



Licence Sciences et Techniques (LST)

# GENIE CHIMIQUE

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### Amélioration du rendement chimique de l'unité attaque- filtration

#### Présenté par

- ◆ LAHRECHE SALMA

#### Encadré par

- ◆ Mr. YASSIR CHERIF (OCP)
- ◆ Pr. HAUDI AMAL (FST)

Soutenu Le 08 Juin 2017 devant le jury composé de:

- ◆ Pr A.HAUDI
- ◆ Pr H.WAHBI
- ◆ Pr H.CHTIOUI

Stage effectué à L'office chérifien de phosphate Safi

Année Universitaire 2016 / 2017

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES - SAISS

☒ B.P. 2202 - Route d'Imouzzer - FES

☒ Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 - Standard : 212 (0)5 35 60 82 14

Site web: <http://www.fst-usmba.ac.ma>

# Remerciements



Je tiens à remercier tout d'abord mon encadrant de la société M.CHERIF chef de service d'atelier phosphorique 2 Maroc Chimie pour ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité tout au long de mon stage sans oublier tout le personnel qui m'a aidé à réaliser mon stage dans les meilleures conditions.

Mes vifs remerciements vont également à Madame AMAL HAOUDI mon encadrante pédagogique qui m'a permis d'avancer dans mon travail, pour son soutien, ses conseils et son aide pour la rédaction de mon rapport

Je tiens aussi à remercier les membres du jury le professeur HAMID WAHBI et le professeur HICHAM CHTIOUI d'avoir accepté de juger ce travail

Enfin, merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

# Liste des figures et des tableaux

## **Liste des figures :**

Figure 1: Influence de la température et de la teneur en P2O5 sur la forme du sulfate de calcium.

Figure 2: Influence de la forme des cristaux du la filtration

Figure 3: Évolution des pertes en inattaqué

Figure 4: P2O5 syncristallisé

Figure 5 : Evolution des pertes en syncristallisé

Figure 6: Fonctionnement de l'unité d'attaque

Figure 7: Fonctionnement de l'unité filtration

Figure8 : l'évolution du rendement chimique sur le filtre PRAYON et UCEGO

Figure9 : l'évolution des pertes P2O5 syncristallisée

Figure10 : l'évolution des pertes P2O5 soluble-eau

Figure11 : l'évolution des pertes P2O5 inattaquée

Figure 12 : Evolution des pertes en soluble-eau en fonction du titre et de la teneur en sulfate

Figure 13 : Ajout du flocculant loin de l'entrée des nacelles à bouillie du filtre PRAYON et UCEGO

Figure 14 : Ajout d'un secteur de lavage très faible

## **Liste des tableaux :**

Tableau 1 : Paramètres de marche de l'unité attaque/filtration

Tableau 2 : les résultats des essais de variation de titre en P2O5 et de la teneur en sulfates

Tableau 3 : Fiche de la pyrophyllite

# Liste des abréviations

OCP : office chérifien des phosphates

PC: Maroc chimie

PP: Maroc Phosphor I

PM: Maroc Phosphor II

PI: Infrastructure

Ts: Taux de solide

TS: Temps de séjour

RC: Rendement chimique

AP: Ligne attaque-filtration

Syn: pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> syncristallisé

SE: pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble-eau

INTT : Pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inattaqué

AR/Ph : acide de recyclage/phosphate

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Présentation du groupe OCP et de l'atelier phosphorique II Maroc Chimie.....</b>	<b>2</b>
I.1-Historique du groupe OCP.....	3
I.2-Lieu du stage : Atelier Phosphorique 2 Maroc Chimie.....	3
<b>Chapitre II : Généralités sur l'acide phosphorique et procédés de fabrication de l'acide phosphorique.....</b>	<b>6</b>
II.1-Introduction.....	7
II.2- Procédés de fabrication de l'acide phosphorique.....	7
<b>Chapitre III : paramètres de marche de la section Attaque/Filtration.....</b>	<b>9</b>
III.1-paramètres de marche de la section Attaque.....	10
III.2- Paramètres de marche de la section filtration.....	12
<b>Chapitre IV : PARTIE PRATIQUE.....</b>	<b>15</b>
IV. 1-définition de rendement chimique et les pertes chimiques.....	16
IV.2- état des lieux des rendements chimique et les Pertes enregistrée en 2017.....	19
IV.3- causes racines/ plan d'actions pour récupérer les pertes chimique.....	24
IV.4- autres action proposé.....	29
<b>Conclusion.....</b>	<b>33</b>

# Introduction

Afin de s'imposer sur le marché international dans un contexte de concurrence de plus en plus difficile, Le groupe OCP-comme toute autre entreprise-envisage de garder sa place de leader dans le marché mondial. Produire à coût réduit, et améliorer le rendement font toujours l'objet des recherches continues et permanentes.

Dans ce cadre, l'amélioration du rendement nécessite une recherche approfondie pour identifier toute cause des pertes, et d'établir des actions efficaces permettant d'éliminer toute anomalie.

En effet, mon sujet de stage s'inscrit dans le même esprit d'amélioration du rendement chimique de l'unité attaque- filtration de l'atelier phosphorique II/Maroc chimie. Pour se faire, les étapes suivantes étaient primordiales à suivre afin d'atteindre le but fixé :

- Analyser la marche normale de l'atelier afin d'en déduire les causes racines ayant un rapport direct avec l'augmentation des pertes chimiques.
- Déterminer les paramètres de marche optimaux du procédé afin d'améliorer le rendement Chimique.
- Et finalement, proposer des actions permettant de minimiser les pertes chimiques.

# Chapitre I

**Présentation du groupe OCP  
Et de l'atelier phosphorique 2**

## I.1 Historique du groupe OCP :

Le Groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP) est spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation de phosphate et de produits Dérivés.

Le Groupe OCP écoule 95% de sa production en dehors des frontières nationales.

Le groupe OCP est constitué de plusieurs centres filiales et directions, dont la direction des industries chimiques de Safi, qui est composée de quatre divisions et plusieurs services fonctionnels.

Les divisions sont :

- \* Maroc Chimie [PC]
- \* Maroc Phosphor I [PP]
- \* Marco Phosphor II [PM]
- \* Infrastructure [PI]

## I.2 Description de l'Atelier Phosphorique 2 de Maroc Chimie

L'atelier phosphorique II de la division Maroc Chimie comporte une seule ligne de production d'acide phosphorique travaillant selon le procédé RHONE-POULENC dont la capacité 750 Ten  $P_2O_5$  /jour

L'atelier phosphorique II, est divisé en six sections principales :

- Une unité de déchargement et de manutention du phosphate brut ;
- Une unité de broyage du phosphate
- **Une unité d'attaque- filtration d'acide 30%**
- Une unité de concentration d'acide 30%
- Une unité de stockage

### Unité d'attaque du phosphate et de filtration :

L'atelier phosphorique II possède deux lignes de production d'acide phosphorique.

L'attaque et la filtration des phosphates se fait selon le procédé RHONE-POULENC modifié par l'introduction des autres équipements dont le but est d'augmenter la capacité de production à 740 T  $P_2O_5$  / j.

## **A- Unité d'attaque du phosphate :**

L'unité attaque de l'atelier phosphorique II est munie de :

- 2 cuves d'attaque, R6300 de volume 264 m<sup>3</sup> et R6301 de volume 780m<sup>3</sup> ;
- Une cuve de passage R6302 de volume 77m<sup>3</sup> ;
- Une cuve de digestion R6303 de volume 269m<sup>3</sup> ;
- Une boucle de circulation de la bouillie autour du Flash-Cooler avec son circuit de mise en vide.

Le phosphate ainsi que l'acide sulfurique sont introduit dans les deux cuves d'attaque, les deux débits sont régulés par un ratio (rapport entre [Ca<sup>2+</sup>] et [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] égale de 0,98 à 1,15).

La réaction est exothermique. Pour cela il y a un balayage d'air continu, les cuves d'attaques sont munies d'agitateurs, de refroidisseurs afin de concevoir une pulpe homogène, et procurer une bonne cristallisation au sulfate de calcium.

Afin d'éviter l'ébullition de la bouillie dans le réacteur et pour obtenir la forme de sulfate de calcium désirée (di hydrate), la bouillie d'attaque doit être refroidie via l'évaporateur à bas niveau (LLFC : Löw Levels Flash Cooler) ; la différence de température entre l'entrée et la sortie du Flash Cooler est faible ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). (Voir annexe 1).

## **B- Unité de filtration :**

La filtration des phosphates se fait à l'aide de deux filtres : UCEGO de capacité

500 T P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /j et PRAYON de capacité 240 T P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /j.

Le filtre UCEGO comporte une table tournante, d'une surface utile de 132 m<sup>2</sup>, et de 36 cellules.

Le filtre PRAYON est d'une surface de 60 m<sup>2</sup> et de 24 cellules, la particularité de ce filtre c'est qu'il fonctionne à cellules basculantes.

Le système de récupération de l'acide phosphorique peut être résumé pour les deux types de filtres comme suit :

La bouillie est transportée par une pompe qui alimente une table filtrante sous vide à travers le distributeur. Le débit est réglé par une vanne automatique. Le vide est créé par une pompe à vide.

La séparation est assurée moyennant un séparateur unique à 3 compartiments\_:

- 1<sup>er</sup> compartiment (acide fort 27% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ;
- 2<sup>ème</sup> compartiment (acide moyen 18% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ;
- 3<sup>ème</sup> compartiment (acide faible, 8% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Les trois filtrats sont ainsi obtenus comme suit :

- Le 1<sup>er</sup> filtrat (acide fort) est transporté vers le stock d'acide à 27% en  $P_2O_5$  ;
- Le 2<sup>ème</sup> filtrat (acide moyen) est obtenu après lavage du gâteau avec l'acide faible à 8% de  $P_2O_5$ . Il est recyclé vers le pré mélangeur ;
- Le 3<sup>ème</sup> filtrat (acide faible) est obtenu après lavage du gâteau avec de l'eau gypseuse. Il sert pour assurer le 1<sup>er</sup> lavage du gâteau de gypse sur le filtre. (Voir annexe 2 et 3).

# Chapitre II

## **Généralité sur les procédés de fabrication de l'acide phosphorique**

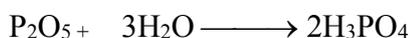
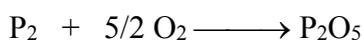
## II.1-Introduction

L'acide phosphorique est un solide cristallin de densité 1,83. Il est ordinairement stocké et vendu sous forme de solution, souvent utilisé dans les industries pharmaceutiques. Il peut être employé comme ingrédient de boissons non alcoolisées et de ciments dentaires, comme catalyseur, dans les métaux inoxydables, les engrais et les détergents et bien d'autres applications.

La fabrication industrielle de l'acide phosphorique, se fait suivant deux types différents de procédés :

### **Le procédé par voie thermique :**

Le procédé thermique consiste à oxyder le phosphore préparé dans des fours électriques pour obtenir l'anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ) qui est ensuite hydraté en acide phosphorique.



### **Le procédé par voie humide :**

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique par attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique présente plusieurs avantages, notamment son faible coût, et la facilité de séparation de l'acide produit (le sulfate de calcium obtenu est pratiquement insoluble dans l'acide phosphorique).

Il existe trois types des procédés à voie humide de fabrication de l'acide phosphorique par attaque sulfurique :

*Procédé di-hydrate : ( $CaSO_4, 2H_2O$ ).*

*Procédé semi-hydrate : ( $CaSO_4, 1/2 H_2O$ ).*

*Procédé anhydre : ( $CaSO_4$ ).*

## II.2- PRODUCTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LE PROCÉDE RHONE- POULENC (procédé di-hydrate)

### **A/PRINCIPE**

Le phosphate naturel est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 98%, le produit est une bouillie constituée d'acide phosphorique, de gypse et d'impuretés, la réaction étant exothermique est contrôlée par un balayage continu d'air

## **b) MECANISME D'ATTAQUE**

Le minerai de phosphate broyé est attaqué à une température (de 78 à 80°C) par une solution d'acide sulfurique concentrée :



L'attaque de phosphate par l'acide sulfurique est une réaction exothermique, un refroidissement s'impose pour éviter toute formation de semi hydrate au-delà de 80°C. Le refroidissement est assuré par un balayage à l'air atmosphérique de surface libre de la cuve. L'échange thermique est réalisé par contact direct entre l'air frais et la bouillie, projetée en gouttelettes par des agitateurs à double vis hélicoïdale. Les agitateurs tournant à 1000 tr/mn et projettent environ 600 m<sup>3</sup>/h de bouillie, la chute des gouttelettes cassent mécaniquement, les mousses qui se forment à la surface. Les gaz résultant de la réaction sont aspirés par un ventilateur d'assainissement à travers un venturi puis une tour cyclonique destinée au lavage des gaz. La température de la bouillie est contrôlée par le débit d'air frais en agissant sur la vitesse de rotation de ventilateur de telle façon que l'air sort de la cuve saturé de vapeur d'eau.

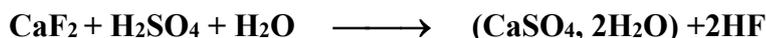
## **C) REACTIONS CHIMIQUES**

La réaction est beaucoup plus complexe, car le phosphate contient un grand nombre d'impuretés qui peuvent avoir un rôle néfaste. Parmi ces impuretés, on peut citer

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



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



- La silice réagit avec le fluorure d'hydrogène selon la réaction suivant :



# Chapitre III

## **Les paramètres de marche de la section attaque-filtration**

### III.1-Introduction :

Il existe une multitude de paramètres qui régissent la marche d'une ligne de production d'acide phosphorique. Ces paramètres interviennent à différents niveaux de processus de production et leur contrôle permet la maîtrise de la conduite et vise l'amélioration des performances de la ligne.

### III.2-Les paramètres de marche d'attaque :

Les principaux paramètres de marche de la production de l'acide phosphorique sont :

- Teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la phase liquide.
- Teneur en sulfate libre en phase liquide.
- Taux de solide de la bouillie d'attaque.
- Température de la bouillie.

#### **La teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la phase liquide**

Pour une teneur de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supérieure à 30%, la solubilité du gypse diminue, d'où un taux d'attaque réduit et par suite un mauvais rendement global. D'autre part, quand l'acide est plus concentré, sa viscosité devient plus élevée et il filtre mal.

#### **La teneur en sulfate de la phase liquide**

Pour une teneur supérieure à 26-28 g/l d'acide sulfurique la solubilité du gypse décroît et par la suite, un défaut de blocage d'attaque.

Une teneur faible en acide sulfurique, l'attaque reste inachevée et les pertes du phosphate mono calcique augmentent dans le gypse. Par suite une augmentation de la densité de la bouillie ce qui provoque une mauvaise filtration

#### **Le taux de solide de la bouillie d'attaque**

Pour avoir une phase liquide de la bouillie (qui constitue l'acide produit) ayant une teneur voisine de 29% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, il faut que la densité de cette phase soit voisine de 1,3 Kg/l. Afin de stabiliser cette valeur, on peut agir soit sur la densité (D) de la bouillie, soit sur sa teneur en solide (Ts).

D et Ts sont liés à la densité (d) de la phase liquide par :

$$Ts(\%) = \frac{2,35 * (D - d)}{D * (2,35 - d)} * 100$$

## Température de la bouillie dans la cuve d'attaque

L'attaque de phosphate par l'acide sulfurique est une réaction exothermique. D'autre part, la dilution de l'acide sulfurique dégage de la chaleur. La bouillie dans la cuve d'attaque se trouve donc à une certaine température que le système de refroidissement doit maintenir et surtout empêcher de dépasser les valeurs de changement d'état de cristallin du sulfate de calcium.

En effet, le sulfate de calcium formé peut cristalliser sous trois formes, fonction de la température et de la concentration en  $P_2O_5$  du milieu réactionnel :

- Anhydre :  $(CaSO_4)$
- Semi-hydrate :  $(CaSO_4, 1/2H_2O)$
- Di-hydrate :  $(CaSO_4, 2H_2O)$

Dans le procédé Rhône-Poulenc, le gypse se cristallise sous la forme di hydrate Selon le diagramme«**NORDENGREEN**»(Figure1):

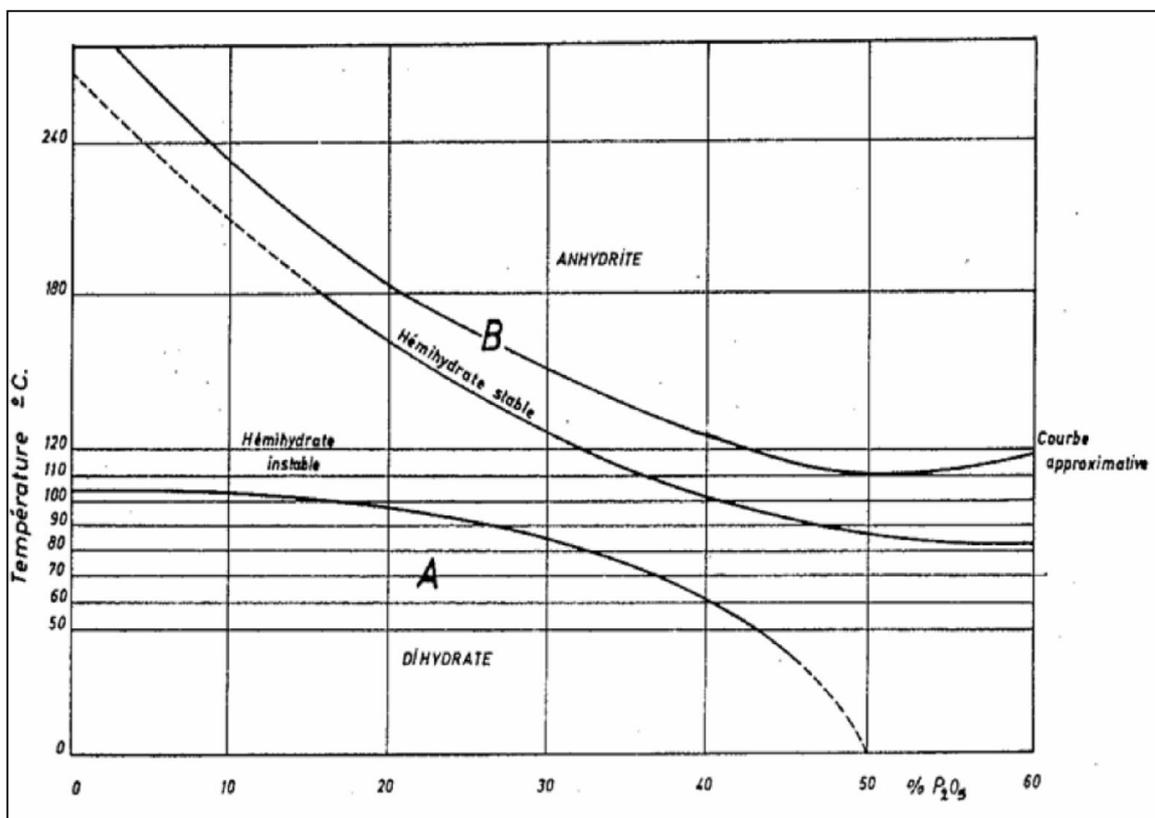


FIGURE 1: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR EN  $P_2O_5$  SUR LA FORME DU SULFATE DE CALCIUM.

Le degré d'hydratation du sulfate de calcium produit en milieu phosphorique est déterminé par les niveaux de température et de concentration de l'acide phosphorique (% $P_2O_5$ ).

A ces facteurs prépondérants viennent encore s'ajouter d'autres paramètres tels que la granulométrie du phosphate non broyé, la densité de la bouillie, la température.

### Granulométrie du phosphate non broyé

Les gros grains du phosphate sont difficilement attaquables par l'acide sulfurique une couche de gypse peut se former sur ces grains et empêcher l'attaque complète (blocage d'attaque), Par contre si les grains sont très fins on aura une attaque poussée et par conséquent une augmentation spontanée de la température dans les réacteurs.

### La densité

Toute augmentation de la densité de la bouillie engendre une viscosité très élevée d'où la mauvaise filtration ce qui induit l'augmentation des pertes soluble eau, néanmoins toute diminution de densité du filtrat de la bouillie provoque la chute de densité d'acide produit

### Le temps de séjour

Le temps de séjour(TS) de la bouillie dans les cuves d'attaques joue un rôle primordial dans le processus de fabrication d'acide phosphorique, définit par la relation suivante :

$$TS = \frac{\text{Volume utile}}{\text{Débit}}$$

Il faut donc dimensionner les cuves d'attaque d'une façon à donner le temps nécessaire pour l'extraction maximale de P205 du phosphate.

### III.3-Les paramètres de marche de la filtration

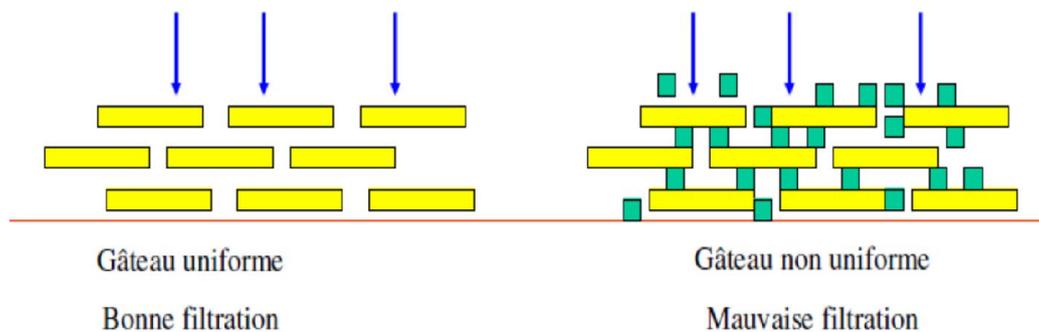
La filtration possède des paramètres qui doivent être maintenus dans une limite qui assure une bonne marche, parmi les principaux paramètres on peut citer :

- La cristallisation (la taille et la forme des cristaux de gypse).
- l'épaisseur du gâteau sur le filtre liée à la vitesse du filtre.
- les liquides de lavage.
- l'état des toiles filtrantes.
- l'agent flocculant.

### **La cristallisation :**

Dans l'industrie de l'acide phosphorique, l'un des facteurs les plus importants qui influencent sur le taux de filtration est la morphologie du gypse (taille et forme des cristaux). Pour une meilleure filtration, les cristaux de taille uniforme sont souhaitables. La présence des cristaux de taille intermédiaire donne une mauvaise qualité de filtration. Cela entraîne le colmatage de la toile du filtre et le blocage des passages entre les gros cristaux par les petits cristaux. Ainsi, Le sulfate de calcium produit par la réaction d'attaque doit être d'une structure de cristal qui aide la filtration et donnerait le minimum de pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pour avoir une bonne cristallisation il faut respecter les paramètres principaux de marche de l'attaque cités dans le paragraphe 2.



**FIGURE 2: INFLUENCE DE LA FORME DES CRISTAUX DU LA FILTRATION**

### **Epaisseur du gâteau sur le filtre :**

C'est un facteur très important dont dépend énormément la filtrabilité du filtre et les pertes en acide phosphorique d'imprégnation dans le gypse évacué vers la mer.

Il est étroitement lié à la vitesse du filtre. Ensemble ces deux facteurs déterminent le temps de filtration, Afin d'améliorer l'efficacité de la filtration et des lavages, il est nécessaire de répartir uniformément la bouillie sur le filtre.

### **Liquide de lavage :**

Afin de réaliser un bon lavage du gypse, les eaux de lavage doivent être préalablement chauffées car la température affecte beaucoup d'efficacité du lavage en permettant d'activer la diffusion de l'acide phosphorique du gypse vers le liquide de lavage. Le seuil inférieur assurant une bonne filtrabilité se situe à environ 65°C.

### **L'état des toiles :**

La qualité des cristaux affecte énormément l'état des toiles. En effet, les cristaux de taille faible ainsi que les cristaux de forme plate ( $\leq 40\mu\text{m}$ ) colmatent les toiles. La meilleure condition est d'avoir un pré-couche de cristaux de taille moyenne et une couche de cristaux de plus grande taille pour la filtration. Une viscosité élevée nuit également à une bonne filtration et par conséquent, à l'état des toiles.

### **L'agent flocculant :**

Afin d'augmenter la filtration de la bouillie, de diminuer le taux de solide et de clarifier d'avantage l'acide produit, il est possible de recourir à des opérations de coagulation-floculation en vue d'assembler les fines gypse en flocons et de réduire ainsi au maximum la teneur en solide dans l'acide. L'addition d'un flocculant à la suspension donne en effet naissance à des flocons formés par l'agglomération des petites particules.

### **Vitesse de rotation du filtre :**

Une augmentation de la vitesse du filtre entraîne :

- Une diminution de l'épaisseur du gâteau.

Une diminution de la vitesse du filtre entraîne :

- Une augmentation de l'épaisseur du gâteau.

- Une surcharge du filtre

**Nb** : la perturbation des paramètres de marche de l'attaque-filtration influence sur le rendement chimique. Qui est déduit à partir des pertes  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le gypse sous forme inattaqué, syncristallisé et soluble-eau.

# Chapitre IV

## Etude expérimentale

**Amélioration du rendement chimique de l'unité  
attaque -filtration**

## IV.1 -Définition du rendement chimique et les pertes chimique

- Rendement Chimique

Le rendement chimique est l'indice qui reflète le mieux la marche d'une ligne Attaque/Filtration. En effet, cet indicateur englobe toutes les pertes d'origine chimique qui se produisent durant la réaction et la filtration. Il est donné par l'expression :

$$R_C = \frac{\dot{m}(P_2O_5)_{Sortie\ AP}}{\dot{m}(P_2O_5)_{Entrée\ AP}} \times 100 = \frac{\dot{m}(P_2O_5)_{Entrée\ AP} - \dot{m}(P_2O_5)_{Gypse}}{\dot{m}(P_2O_5)_{Entrée\ AP}} \times 100$$

Avec :

$\dot{m}(P_2O_5)_{Entrée\ AP}$  : Le débit massique de P2O5 à l'entrée de la ligne AP.

$\dot{m}(P_2O_5)_{Sortie\ AP}$  : Le débit massique de P2O5 à la sortie de la ligne AP.

$\dot{m}(P_2O_5)_{Gypse}$  : Le débit massique de P2O5 contenu dans le gypse.

**N.B :**

Notons que la sortie est égale à ce qui est introduit à l'entrée moins les pertes chimiques décrites ci-dessus.

D'où :

$$R_C = \left( 1 - \frac{\dot{m}(P_2O_5)_{Gypse}}{\dot{m}(P_2O_5)_{Entrée\ AP}} \right) \times 100 = \left( 1 - \frac{(\%P_2O_5)_{Gypse} \cdot \dot{m}(Gypse)}{(\%P_2O_5)_{Phosphate} \cdot \dot{m}(Phosphate)} \right) \times 100$$

- Les pertes chimiques

Tout le P2O5 contenu dans le phosphate d'alimentation ne ressort pas dans l'acide produit. Outre les pertes physiques qui sont dues à des fuites de matière dans les circuits de manutention (poussières, pertes dans les élévateurs, les bandes...etc.), il existe des pertes, de nature chimique, ces pertes est d'une importance majeure puisqu'elles interviennent dans la détermination du rendement chimique. Ces pertes chimiques se présentent sous trois formes principales : Les pertes inattaquées, Les pertes en P2O5 syncristallisé, Les pertes en P2O5 soluble eau.

### ➤ PERTES EN INATTAQUE :

Ces pertes correspondent au phosphate inattaqué résultant principalement de l'enrobage des grains de phosphate par le sulfate de calcium qui précipitent à leur surface s'opposant ainsi au bon contact des produits réactionnels. Les origines des pertes en inattaqué sont diverses, parmi celles-ci on trouve principalement :

- La granulométrie du phosphate
- L'origine du phosphate
- La composition chimique du phosphate
- Le temps de séjour dans la cuve d'attaque et la teneur en solides
- La teneur en sulfate au point d'introduction du phosphate

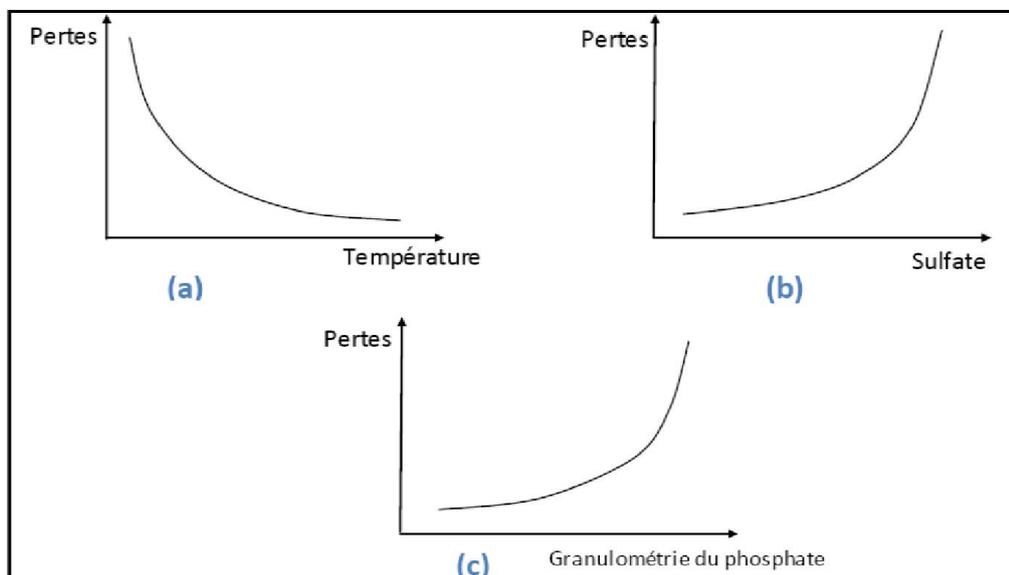


FIGURE 3: ÉVOLUTION DES PERTES EN INATTAQUE

#### Granulométrie :

L'attaque du phosphate se déroule à la surface des grains. Plus un phosphate est fin, plus sa surface spécifique est importante et plus le taux de réaction sera important.

#### Teneur en sulfate :

La teneur en sulfate doit être contrôlée entre des limites strictes car un bas sulfate augmente les pertes en syncrystallisé et diminue la filtrabilité alors qu'un haut sulfate crée des pertes en inattaqué et de l'instabilité.

#### Température :

La solubilité du gypse enrobant les grains du phosphate augmente à mesure que la température du milieu réactionnel augmente.

➤ **PERTES EN P2O5 SYNCRISTALLISE**

Durant la cristallisation du gypse, des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  s'infiltrerent dans le réseau cristallin et sont piégés à la place des ions de sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ . On appelle ces P2O5 évacués avec le gypse des « Pertes en Syncristallisé».

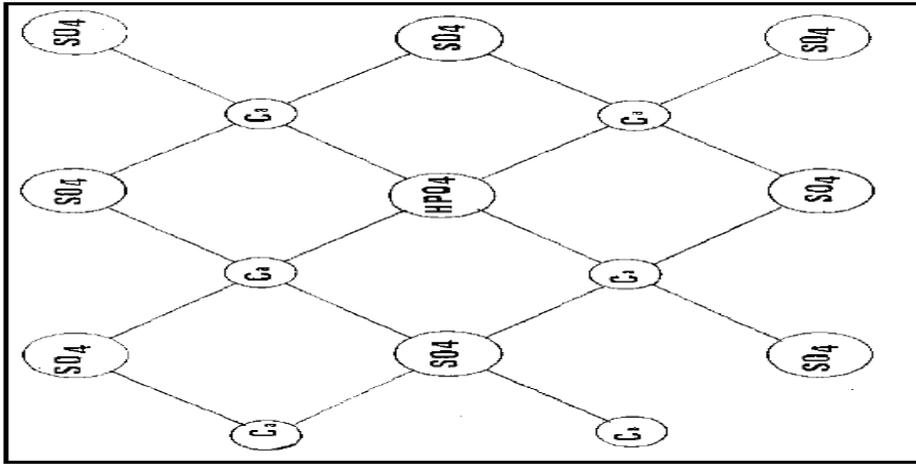


FIGURE 4: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SYNCRISTALLISE

Les pertes en P2O5 syncristallisé sont influencées par :

- **Le titre en P2O5 de l'acide produit**
- **La teneur en sulfate**

Ces deux points peuvent être représenté par le ratio  $\text{SO}_4^{2-} / \text{HPO}_4^{2-}$ . Plus ce ratio est élevé au moment de la cristallisation moins les pertes en syncristallisé sont élevées.

Les pertes en syncristallisé sont aussi influencées par la température dont une valeur optimale doit permettre d'activer la réaction de transformation du phosphate mono-calcique en acide phosphorique et de favoriser le grossissement des cristaux de gypse.

La figure (5) reprend les paramètres pouvant être contrôlés lors de la marche de l'installation et qui ont une influence sur les pertes en syncristallisé

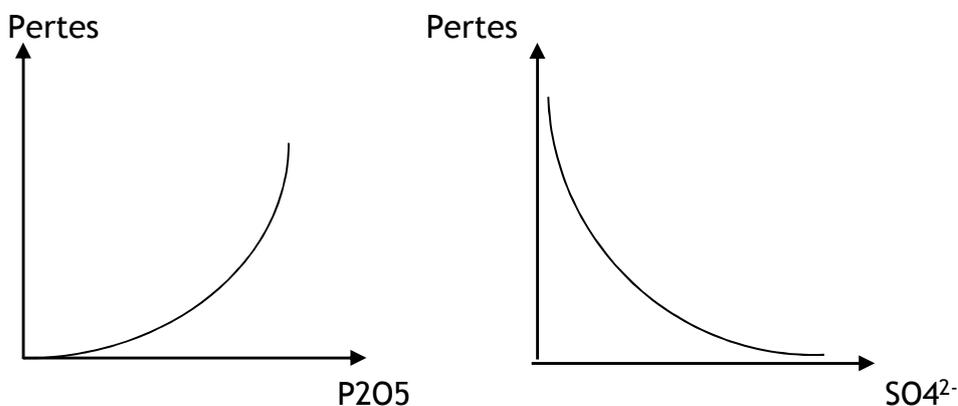


Figure 5 : Evolution des pertes en syncristallisé

➤ PERTES EN P2O5 SOLUBLE- EAU :

C'est le liquide d'imprégnation du gâteau de gypse quittant le filtre. Cette eau, malgré les différents lavages contient encore un peu de P2O5 sous forme d'acide. Pour minimiser les pertes en soluble eau, il est nécessaire d'optimiser les paramètres suivants :

- La cristallisation (la taille et la forme des cristaux de gypse).
- l'épaisseur du gâteau sur le filtre liée à la vitesse du filtre.
- les liquides de lavage.
- l'état des toiles filtrantes.
- l'agent flocculant.
- la vitesse du filtre.

IV.2-Etat des lieux des rendements chimiques et les pertes enregistrées pendant l'année 2017

• Fonctionnement Normal du système :

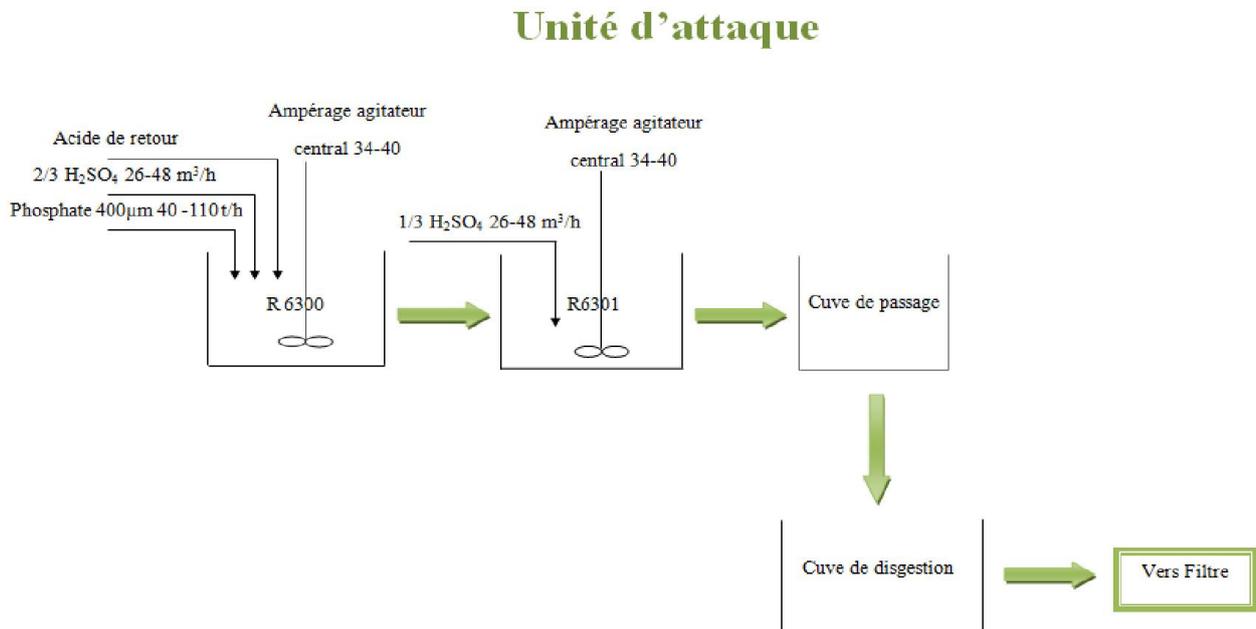
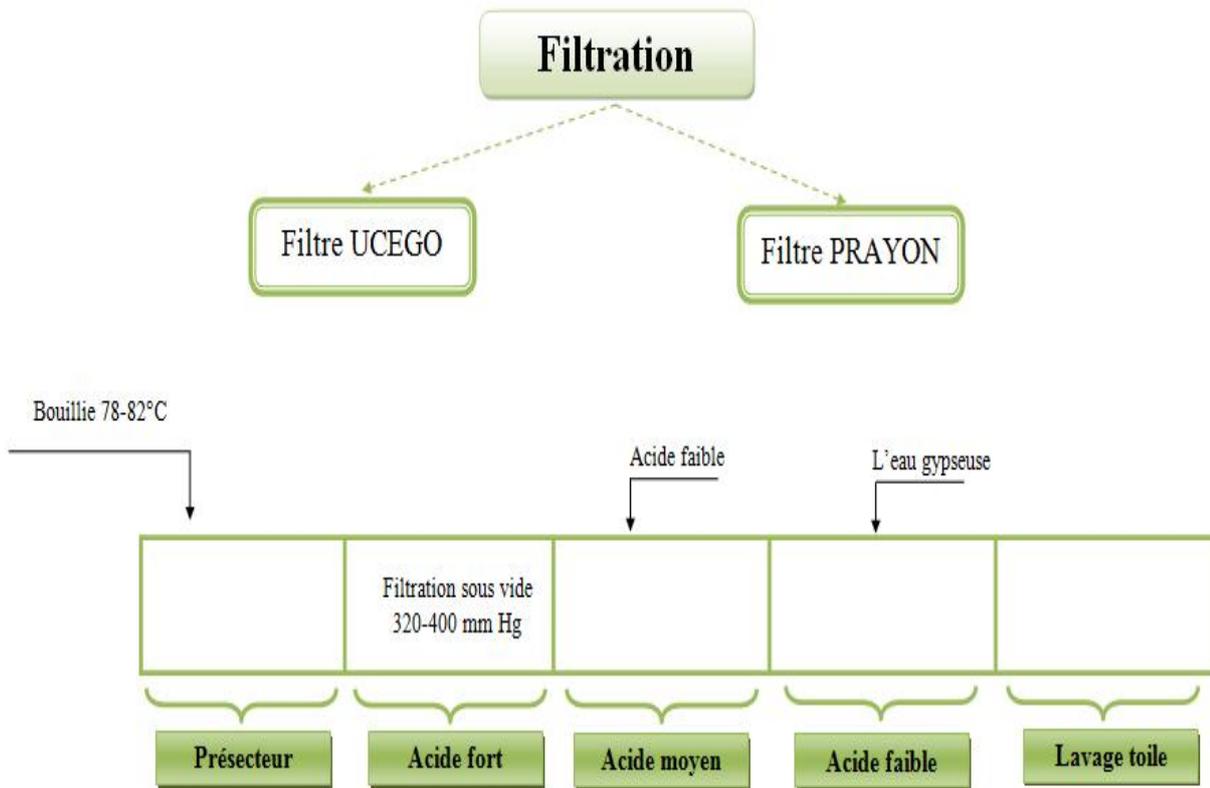


Figure 6: Fonctionnement de l'unité d'attaque

# Unité filtration



*Figure 7: Fonctionnement de l'unité filtration*

Tableau 1 : Paramètres de marche de l'unité attaque/filtration

	Paramètre	Filtre ucego	Filtre prayon
<b>Débit</b>	Minerai du Phosphate t/h	40-110	
	Acide sulfurique m <sup>3</sup> /h	26-48	
	Bouillie pour chaque filtre m <sup>3</sup> /h	140-170	88-110
	Acide recyclé m <sup>3</sup> /h	175-220	70-110
	Acide produit m <sup>3</sup> /h	70-90	14-24
	Eau de 2 <sup>ème</sup> lavage m <sup>3</sup> /h	100-150	26-44
<b>Température °C</b>	Bouillie	78-82	
	Eau de procédé	55-70	
<b>Densité</b>	Bouillie	1,460-1,540	
	Filtrat bouillie	1,270-1,310	
	Acide produit	1,260-1,300	
	Acide de retour	1,150-1,200	
	Acide faible	1,010-1,040	
<b>Autres paramètres</b>	Vide dans les filtres mm Hg	320-400	
	Vide dans le flash cooler en mm Hg	285-295	
	Sulfate libre g/l	25-32	
	Taux de solide bouillie %	28-35	
	Épaisseur gâteau mm	40-55	
	Ampérage ventilateur (A)	120-230	

## Fonctionnement réel du système

### ❖ Le rendement chimique

Les graphes suivants représentent l'évolution du rendement chimique pour les mois janvier février mars avril mai 2017 notée bien que l'objectif fixé pour le rendement chimique est de 94,50%

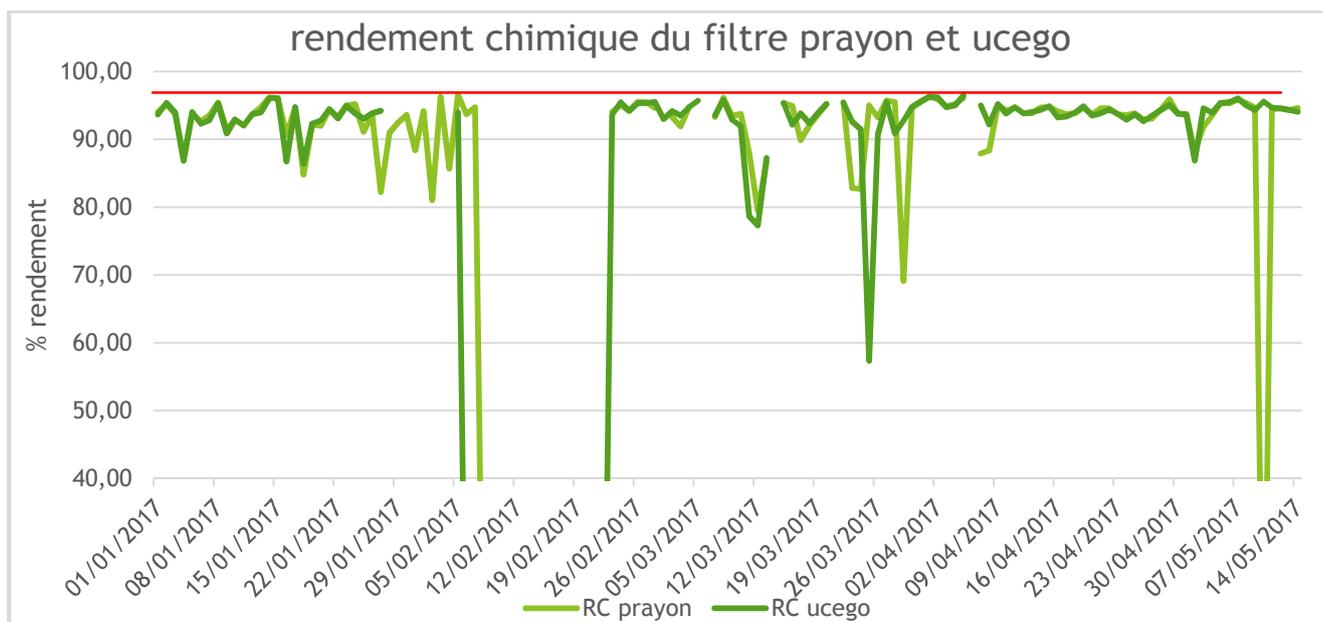


Figure8 : l'évolution du rendement chimique sur le filtre PRAYON et UCEGO

### Constatation :

On remarque qu'on a une légère diminution du rendement chimique dans le mois janvier et mars et pour le mois 4 le rendement est presque celui de l'objectif

### ❖ Les pertes

Les graphes suivants représentent l'évolution des pertes  $P_2O_5$  inattaqués, syncristallisés et soluble-eau pour les mois janvier février mars avril mai 2017. Notez bien que les seuils fixés pour chacune des pertes sont les suivants :

%  $P_2O_5$  inattaqué : **0,2**

%  $P_2O_5$  syncristallisé : **0,5**

% $P_2O_5$  soluble eau : **0,3**

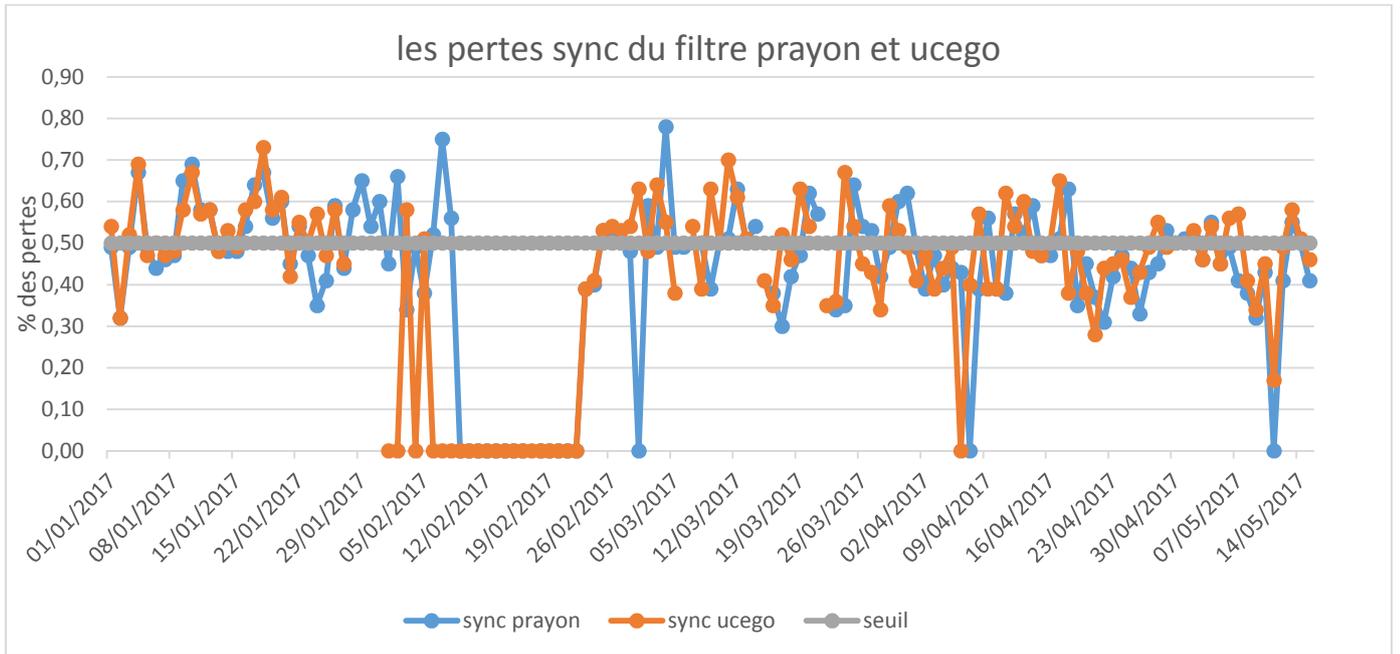


Figure9 : l'évolution des pertes  $P_2O_5$  syncristallisée

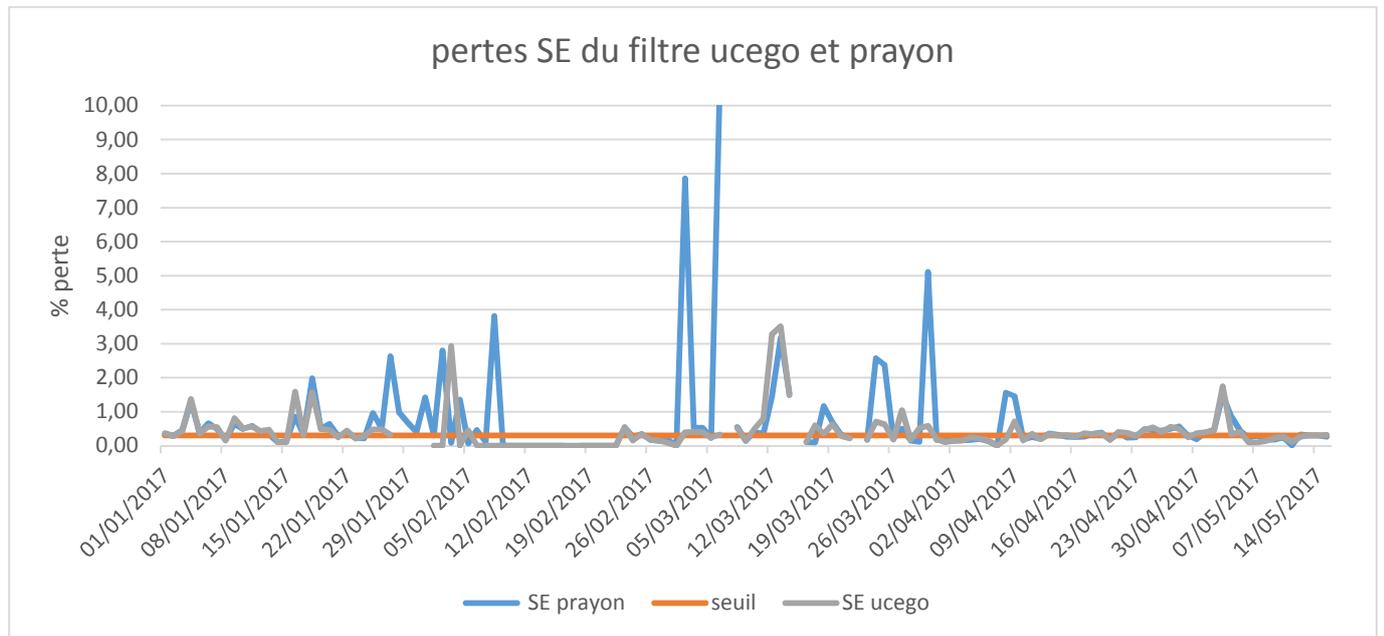


Figure 10: l'évolution des pertes  $P_2O_5$  soluble-eau

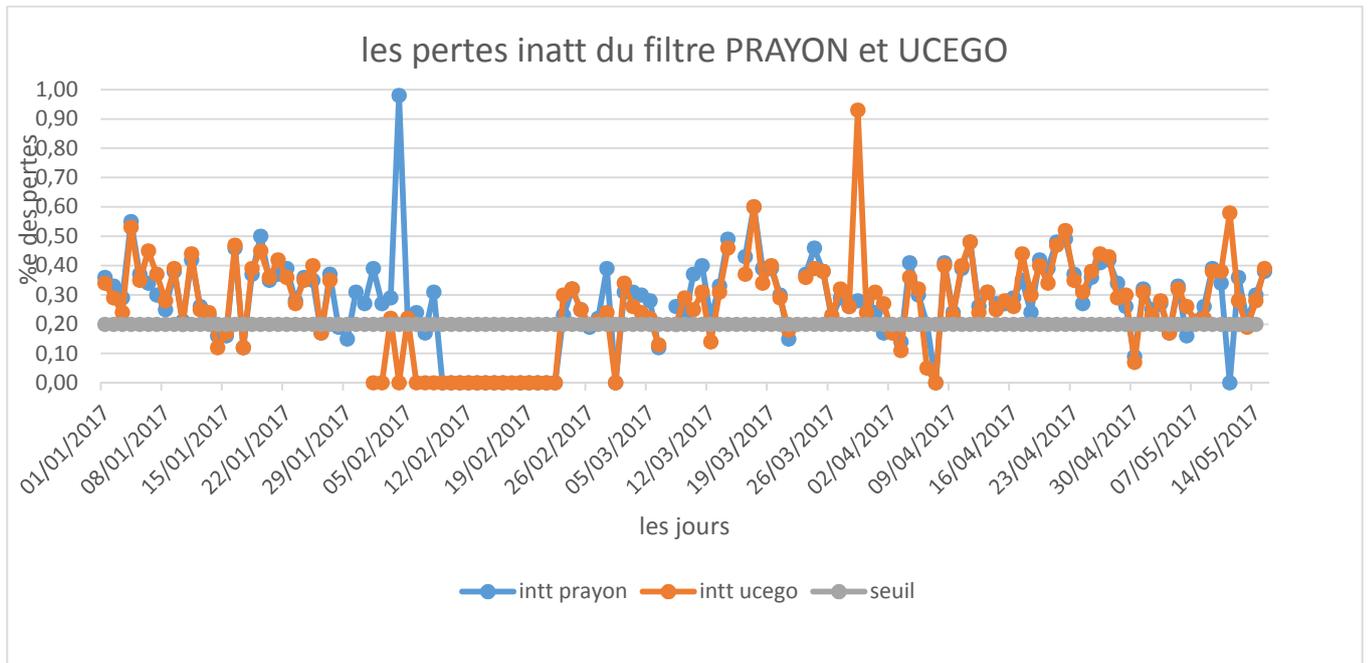


Figure 11: l'évolution des pertes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inattaquée

### **Interprétation**

On constate que les pertes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble eau dépassent souvent le seuil fixé ainsi que légère déplacement des pertes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inattaquée et syncristallisé

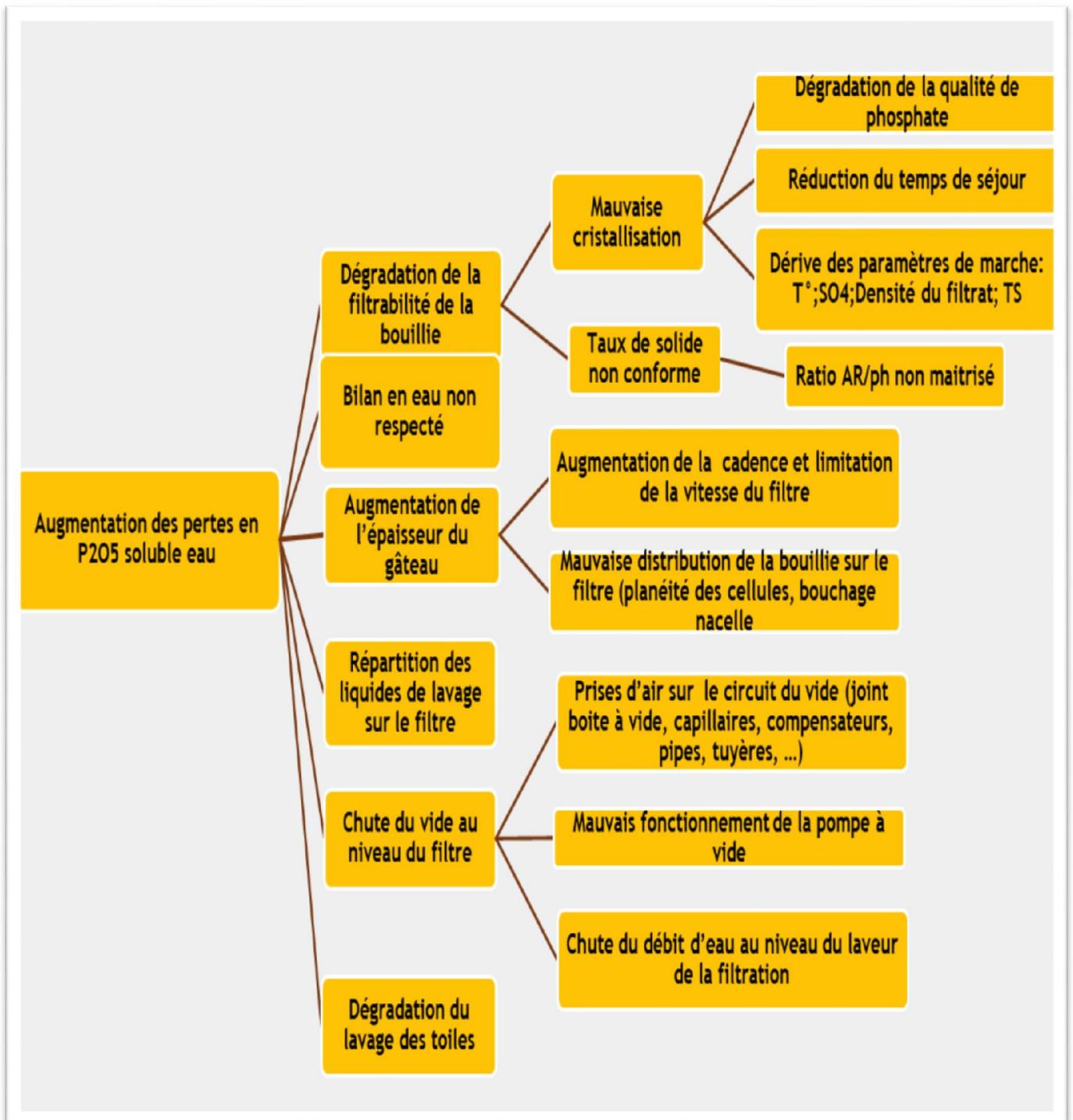
### **Constatation**

Le rendement chimique, dans le cas de l'atelier Phosphorique II, est pénalisé principalement par les pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble-eau. Ces pertes sont dues à une mauvaise cristallisation du gypse se manifestant par une filtration difficile.

## **IV.3- les causes /plan d'action possible pour la récupération des pertes**

### **soluble- eau**

➤ Arbre des causes : chute du rendement chimique des unités attaque filtration



➤ Plan d'action

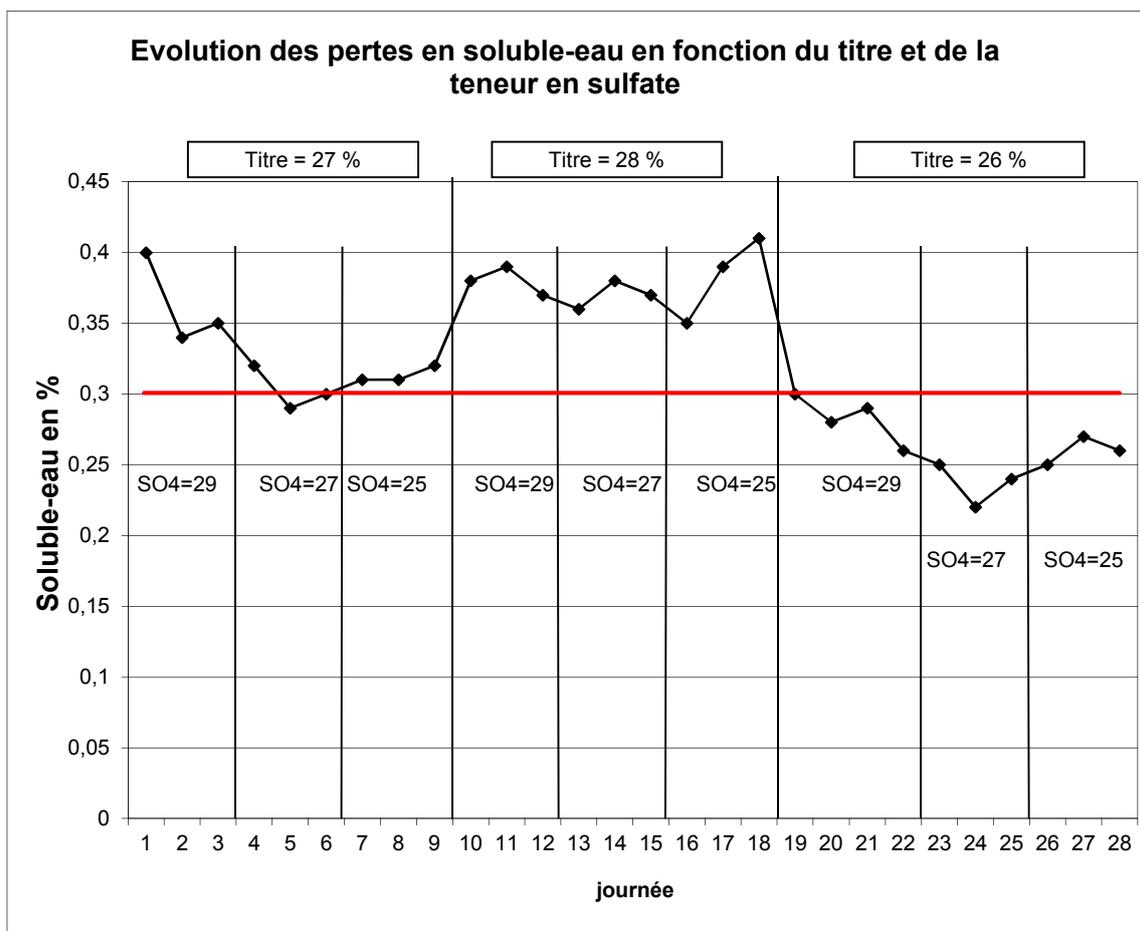
ANOMALIE	REMEDES	responsable
Mauvaise cristallisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Suivi de près des paramètres de marche</li> <li>-Suivi de dosage de l'additive argile (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>), par l'installation d'un système de dosage automatique.</li> <li>-remise en bon fonctionnement du dilueur d'acide sulfurique par l'acide moyen de recyclage(le bon contact entre les dits acides)</li> <li>-remise en bon état de l'agitation, des Refroidisseurs et des déflecteurs.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Equipe Instrumentiste</li> <li>-Equipe mécanique</li> <li>-Operateur de la salle du contrôle</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Mauvaise qualité du phosphate (% MgO élevé, les impuretés élevés qui engendre des réactions parasites)</li> <li>→ des corps qui dégrade la filtrabilité de la bouillie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-suivi de l'analyse de phosphate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Echantillonneur</li> <li>-Analyseur</li> <li>- Les agents de la mine</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Epaisseur du gâteau supérieur à 50 mm</li> <li>-mauvaise répartition de la bouillie sur la table filtrante → des points où épaisseur gâteau élevé et d'autre point où épaisseur bas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Augmenter la vitesse de la table filtrante</li> <li>-remise en état de la nacelle de distribution de la bouillie sur le filtre (horizontalité, état mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-L'opérateur de la salle du contrôle</li> <li>-Equipe mécanique s'il s'agit de la nacelle</li> </ul>
Mauvais débit de lavage du gâteau	<ul style="list-style-type: none"> <li>-ajuster le débit</li> <li>-Amélioration du lavage par l'installation de 2<sup>ème</sup> rampe de lavage par l'eau filtrée à 60<sup>°</sup></li> </ul>	L'opérateur de la salle du contrôle
Mauvaise lavage toile	<ul style="list-style-type: none"> <li>-garder la T<sup>°</sup> d'eau à 60<sup>°</sup></li> <li>-Contrôle les buses de pulvérisation d'eau (bouchage buse)</li> </ul>	L'opérateur de la Salle du contrôle

dégradation des toiles	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Contrôle et suivre la qualité des toiles</li> <li>-Rapiéçage des toiles en cas de présence de déchirures ou des trous au niveau de toile</li> <li>-débouchage des buses de lavage toile</li> <li>-changer les toiles suivant le planning et l'état de l'encrassement</li> </ul>	L'opérateur de la Salle du contrôle
T° eau de lavage anormale	-régler la température eau de lavage entre 60 et 65°C Par le réglage de la vanne de vapeur de chauffage.	-L'opérateur de la Salle du contrôle
Chute de vide du Filtre	-contrôle de la pompe à vide (état des Courroies de transmission, débit eau de mer d'alimentation anneaux liquide, corps de la pompe)	-L'opérateur de la Salle du contrôle -Equipe mécanique
Manque ou Mauvais dosage de flocculant au niveau de nacelle à bouillie	-démarrer le flocculant ou régler le débit Nécessaire manuellement ou par Fiabilisation et automatisation de l'installation de dosage flocculant	-Equipe Instrumental -Operateur de la salle du contrôle
T° cuve d'attaque Sup. à 81°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Contrôle du débit d'acide sulfurique.</li> <li>-Contrôle de l'état des refroidisseurs</li> <li>-Contrôle le débit d'assainissement des gaz</li> <li>-Contrôler le vide de flash coller</li> </ul>	-L'opérateur de la Salle du contrôle -Equipe instrumentiste pour Régler le débit mètre d'acide sulfurique
Taux de solide Sup. à 35%	Recyclage d'acide	-L'opérateur de la salle du contrôle
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> Sup. à 32g/l <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Blocage d'attaque</li> <li>→ Mauvais filtration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Correction des sulfates.</li> <li>-Contrôle chaîne de régulation débit d'acide sulfurique en fonction débit phosphate (ajustage Ratio débit sulfurique/débit phosphate)</li> </ul>	-L'opérateur de la salle du contrôle - Equipe Instrumentiste

Suite aux recommandations formulées dans le plan d'action, des essais de vérification ont été réalisés. Vu que la cristallisation du gypse est influencée par la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et les sulfates dans la cuve d'attaque et que cette cristallisation a un impact majeur sur la filtration et par la suite sur les pertes soluble-eau. Je tiens à présenter graphiquement les résultats de l'évolution des pertes soluble-eau en fonction des titres P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et sulfate. Les résultats de cet essai sont résumés dans le tableau suivant :

Titre d'acide	Teneur en sulfate	Part des pertes en Soluble-eau	Rendement chimique
28 %	28 à 30 g/l	1.8 %	93.50
	26 à 28 g/l	1.8 %	93.50
	24 à 26 g/l	1.9 %	93.40
27 %	28 à 30 g/l	1.6 %	94.00
	26 à 28 g/l	1.5 %	94.10
	24 à 26 g/l	1.55 %	94.05
26 %	28 à 30 g/l	1.3 %	94.60
	26 à 28 g/l	1.2 %	94.70
	24 à 26 g/l	1.3 %	94.60

Tableau 2 : les résultats des essais de variation de titre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de la teneur en sulfates



*Figure 12: Evolution des pertes en soluble-eau en fonction du titre et de la teneur en sulfate*

Au cours de la variation de la teneur en sulfate et du titre en P2O5, il y a eu une amélioration de la filtrabilité au fur et à mesure que le titre de l'acide produit diminue. Ceci est du fort probablement à la diminution de la viscosité de la bouillie.

Pour un titre fixe d'acide, la teneur en sulfates optimale est autour de 27g/l. L'acide sulfurique est, en effet, l'un des paramètres importants qui gouvernent la qualité de la cristallisation. Avec des bas sulfates, les cristaux produits sont de petite taille et la filtration est par la suite difficile. Par contre, avec des teneurs élevées en sulfates, la taille des cristaux augmente jusqu'à un certain seuil où son effet devient négatif (augmentation des pertes en inattaqué). C'est pourquoi l'exploitant doit trouver le meilleur taux de sulfate qui va dépendre de son installation et du phosphate utilisé.

#### IV.4-des propositions pour minimiser les pertes en soluble- eau

- Proposition 1
- ✓ L'ajout de la pyrophyllite

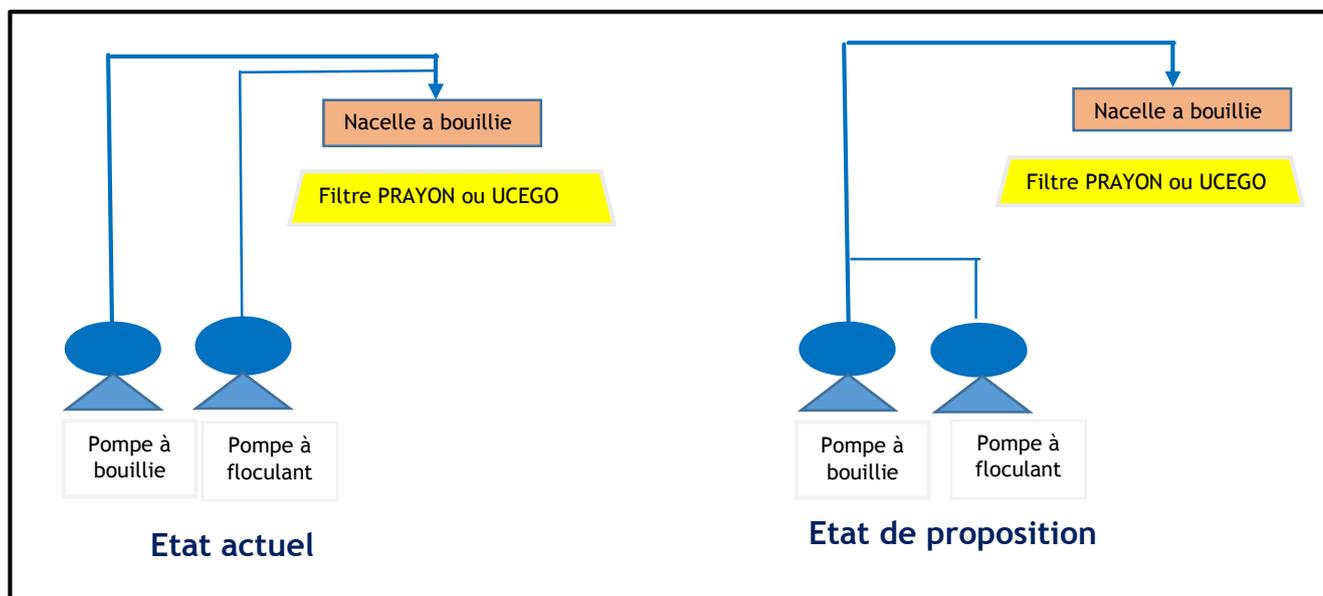
Afin de compenser le déficit du phosphate en silice et en alumine, On propose l'ajout de la pyrophyllite qui est un silico-aluminate, plus riche en  $Al_2O_3$  que l'argile utilisé actuellement et présentant les caractéristiques suivantes :

Formule chimique	$Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$ ou $2Al_2O_3, 8 SiO_2, 2 H_2O$
Teneur en alumine	28,3 %
Teneur en silice	66,7 %
Teneur en H <sub>2</sub> O	5%
Impuretés	MgO, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O et des oxydes de titane.
Zones de disponibilité	Roches de schiste

*Tableau 3 : Fiche de la pyrophyllite*

- **Proposition 2**

Ajout du floculant loin de l'entrée des nacelles à bouillie du filtre PRAYON et UCEGO au lieu de son injection juste à l'entrée des dites nacelles et ce pour permettre une bonne homogénéisation entre le floculant et la bouillie :



*Figure 13: Ajout du floculant loin de l'entrée des nacelles à bouillie du filtre PRAYON et UCEGO*

### Proposition 3

#### ✓ Ajout d'un secteur de lavage très faible

En ce qui concerne les secteurs de lavage, on propose d'ajouter un autre secteur de lavage très faible, et ceci en divisant le secteur faible en deux. Il s'agit en fait de laver efficacement gâteau du gypse

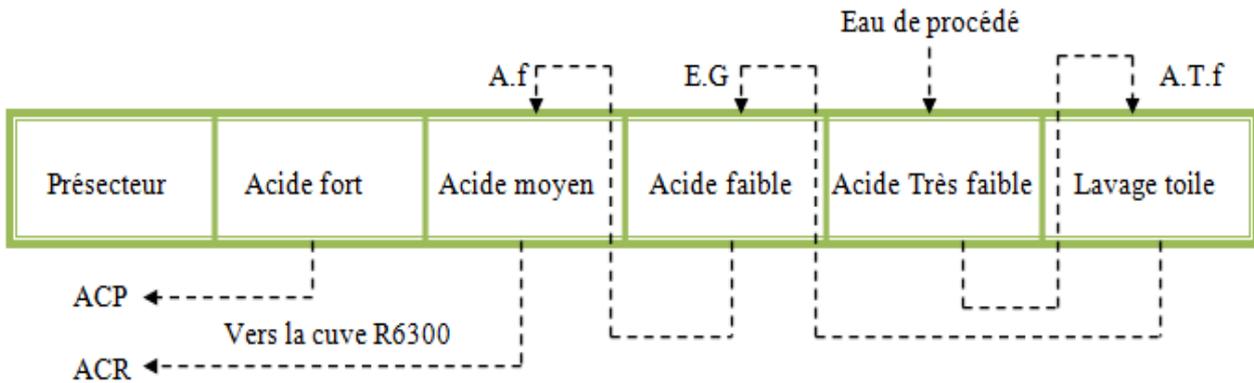


Figure 14 : Ajout d'un secteur de lavage très faible

Avec :

- A.T.f : Acide Très faible.
- A.f : Acide faible.
- ACP : Acide phosphorique produit.
- ACR : Acide phosphorique recycle.
- EG : Eau gypseuse

# Conclusion

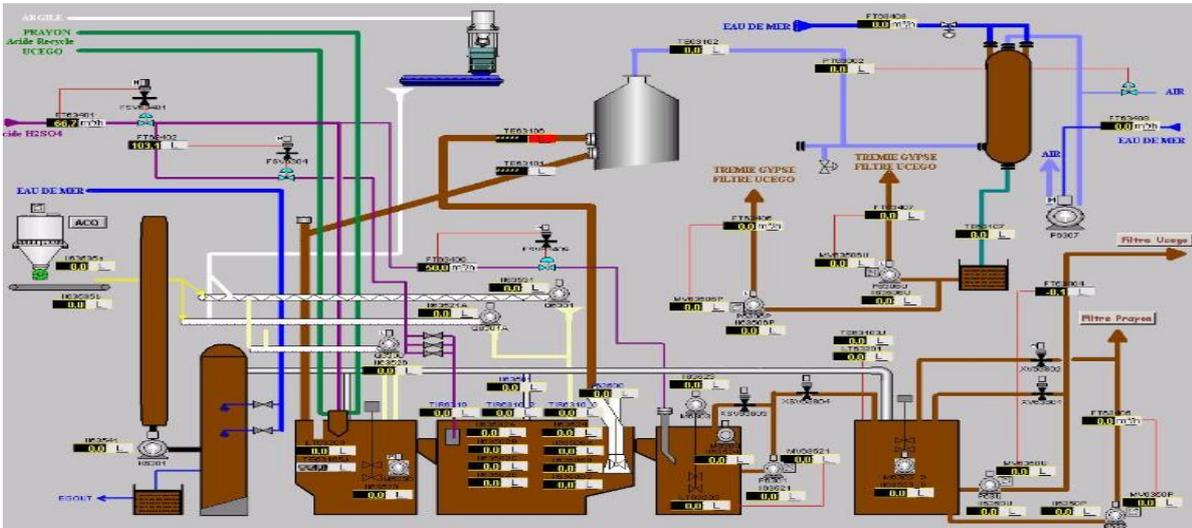
Pour améliorer davantage le rendement chimique de l'atelier phosphorique<sup>2</sup>, nous avons d'une part fixé les pertes chimiques qui influencent le rendement chimique. D'autre part, afin de récupérer les pertes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en soluble -eau nous avons déterminé les causes racines et dressé un plan d'action. Pour minimiser les pertes en soluble-eau. Ainsi nous avons fourni des propositions possibles, notamment l'ajout de la pyrophyllite comme additif au phosphate et l'ajout d'un autre secteur de lavage. Pour une bonne homogénéisation et un bon contact entre le flocculant et la bouillie, nous avons proposé l'injection du flocculant bien avant le filtre.

# Bibliographie

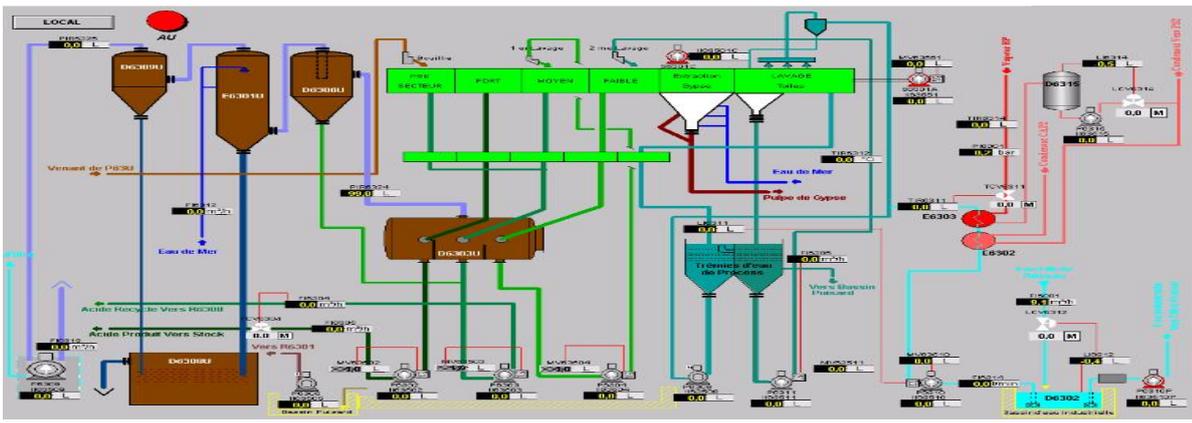
- Rapport de PFE de M, AKAACH et MAGRI d'ENSA-Safi 2010/2011.
- Documentation OCP (Argile/Floculant/Paramètre de marche/Feuilles de marche)
- <http://www.safipress.com>.

# Annexes

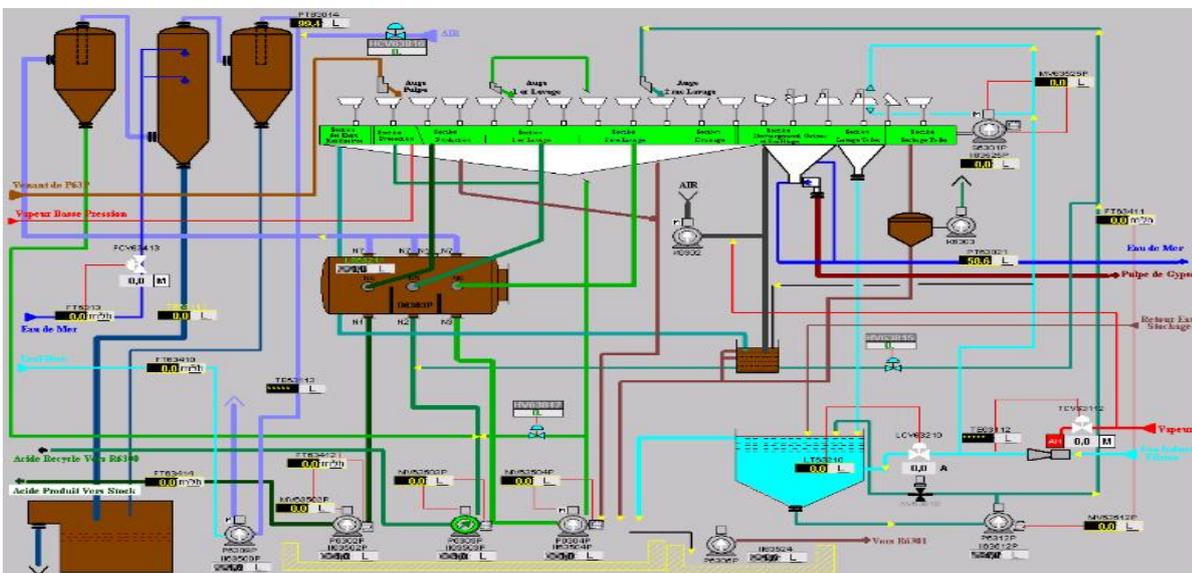
## Annexe 1 : unité d'attaque



## Annexe 2 : filtre UCEGO



## Annexe 3 : filtre PRAYON



Annexe 4 : les donnes 2017 des rendements chimiques et pertes chimiques sur filtre PRAYON et UCEGO

rendement chimique et pertes sur filtre prayon				rendement chimique et pertes sur filtre UCEGO			
SE	Sync	Inatt	Rend Chim	SE	Sync	Inatt	Rend Chim
0,32	0,49	0,36	93,99	0,37	0,54	0,34	93,62
0,29	0,32	0,33	95,15	0,28	0,32	0,29	95,39
0,45	0,49	0,29	93,72	0,43	0,52	0,24	93,91
1,31	0,67	0,55	87,18	1,37	0,69	0,53	86,81
0,37	0,49	0,37	93,73	0,36	0,47	0,35	94,00
0,66	0,44	0,34	92,61	0,57	0,50	0,45	92,26
0,49	0,46	0,30	93,54	0,55	0,47	0,37	92,79
0,17	0,47	0,25	95,40	0,15	0,48	0,28	95,29
0,65	0,65	0,38	91,39	0,81	0,58	0,39	90,86
0,49	0,69	0,21	92,88	0,51	0,67	0,20	92,91
0,58	0,58	0,42	91,98	0,57	0,57	0,44	92,02
0,42	0,58	0,26	93,62	0,43	0,58	0,25	93,68
0,33	0,48	0,23	94,72	0,47	0,48	0,24	93,94
0,11	0,48	0,16	96,16	0,11	0,53	0,12	96,09
0,13	0,48	0,16	96,03	0,11	0,49	0,17	96,06
0,86	0,54	0,46	90,67	1,59	0,58	0,47	86,74
0,32	0,64	0,12	94,51	0,31	0,60	0,12	94,74
1,98	0,67	0,37	84,77	1,57	0,73	0,39	86,37
0,49	0,56	0,50	92,11	0,49	0,58	0,45	92,30
0,64	0,60	0,35	91,97	0,46	0,61	0,36	92,78
0,28	0,45	0,37	94,38	0,25	0,42	0,42	94,41
0,39	0,54	0,39	93,25	0,44	0,55	0,36	93,09
0,23	0,47	0,28	94,97	0,21	0,50	0,27	94,97
0,22	0,35	0,36	95,19	0,28	0,57	0,35	93,82
0,96	0,41	0,35	91,10	0,48	0,47	0,40	93,03
0,50	0,59	0,17	93,62	0,48	0,58	0,17	93,84
2,63	0,44	0,37	82,20	0,32	0,45	0,35	94,21
0,98	0,58	0,19	90,96				
0,68	0,65	0,15	92,43				
0,41	0,54	0,31	93,57				
1,42	0,60	0,27	88,34				