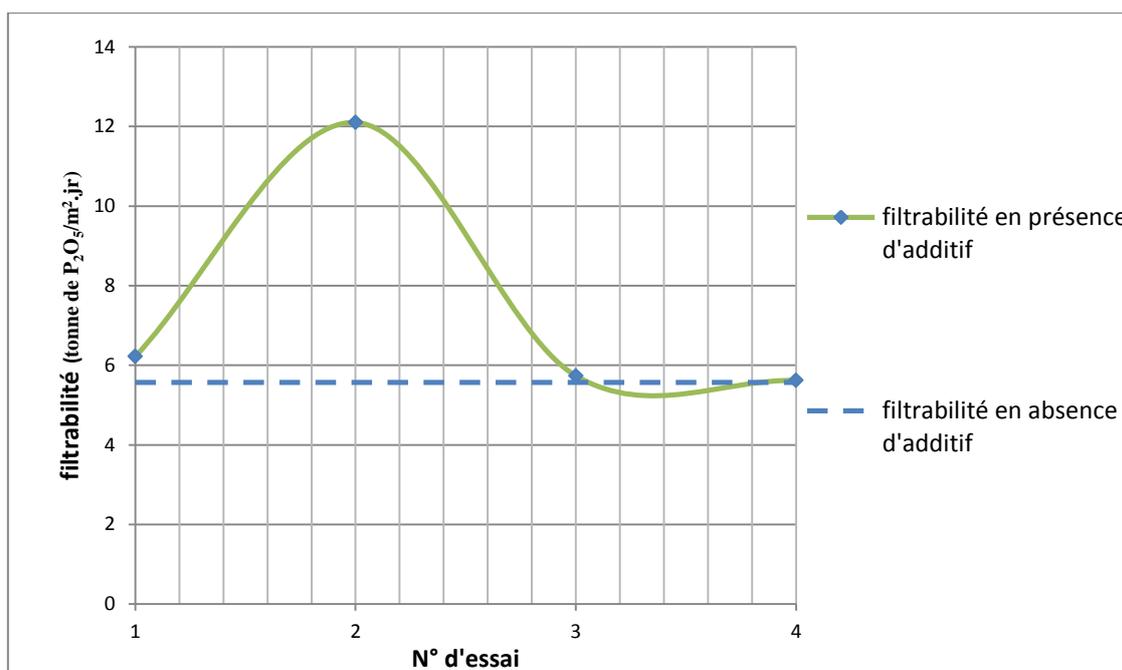
Le dopage par l'Aluminate favorise une croissance régulière du cristal dans toutes les directions, abaissant ainsi le rapport  $\frac{\text{Longueur}}{\text{Largeur}}$ , ce qui offre une meilleure filtrabilité et par conséquent un meilleur rendement.

## B. 2<sup>ème</sup> partie : dopage par un mélange Aluminium-Silice

Les résultats de cette partie sont regroupés dans le tableau de l'annexe 4.

### 1. L'évolution de la filtrabilité

La figure 10 présente l'évolution de la filtrabilité lorsque la roche phosphatée est dopée par un mélange Aluminium -silice.



**Figure 10 : L'évolution de la filtrabilité en présence du couplage Aluminate-Silice.**

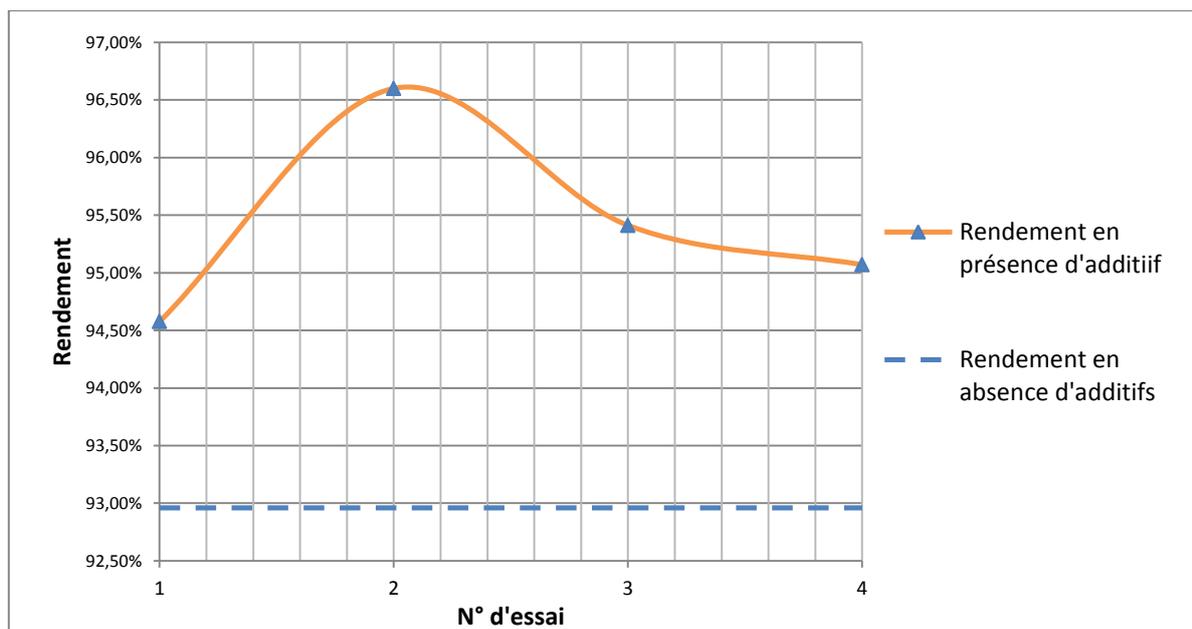
#### Interprétation :

Les résultats de la filtrabilité obtenus pour les quatre essais de dopage du phosphate par un mélange aluminium - silice (tableau 6) sont représentés sur la figure 10. La masse de l'Aluminium est de 0,3 g et 2,8 g pour les essais (1) et (2) respectivement, tandis que la masse de silice est la même 0,8 g pour ces deux essais :

- ✓ Dans l'essai (1) : il y a une très faible amélioration de la filtrabilité car les masses ajoutées sont faibles par rapport à la dose optimale de consommation spécifique d'aluminium 2% obtenus avec le dopage d'aluminium ou la silice séparément.
- ✓ Dans l'essai (2) : l'augmentation de la masse d'Aluminium 2.8 g (1.4%) améliore considérablement la filtrabilité de 6,53 tonne de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>.jr. La filtrabilité a pratiquement doublé lorsque la roche phosphatée est dopée par ce mélange d'Al et la silice ce qui reflète l'importance de ce dopage pour la récupération de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pour les essais (3) et (4), l'augmentation de la masse de la Silice (5.6 g) a engendrée un abaissement de la filtrabilité. On constate que la filtrabilité (essai 4) est pratiquement la même que celle obtenue avec la roche phosphatée non dopée, malgré la présence d'une masse d'Aluminium (dose optimale 2.8 g) similaire de l'essai 2.

## 2. L'évolution du rendement chimique



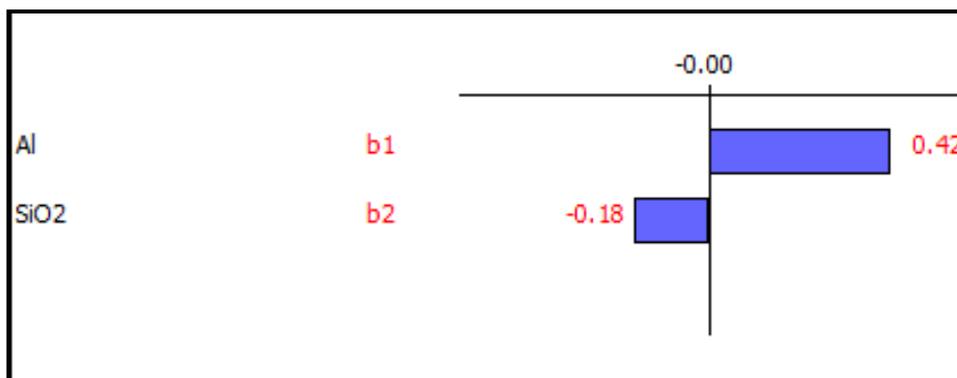
*Figure 11 : L'évolution du rendement en présence d'un mélange Aluminium-Silice*

### Interprétation :

Les résultats obtenus de l'évolution du rendement chimique en présence d'un mélange Al-silice montrent que le rendement est supérieur à celui obtenu avec le phosphate non dopé malgré l'augmentation de la masse de la silice dans le mélange contrairement aux résultats de la filtrabilité. Le meilleur rendement (augmentation 3,64 %) a été obtenu avec l'essai 2 qui correspond au mélange 2.8 g d'Aluminium et 0.8 g de la silice.

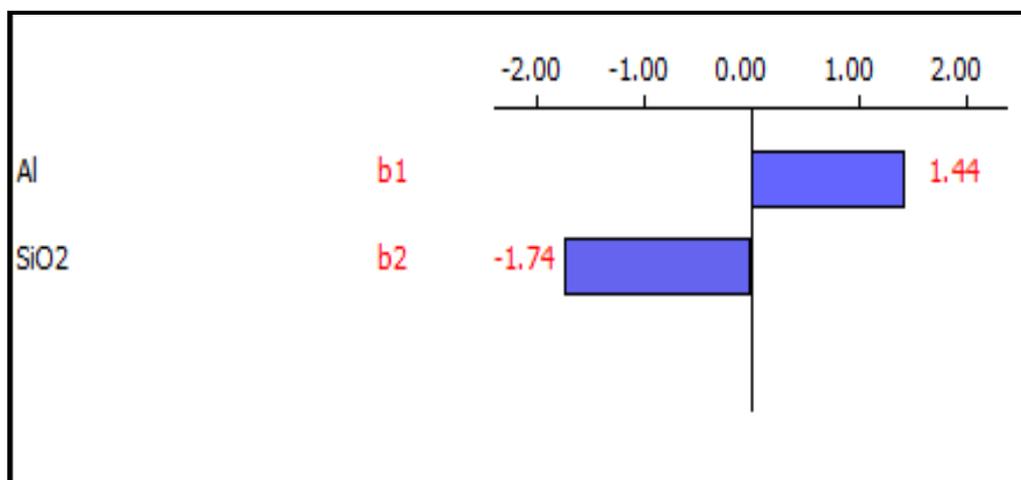
## 3. Etude des effets : plan d'expérience

L'étude de l'effet de l'Aluminium (premier facteur) et de la Silice (deuxième facteur) a été réalisée à l'aide du logiciel des plans d'expérience « *NEMRODW* » (*Annexe 5*).



*Figure 12 : Effet de l'Aluminium et de la Silice sur le Rendement.*

La figure 12 présente l'effet d'Al et SiO<sub>2</sub> sur le rendement chimique. L'Aluminium a un effet positif tandis que la silice possède un effet négatif. Ces résultats valident les résultats obtenus précédemment (voir B-2).

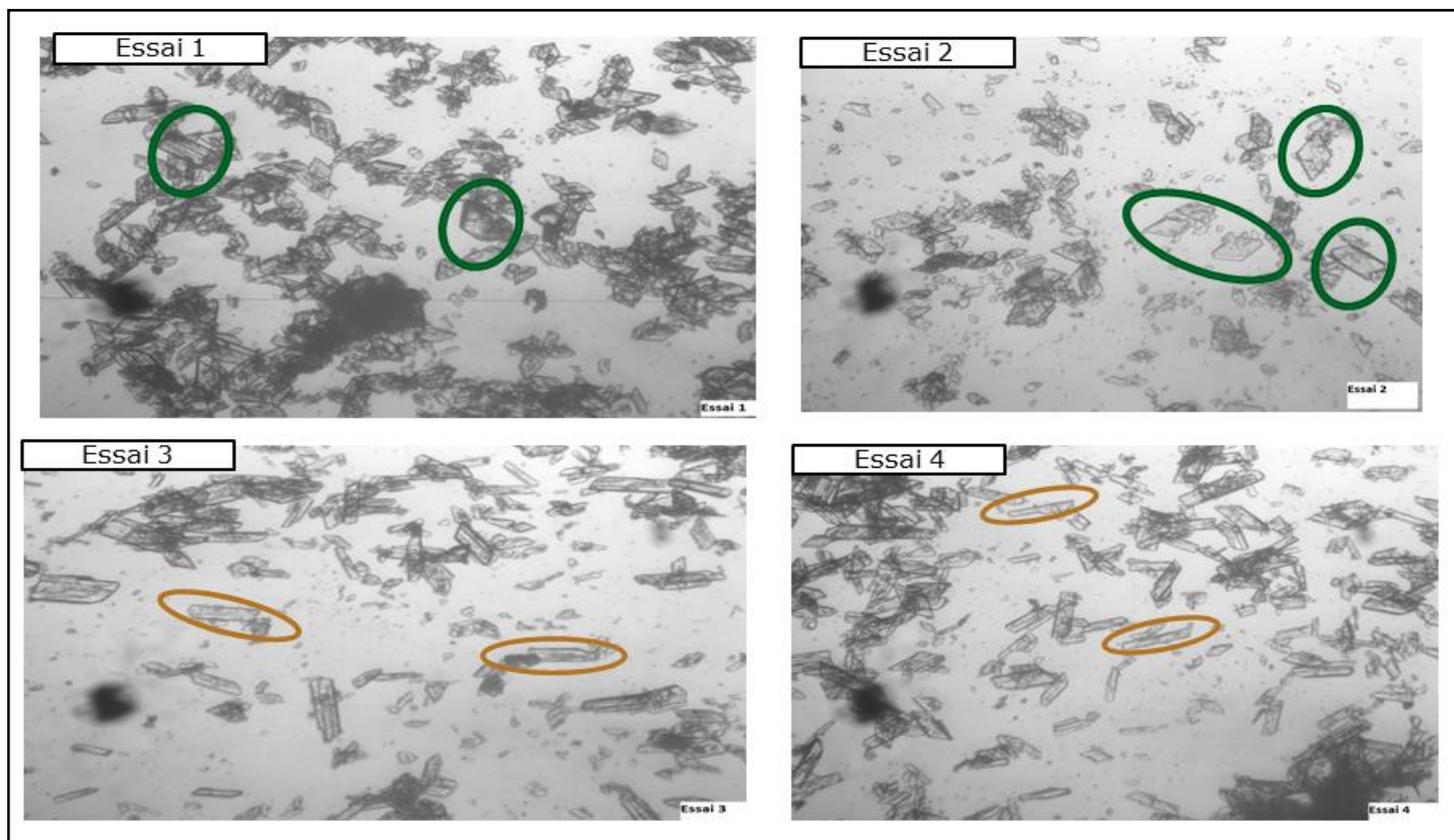


*Figure 13 : effet de l'Aluminium et de la silice sur la filtrabilité.*

La Silice influence négativement la filtrabilité, tandis que l'Aluminium a un effet positif. A noter que l'augmentation de la masse d'aluminium dopée dans le phosphate a un effet positif sur la filtrabilité mais reste insuffisant pour compenser l'effet négatif de la silice.

#### 4. Caractérisation physique du gypse par microscope optique

Les observations au microscope optique montrent que la morphologie des cristaux de gypse est entièrement modifiée en présence des additifs :



**Figure 14 : observations au microscope optique des cristaux de gypse formés**

Dans les essais (1) et (2) les cristaux possèdent une forme tabulaire qui offre une meilleure filtrabilité. La présence de l'Aluminium (2.8g essai 2) favorise de la croissance des cristaux dans toutes les directions. Par contre l'augmentation de la masse de la silice dans le mélange modifie entièrement la forme des cristaux (formes aiguilles). En effet, les images prises par le microscope optique dans les essais (3) et (4) montrent que le rapport  $\frac{\text{Longueur}}{\text{Largeur}}$  a augmenté, ce qui affecte la filtrabilité et le rendement.

#### V. Discussions

Le dopage du phosphate par l'Aluminium ou la Silice a donné des résultats intéressants sur les performances de la production de l'acide phosphorique. Le rendement chimique et la filtrabilité optimales sont obtenus pour une consommation spécifique de 2% pour chacun des deux additifs:

- ✓ Une amélioration du rendement de 2,9% en présence l'Aluminium et de 0,46% en présence de la Silice.
- ✓ Une augmentation de 3,7 tonne de  $P_2O_5/m^2.jr$  en présence l'Aluminium tandis que la présence de la silice diminue la filtrabilité de 0,52 tonne de  $P_2O_5/m^2.jr$ .

La deuxième partie expérimentale concerne l'étude de l'effet du dopage de la roche phosphatée par un mélange Aluminium-Silice sur le rendement et la filtrabilité. Les résultats ont montré que le mélange a une influence importante sur les paramètres étudiés en mélangeant 1,4% d'Aluminium et 0,4% de la silice donne des meilleurs résultats par rapport au phosphate non dopé:

- ✓ Une amélioration du rendement de 3,64%
- ✓ Une augmentation considérable de la filtrabilité de 6,531 tonne de  $P_2O_5/m^2.jr$  (pratiquement double).

La caractérisation physique par microscopie optique a permis de valider les résultats obtenus précédemment. L'ajout de l'aluminium favorise la croissance des cristaux dans toutes les directions en diminuant le rapport  $\frac{Longueur}{Largeur}$  qui a un effet favorable sur la filtrabilité et le rendement. Cependant l'ajout de la silice transforme les cristaux en forme d'aiguille (augmentation du rapport  $\frac{Longueur}{Largeur}$ ) qui vont piéger  $P_2O_5$  et par conséquent une augmentation des pertes en  $P_2O_5$  dans le gypse.

## CONCLUSION GENERALE

Une bonne conversion du  $P_2O_5$  dans la cuve d'attaque exige une bonne cristallisation du gypse et une bonne formation de cristaux assurant une filtration efficace.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du dopage du phosphate par l'Aluminium et la silice sur les performances de fabrication d'acide phosphorique par voie humide.

En adoptant un mode opératoire qui simule le procédé de fabrication industriel. Les résultats ont montré que l'Aluminium a un effet positif sur le rendement en  $P_2O_5$  (augmentation de 2,9%) et la filtrabilité (augmentation de 3,7 tonne de  $P_2O_5/m^2.jr$ ) pour une consommation spécifique de 2% d'aluminium par rapport la masse de phosphate. La Silice a un effet positif sur le rendement chimique pour une consommation de 2%, mais elle dégrade la filtration.

Dans la deuxième partie, la roche phosphatée a été dopée par un mélange d'Aluminium et la Silice dont le but est d'avoir une meilleure cristallisation et par conséquent un rendement optimal et une meilleure filtrabilité. Les résultats trouvés sont très prometteuses. Le rendement chimique a été augmenté de 3,64% et la filtrabilité a pratiquement doublée.

La diminution des pertes en  $P_2O_5$  est fortement liée à la morphologie et à la taille des cristaux du gypse dihydraté qui perturberont le temps de filtration et par conséquent la filtrabilité. Le microscope optique équipé d'une caméra numérique a montré une grande différence entre les cristaux formés quand le phosphate est dopé par l'Aluminium (forme tabulaire) ou par la silice (forme d'aiguille). La forme tabulaire offre une meilleure filtration, cependant la forme d'aiguille a un effet négatif sur la filtrabilité car ils possèdent un rapport longueur/largeur élevé et alors une augmentation des pertes  $P_2O_5$  dans le gypse.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ahmed A. El-Asmy , Homam M. Serag ,Mohammad A. Mahdy , Moustafa I. Amin: «**Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride**», science direct: Separation and Purification Technology 61 (2008),287–292.
- [2] A.A. El-Bayaa , N.A. Badawy, A.M. Gamal, I.H. Zidan , A.R. Mowafy : «**Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand**», Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 324–329.
- [3] THOMAS NIGEL BEAUMONT, NORMAN ROBINSON and GEOFFREY NAYLOR QUINT'O, PATENTS ACT 1952-69, «**process for producing phosphoric acid with regulation of ratios  $Al_2O_3/P_2O_5$  and  $SiO_2/F$** ».\*
- [4] **OCP**: rapport annuel 2013
- [5] **Groupe OCP (03/2015)**, URL : <http://www.ocpgroup.ma/fr/industries/rd-and-innovation>.
- [6] Pereira, F (2003). « **Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphates avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits** » : génie des procédés, Saint-Etienne : ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE Saint-Etienne.
- [7] **Wikipédia (03/2015)**, URL : <https://www.wikipedia.org/>
- [8] LABIAD, R (2007). « **Amélioration des performances des lignes d'attaque filtration** » : Génie des procédés industriels, Rabat : Ecole Mohammadia d'ingénieurs.
- [9] Commission Européenne (2007), «**Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais**» publiée par la Commission européenne, 471 pages.
- [10] BATTAS, A et OUHSAINI, M (2010). «**Etude du phénomène de la cristallisation de gypse et son impact sur la section attaque-filtration**» : Génie des Procédés de l'Energie et de l'Environnement, Agadir : L'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, 110 pages.
- [11] BECKER, P, (1983), «**Phosphates and phosphoric acid**» MARCEL DEKKER, INC. New York, 596 pages.

- [12] Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés : KLEIN, J. BOISTELLE, R. DUGUA, J : «**Cristallisation**», 19 pages.
- [13] Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés : KLEIN, J. BOISTELLE, R. DUGUA, J : «**Cristallisation industrielle**», 34 pages.
- [14] REVALOR, E. (2009). «**Nucléation en présence de champs externes : Application aux principes actifs pharmaceutiques** ». DOCTEUR en Physico-Chimie Génie des Procédés : UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III, 133 pages.
- [15] DJEMOUI, A (2003). «**L'effet inhibiteur de l'extrait de quelques plantes sahariennes sur la lithiase urinaire type Oxalo-calcique** » : Magister "chimie organique industrielle", UNIVERSITE DE OUARGLA, FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR, 112 pages.
- [16] MHAOUER, M. rapport de stage CERPHOS. Ecole Nationale Supérieure De Chimie De Toulouse.
- [17] M.M. Rashad, M.H.H.M., I.A. Ibrahim, E.A Abdel-Aal : «**Crystallization of calcium sulfate dihydraté under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminium and magnesium ions** », Journal of crystal growth 267,372-379(2004).
- [18] S. Matta , J.Saab, N. Ouaini , G. Nineuil , C.Goutaudier : «**Enhancing the phosphorus recovery under simulated conditions of phosphoric acid production by modification of calcium sulphate crystals using aluminum sulphate** », publiée par EDP Sciences (2011).

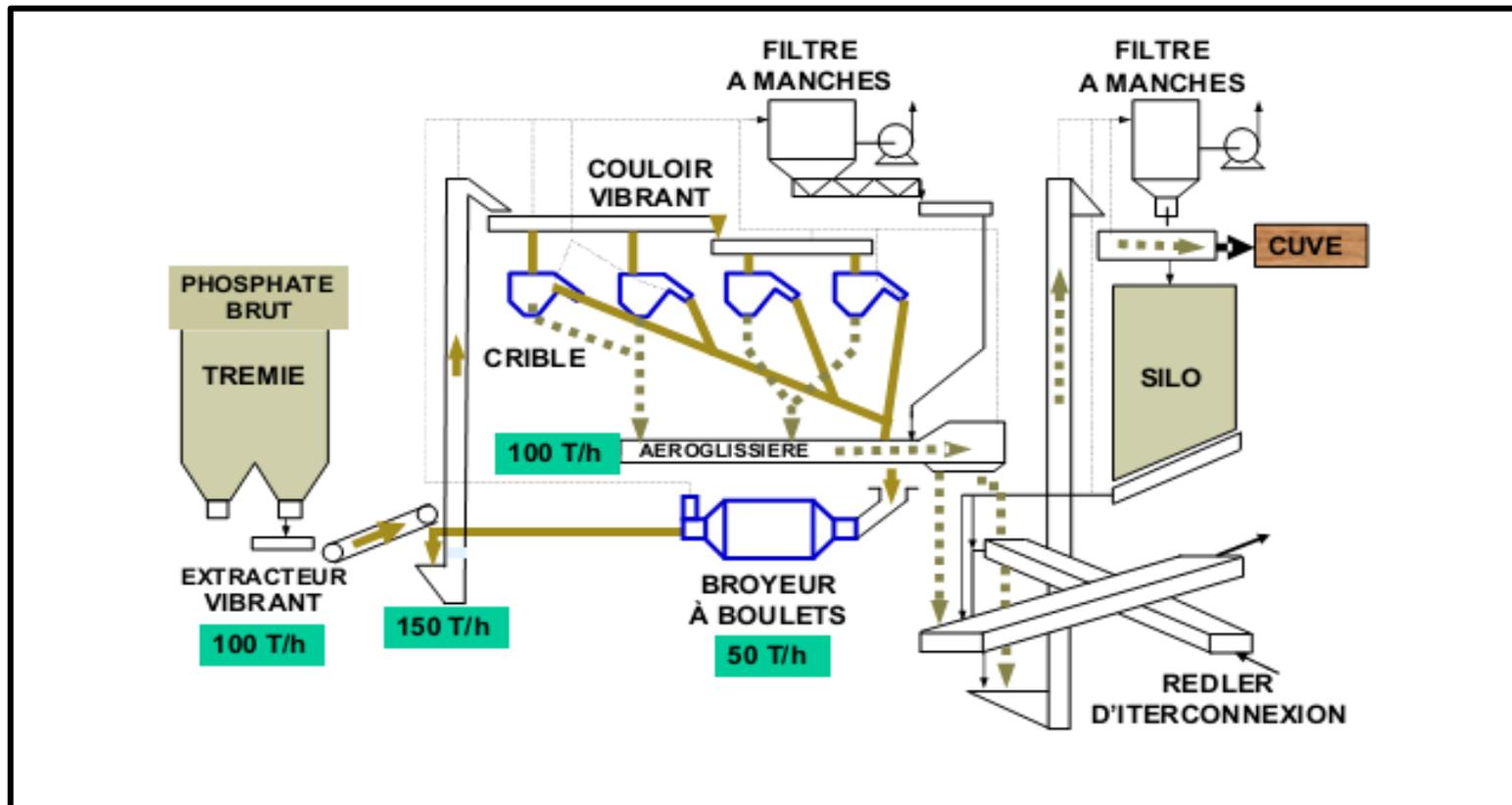


# Annexes

## Annexe 1

### PROCEDE RHONE POULENC

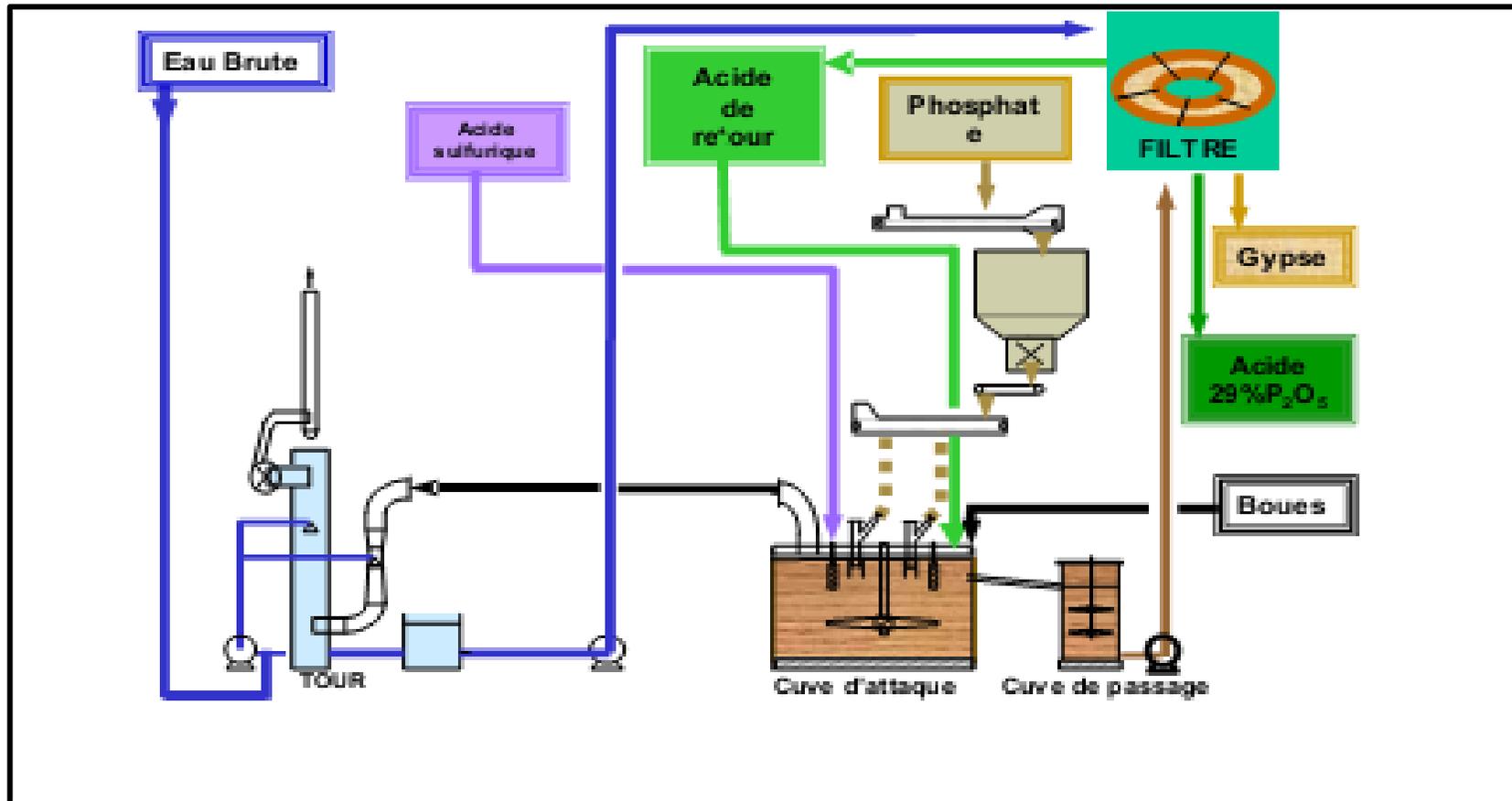
#### SCHEMA DU PRINCIPE DE L'UNITE DE BROYAGE



## Annexe 1

### PROCEDE RHONE POULENC

#### SCHEMA DU PRINCIPE DE L'UNITE D'ATTAQUE FILTRATION

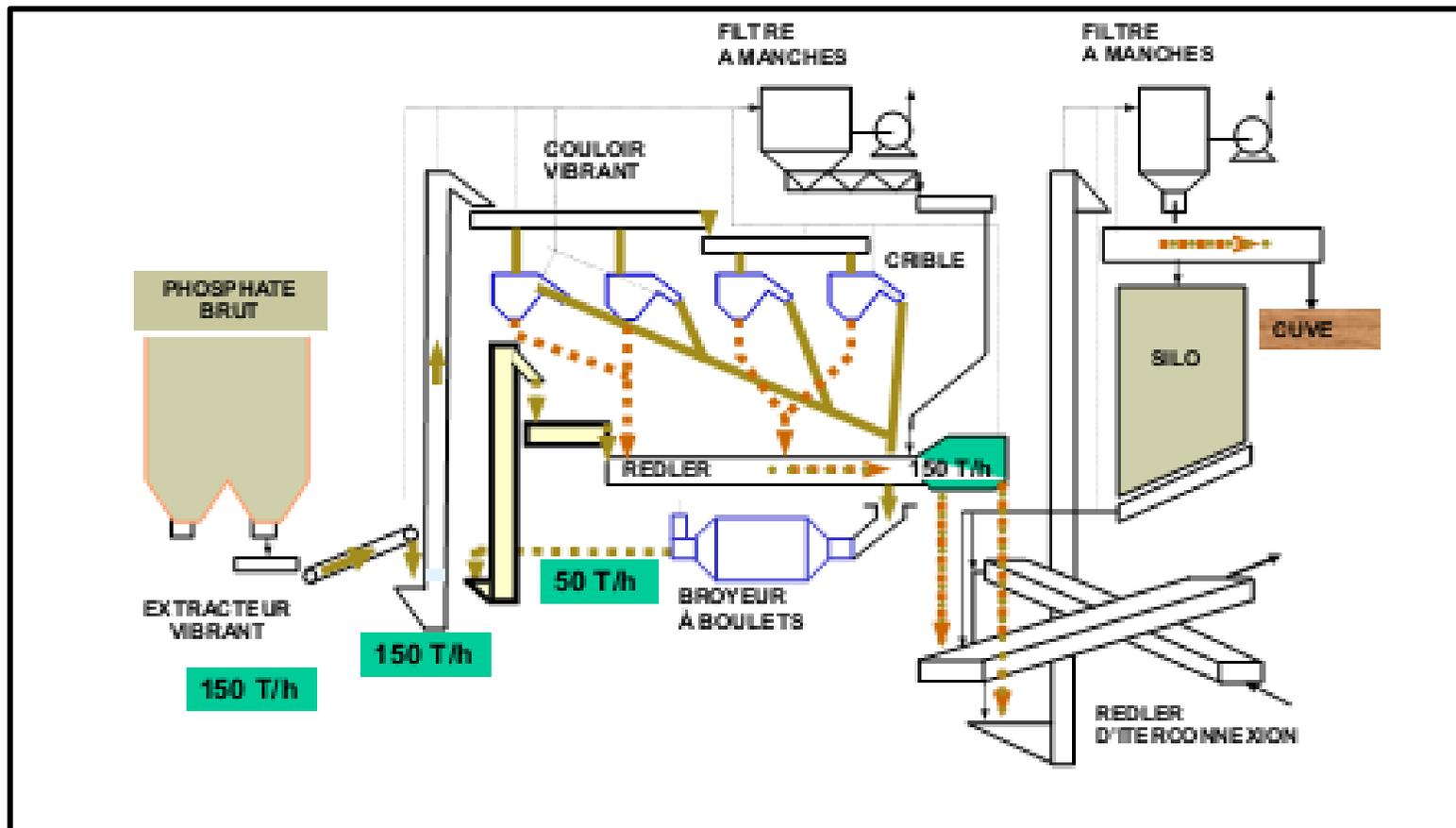


# Annexes

## Annexes 2

### PROCEDE OCP

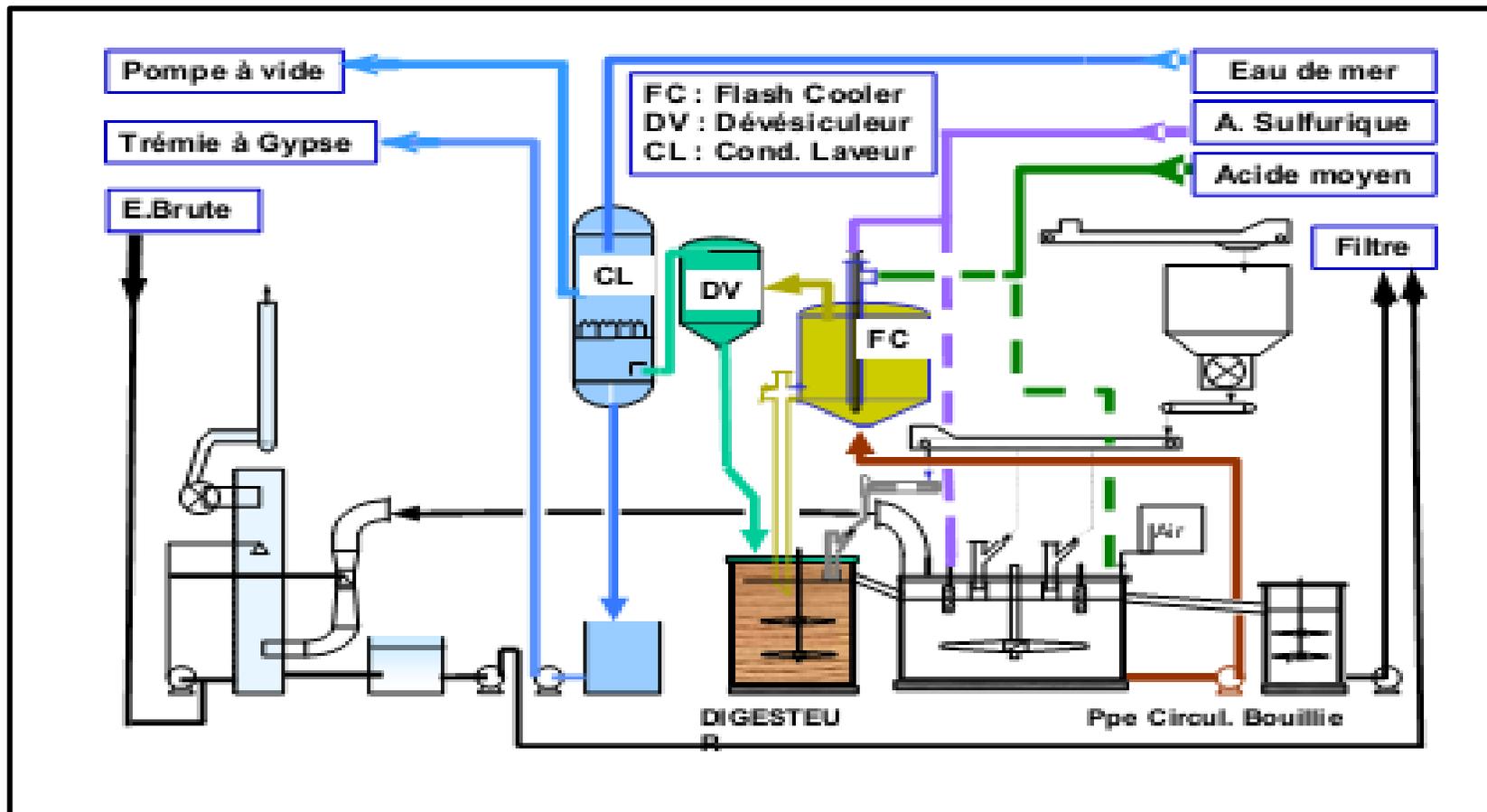
#### SCHEMA DU PRINCIPE DE L'UNITE DE BROYAGE



## Annexe 2

### PROCEDE OCP

#### SCHEMA DU PRINCIPE DE L'UNITE D'ATTAQUE FILTRATION



## Annexe 3

### Résultats des essais réalisés pour le dopage du phosphate par l'Aluminium ou la Silice

nom d'additif	%	m phosphate (g)	masse acide de retour (g)	mH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	temps de filtration (s)	pertes sur gypse				% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> D'acide fort	rendement %	Filtrabilité (tonne de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /m <sup>2</sup> .jr)
						(%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> syn-cristallisé	(%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> inattaqué	(%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble eau	% CaO			
sans ajout	0	200	688	306,1	45	0,81	0,18	0,32	32,53	32,32%	92,96	5,56908596
Aluminium	1,5	200	688	306,1	50	0,69	0,05	0,29	31,53	31,42%	94,29	7,44689062
	2	200	688	306,1	37	0,53	0,01	0,20	31,27	30,25%	95,86	9,26705443
	2,5	200	688	306,1g	33	0,61	0,02	0,25	32,01	30,61%	95,22	8,97902786
	3	200	688	306,1	33	0,65	0,17	0,24	31,32	29,46%	94,08	8,4687589
silice	1,5	200	688	306,1	49	0,82	0,07	0,59	31,69	32,34%	91,83	4,94837564
	2	200	688	306,1	41	0,74	0,00	0,42	30,84	29,40%	93,42	5,04559356
	2,5	200	688	306,1	51	0,78	0,08	0,46	31,97	31,80%	92,78	3,77144902
	3	200	688	306,1	47	0,79	0,12	0,43	31,69	29,95%	92,60	3,72739541

## Annexe 4

## Résultats des essais réalisés pour le dopage du phosphate par un mélange d'Aluminium et Silice

m(Al) ajoutée (g)	m(SiO2) ajoutée (g)	Masse d'acide de retour (g)	m(H2SO4) (g)	temps de filtration (s)	pertes sur gypse				% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> D'acide fort	Rendement %	Filtrabilité (tonne de P2O5/m2.jr)
					%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> syn	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> inat	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> se	% CaO			
0,3	0,8	688	306,1	37	0,63	0,06	0,27	30,95	29,27	94,58	6,22110193
2,8	0,8	688	306,1	23	0,41	0,01	0,19	31,27	30,71	96,60	12,1006007
0,3	5,6	688	306,1	43	0,57	0,03	0,21	30,87	30,52	95,41	5,73554299
2,8	5,6	688	306,1	40	0,61	0,05	0,23	31,57	30,35	95,07	5,62027873

## Annexe5

### Plan d'expérience : le plan factoriel complet

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses 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,  $x_i$ .

Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais  $N$  se calcule d'après la formule suivante :  $N = 2^k$  où  $k$  est le nombre de facteurs.

Où  $K$  représente le nombre des facteurs

### Exemple :

On considère le plan d'expériences visant à étudier les conditions de fonctionnement d'un pistolet à peinture servant à appliquer une couche de vernis sur des objets. Deux facteurs sont étudiés: l'ouverture du pistolet (facteur A) et la pression (facteur B). La réponse est la couleur obtenue allant de 0 (noir) à 60 (jaune).

La matrice d'expériences suivante est fournie avec les résultats expérimentaux obtenus :

<b>N° essai</b>	<b>ouverture A</b>	<b>pression B</b>	<b>couleur</b>
1	-	-	<b><math>Y_1 = 15</math></b>
2	+	-	<b><math>Y_2 = 20</math></b>
3	-	+	<b><math>Y_3 = 25</math></b>
4	+	+	<b><math>Y_4 = 40</math></b>
niveau - 1	1 cran	1 bar	
niveau +1	3 crans	2 bars	
niveau 0	2crans	1,5 bars	

Pour faciliter les calculs il est possible le logiciel « **NEMROFDW** » dans l'objectif d'étudier l'effet de chaque facteur sur la réponse.