

Faculté des Sciences et Techniques de Fès

Département de Génie Industriel



LST de Génie Industriel

Projet de Fin d'Etudes

Bilans matière

Bilan thermique

Au niveau de la cuve d'attaque par l'acide sulfurique

Lieu : OCP

Référence : 17/18GI

Préparé par :

- LARKAT KAMAL
- MERYEM ELKRICHI

Soutenu le 7 Juin 2018 devant le jury composé de :

- Pr S. HAOUACHE (Encadrant FST)
- Pr H. BINE EL OUIDANE (examinateur)
- Pr H. KABBAJ (examinateur)
- Mr. HANAFI MOUSAWOUI (Encadrant OCP)

Dédicaces

Nous dédions ce travail à :

Nos chers parents pour leur amour inépuisable et leurs sacrifices.

Nos frères et sœurs pour leur soutien et leur encouragement.

Tous nos amis et collègues pour les bons moments qu'on a passés ensemble.

Tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Remerciement

Au terme de ce travail, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir permis de mener à terme ce projet et nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur Saïd Haouache notre encadrant interne de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès , qui nous a suivi tout au long de ce projet, pour ses conseils et ses orientations.

à notre encadrant de stage M. Hanafi Moussaoui pour son aide précieuse, sa collaboration, sa disponibilité et surtout pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'il nous a offerte durant la période de notre stage.

Nous remercions également M. ZAD, notre encadrant pédagogique, pour son aide et son amabilité et ses précieux conseils.

Nous associons volontiers dans l'expression de notre reconnaissance, l'ensemble des professeurs de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès et particulièrement les professeurs du département du Génie industriel, pour leur appui scientifique et pédagogique et pour la formation riche et solide qu'ils nous ont offerte.

*Que tout le personnel de la ligne JFCII (**Jorf Fertilizer Complex II**) et son atelier phosphorique ayant contribué d'une manière ou une autre dans la réalisation de ce travail.*

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1: Schéma de la production d'acide phosphorique 28%	11
Figure 2: Schéma de principe de l'épaississement	12
Figure 3 : Circuit de la pulpe dans la cuve d'attaque	13
Figure 4 : Le filtre Prayon réel	15
Figure 5 : Schéma simplifié de la section attaque-filtration	18
Figure 6: application steam proprety	23
Figure 7 : donnée de l'application	24
Figure 8 : Evolution du rendement chimique	28
Figure 9 : Evolution du titre de P_2O_5 dans l'acide produit	29
Figure 10: répartition des pertes en P_2O_5	30
Figure 11: situation des pertes en inattaqués	31
Figure 12 : Arbres de causes plausibles des pertes en P_2O_5 inattaquées	32
Figure 13 : Lieu de pertes syncristallisées	33
Figure 14 : Evolution des pertes syncristallisées	33
Figure 15 : Arbre de causes de pertes syncristallisées	35
Tableau1 : Les données de calcul	18
Tableau 2: Chaleur des réactions mises en jeu	36

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	07
CHAPITRE 1 PRESENTATION DU SITE OCP JORF LASFAR ET DESCRIPTION DE LA FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE	
Introduction	09
1- Présentation du groupe OCP	09
2- La plateforme du groupe OCP Jorf Lasfar	09
3- Le projet ODI 2 (Owner Direct Investment).....	10
4- Description détaillée du procédé de fabrication d'acide phosphorique	10
4.1 Atelier phosphorique	10
4.2 La production d'acide phosphorique	11
4.3 L'épaississement.....	12
4.4 La section attaque-Maturation	13
4.5 La section filtration.....	14
4.6 stockage	15
Conclusion.....	15
CHAPITRE 2 BILANS MATIERE ET BILAN THERMIQUE	
Introduction	17
I. Bilan matière (eau)	17
1. Les entrées de cuve d'attaque.....	19
1.1 La pulpe	19
1.2 L'acide sulfurique	20
1.3 L'acide phosphorique	20
2. La sortie de cuve d'attaque.....	21
2.1 La bouillie.....	21
II. Bilan matière (eau évaporée)	22
III. Bilan thermique.....	25
Conclusion.....	26
CHAPITRE 3 LES PERTES EN P₂O₅	
Introduction	28
I. Indicateurs de performance	28
1. Le rendement chimique	28

2. Titres en P ₂ O ₅ dans l'acide produit	29
3. Les pertes chimiques en P ₂ O ₅ dans l'atelier phosphorique et leurs situations	29
3.1 Les pertes inattaquées	30
3.2. Les pertes syncristallisées	33
Conclusion.....	36
Conclusion générale	38

Introduction générale

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

Cette stratégie de leadership, qui vise d'améliorer les performances de ces unités repose sur le principe de l'amélioration continue. Dans ce contexte, s'inscrit notre projet intitulé «Etude des bilans matières, un bilan thermique et les pertes en P_2O_5 ».

Le rapport suivant se compose comme suit :

En premier lieu, nous avons commencé par une description des différents procédés de production d'acide phosphorique, ensuite nous avons établi un bilan massique et thermique au niveau de la cuve d'attaque pour maîtriser le circuit de fabrication d'acide phosphorique et de déterminer les paramètres de marche qui conditionnent la chaîne de production d'acide phosphorique 28%.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des pertes chimique au niveau d'attaque par l'acide sulfurique qui influent sur le rendement chimique de la marche de production d'acide phosphorique. En fin nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 : Présentation de l'OCP et procédé de fabrication d'acide phosphorique

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du groupe OCP Jorf Lasfar et particulièrement, l'usine Jorf Fertilizer Company II (JFCII), ainsi que la description du procédé de fabrication de l'acide phosphorique 28%.

1. Présentation du groupe OCP

L'OCP est l'un des majeurs exportateurs de phosphate brut, d'engrais phosphatés et d'acide phosphorique au monde. Le groupe est aussi un important acteur économique marocain. En effet, il est le second producteur et le premier exportateur de phosphates, détenant environ 35% du marché mondial (représentant presque 46% de l'exportation marocaine). De plus, au plan national le groupe engage quelque 22000 personnes, d'où sa position d'acteur économique et social marocain. Son activité couvre l'extraction et la transformation du phosphate brut en divers sous-produits phosphatés. Le groupe, principalement implanté au Maroc, possède dans ce pays :

Quatre sites miniers : Youssoufia, Benguérir, Boucraâ, Khouribga.

Onze sites de transformation :

- Maroc Phosphore I et II à Safi ;
- Maroc Chimie I et II à Safi ;
- EMAPHOS (Euro-Maroc Phosphore) à El Jadida ;
- Maroc Phosphore III et IV à El Jadida ;
- PAKPHOS (Pakistan Maroc Phosphore) à El Jadida ;
- JFCV (Bungee Maroc Phosphore auparavant) à El Jadida ;
- IMACID (Indo-Maroc Phosphore) à El Jadida ;
- Les quatre projets ODI (Owner Direct Investment) à El Jadida et Safi.

2. La plateforme du groupe OCP Jorf Lasfar

La moitié du phosphate brut extrait est exporté comme matière première et l'autre partie est envoyée aux sites de transformation. Le complexe Jorf Lasfar fait partie de ces destinations.

Ce complexe industriel a été construit par l'OCP en 1986, dans le cadre de son développement dans la valorisation des phosphates. Il se situe à 20 Kilomètres au sud-ouest de la ville d'El Jadida. Cette unité a permis de doubler la capacité de valorisation des phosphates.

Cet ensemble, qui s'étend sur 1 800 hectares, produit chaque année 2 millions de tonnes P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique, nécessitant la transformation de 7,7 millions de tonnes de phosphate extrait des gisements de Khouribga, 2 millions de tonnes de soufre et 0,5 million de tonnes d'ammoniaque. Son activité de fabrication d'acide phosphorique et d'engrais de différentes formulations, nous y trouvons :

- ACP (Acide phosphorique marchand)
- APP (Acide phosphorique purifié)
- MAP (Mono-Ammonium Phosphate)
- DAP (Di-Ammonium Phosphate)
- NPK (Engrais complexe)
- NPS (Ammonium Sulfo-phosphate)
- TSP (Triple superphosphate).

3. Le projet ODI 2 (Owner Direct Investment)

Pour suivant sa politique de développement industriel et en vue d'augmenter la capacité de production d'engrais et répondre ainsi à la demande croissante du marché, OCP lance à Jorf Lasfar la construction de 4 nouvelles lignes intégrées ou ODI comprenant chacune une ligne sulfurique, une ligne phosphorique et une ligne de production des engrais DAP.

Après l'Africa Fertilizer Complex (AFC), c'était au tour de la JFC2 (Jorf Fertilizer Complex 2) de voir le jour. Il s'agit d'une usine intégrée d'une capacité d'un million de tonnes d'engrais par an, ce nouvel ODI vient parachever six années de travail depuis le lancement de la phase conceptuel en 2010. Cette nouvelle unité fait partie d'un programme de construction de quatre nouvelles usines intégrées de production d'engrais d'une capacité d'un million de tonnes chacune. Parfait alliage entre innovation technologique et préservation de l'environnement, réalisation stratégique d'envergure, concrétisation réussite d'une intelligence collective opérationnelle, JFC2 est un édifice industriel pour le moins impressionnant et intégré parce qu'il regroupe à la fois le traitement des eaux, la production des sulfures, une centrale thermique pour la production d'électricité et le phosphorique ainsi que les engrais.

4. Description détaillée du procédé de fabrication d'acide phosphorique

4.1 Atelier phosphorique

L'acide phosphorique est l'élément principal dans l'industrie des phosphates, il peut être produit principalement de deux manières :

- Par combustion du phosphate appelée la voie sèche et qui n'est pas utilisée pour la production industrielle, car elle requière beaucoup d'énergie et dégage beaucoup de sous-produits toxiques pour l'environnement.
- Par voie humide c'est le cas aux ateliers phosphorique de l'OCP jorf lasfar, cette manière consiste à attaquer directement le phosphate contenu dans le minerai, par l'acide sulfurique après être épaissie, comme le montre la figure 1, La réaction principale entre les éléments chimique se fait au niveau de la cuve d'attaque / Maturation pour former une bouillie contenant le produit qui est l'acide phosphorique et d'autres produits indésirables appelés phosphogypse qu'on doit éliminer au niveau de l'étape filtration, par la suite nous obtenons un acide phosphorique à une concentration de 28%.

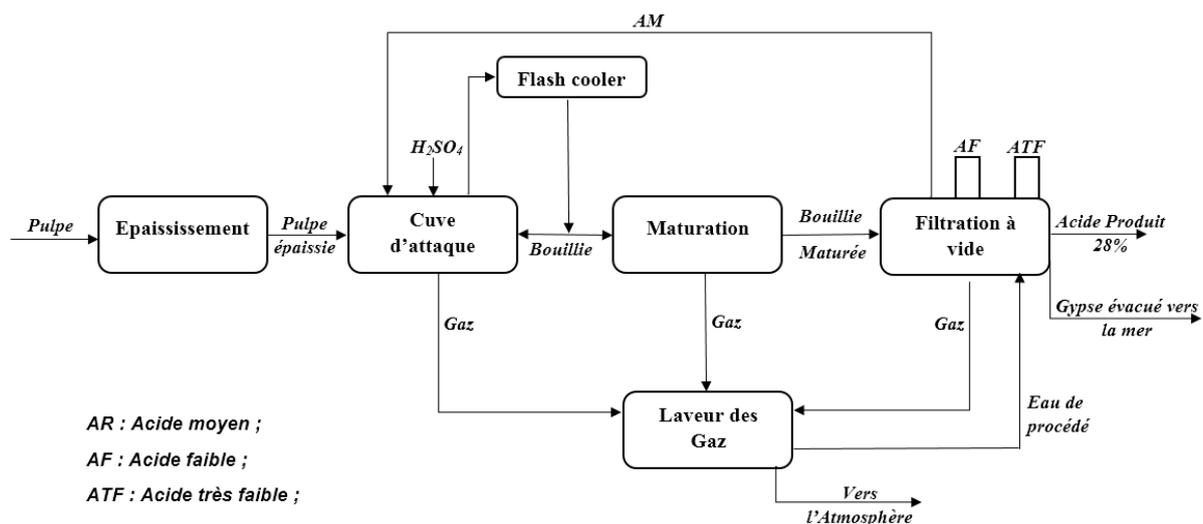


Figure 1: Schéma de la production d'acide phosphorique 28%

La production d'acide phosphorique par voie humide se fait suivant la réaction globale :



4.2 La production d'acide phosphorique

L'acide phosphorique, de formule chimique H_3PO_4 , est un liquide incolore et visqueux, ayant une masse volumique à $18^\circ C$ de 1834 Kg/m^3 et une masse molaire d'environ 98 g/mol . Il possède une température d'ébullition de $213^\circ C$ (mais se décompose avant de l'atteindre) et une température de fusion de $42,35^\circ C$. Il peut être produit principalement de deux manières, premièrement par combustion du phosphore, et deuxièmement par traitements du minerai phosphaté.

Au sein de toutes les usines de jorf lasfar, la production d'acide phosphorique se fait par la voie humide comme les projets ODI possèdent les caractéristiques suivantes : une unité d'épaississement, une unité d'attaque/filtration et une unité de stockage.

4.3 L'épaississement

La pulpe arrivant avec un taux de solide de 53% est alors livrée dans des bacs de réception et maintenue en agitation pour éviter sa décantation, le pompage de la pulpe des bacs de réceptions vers l'épaississeur est assuré par des pompes à travers une gouttière, de façon tangentielle, nous y ajoutons un flocculant et l'eau résultant de la décantation pour la diluer, tout en gardant le mélange en agitation au moyen d'une hélice. Le mouvement de l'hélice donne lieu également à un écoulement en spirale assurant le mélange des 3 éléments. Ensuite, la pulpe diluée intègre la partie centrale, là où la décantation est bien réalisée.

La pulpe, étant plus dense, se décante au fond du bac, et l'eau monte en haut et devient de plus en plus claire. Tout ceci est assuré par l'épaississeur qui se compose d'un racleur, entraîné par 4 moteurs qui contribuent à l'évacuation de cette pulpe dans le cône de décharge (voir la figure 2 ci-dessous).

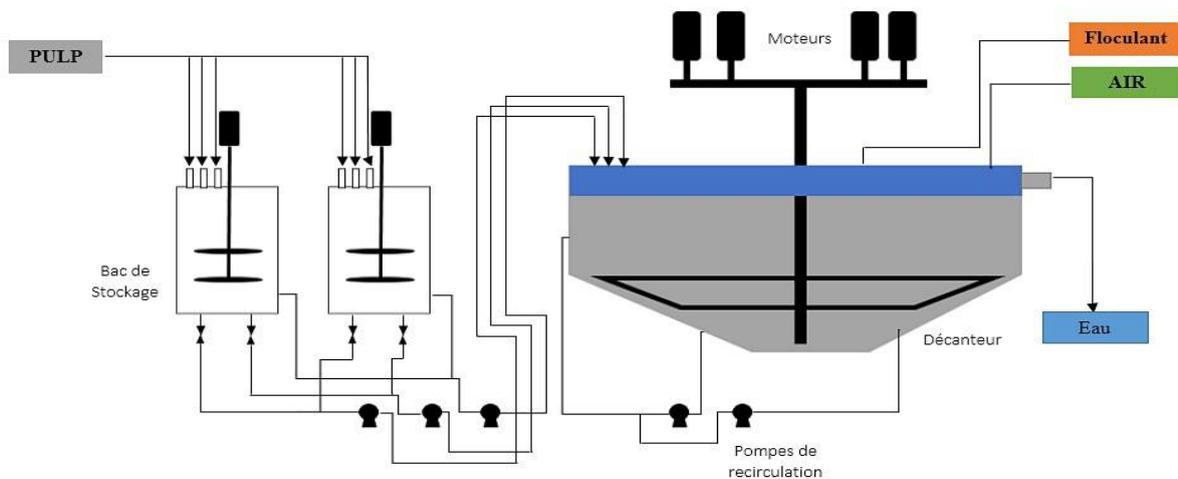


Figure 2 : Schéma de principe de l'épaississement

De ce fait, nous pouvons distinguer trois zones avec des solutions de différentes densités: La première zone contient la solution clarifiée à la surface, la deuxième, à mi-hauteur contient une solution de concentration intermédiaire, la troisième est la pulpe épaissie destinée vers les bacs tampon et par la suite vers la section attaque.

4.4 La section attaque-Maturation

L'unité d'attaque est composée de deux sous-parties (figure 3) :

- La cuve d'attaque : une enceinte cylindrique d'une capacité de 2 380 m³, où les réactions chimiques se réalisent,
- Une chambre de maturation formée de quatre compartiments semblables de 215 m³ chacun pour compléter cette réaction et obtenir les cristaux de gypse optimaux à la filtration.

Afin de produire de l'acide phosphorique, le réacteur est alimenté, entre autres, en pulpe de phosphate concentrée (un mélange d'eau et de phosphate traité), en acide phosphorique recyclé des filtres et en acide sulfurique.

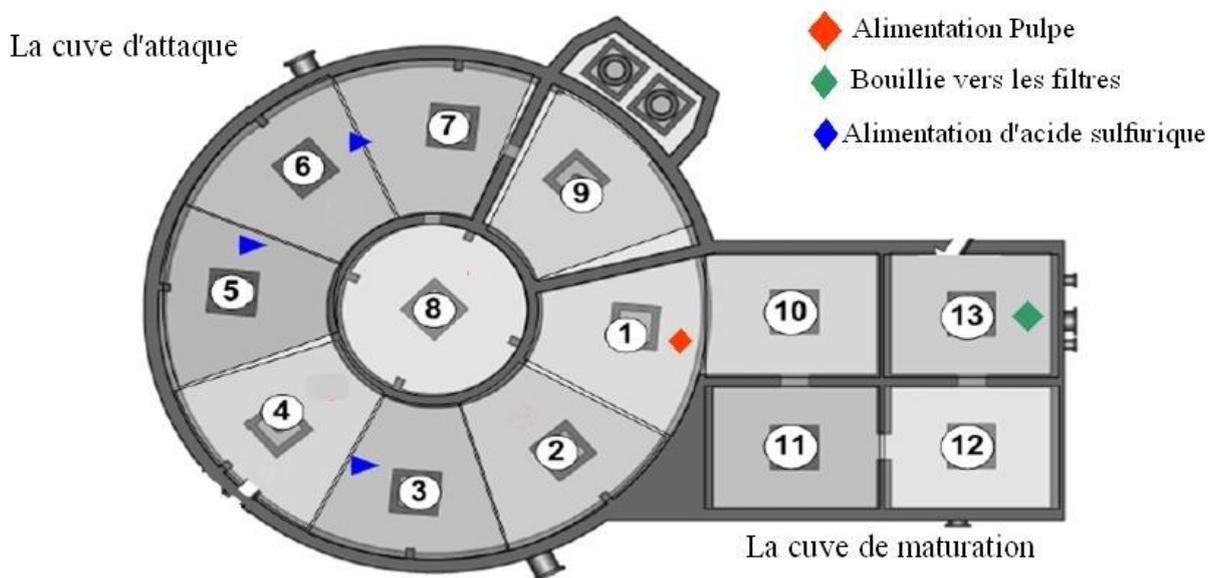
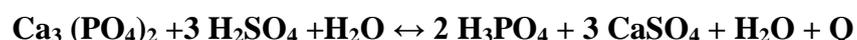


Figure 3: Circuit de la pulpe dans la cuve d'attaque

Le phosphate contient principalement du phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), sous forme de fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). C'est à partir du phosphate de calcium qu'est produit l'acide phosphorique. D'où la nécessité de son attaque avec l'acide phosphorique moyen afin de le transformer en phosphate mono-calcique, et par la suite sa réaction avec l'acide sulfurique pour produire l'acide phosphorique 28%. La réaction principale ayant lieu dans le réacteur est alors celles entre le phosphate de calcium, les acides (phosphorique et sulfurique) et l'eau, menant à la formation d'acide phosphorique. Tel qu'illustré ci-dessous, il s'agit de deux réactions successives, que nous pouvons résumer dans une seule réaction dites « D'attaque » :



Cette réaction produit de l'acide phosphorique liquide et du gypse solide, ce qui permet de séparer le produit désiré du sous-produit de la réaction par une simple filtration. Cependant, le minerai de phosphate brut contient beaucoup d'impuretés, ce qui provoque plusieurs réactions secondaires, néfastes pour le produit, les équipements ou l'environnement. Les impuretés majeures qui affectent la qualité chimique de l'acide, sont MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et F . Beaucoup de réactions secondaires dues aux impuretés ou à d'autres facteurs surviennent lors de la production de l'acide phosphorique.

4.5 La section filtration

L'étape de filtration est définie comme une séparation solide-liquide, l'objectif principal de cette opération est de récupérer la phase liquide qui est l'acide produit et de se débarrasser des phosphogypes solides. La section se compose de deux lignes de filtration sous vide A et B, chaque ligne est constituée des équipements suivants :

- Un filtre rotatif 403AS02, équipé de 30 cellules et une boîte à vide ;
- Les nacelles de distribution des fluides ;
- Une rampe de lavage toiles ;
- Les trémies d'évacuation de gypse et du lavage des toiles ;
- Les ventilateurs de séchage des toiles ;
- Les séparateurs des gouttelettes de séchages des toiles et les gouttelettes des gaz de filtration;
- Un laveur condenseur ;
- Les bacs d'eau gypseuse et de l'eau de lavage des toiles.

La bouillie formée au niveau de l'attaque est reprise vers le filtre par une pompe à partir de la maturation (compartiment du filtre), avec un débit de soutirage de (324m³/h) suivant le régime de marche, la bouillie est répartie au niveau du filtre par les nacelles tout en formant une épaisseur uniforme de gâteau de gypse. Par la création du vide, l'acide phosphorique passe à travers le gâteau et il est collecté à travers un capillaire, chaque cellule est liée à travers la boîte à vide par un capillaire (figure 4).



Figure 4: Le filtre Prayon réel

4.6 Stockage

L'acide chaud filtré qui est chargé principalement d'impuretés (*gypse et fluosilicate*) à l'état sursaturé s'écoule dans un grand bac de la désaturation qui a pour rôle de diminuer la température de 80° à 50° par le contact avec l'air, ce qui favorise la formation des cristaux de différentes natures, le bac est équipé d'un agitateur qui agite l'acide produit afin d'éviter la formation de dépôts, par un trop plein l'acide déborde dans le décanteur où se situe le racleur pour retenir les boues au fond et laisser l'acide seulement remonter. Les boues formées sont récupérées par la partie inférieure de ce bac et recyclées par une pompe centrifuge avec variateur de vitesse vers la cuve d'attaque. L'acide décanté déborde dans un autre bac intermédiaire avant son pompage vers la concentration.

Conclusion

Après avoir décrit les différentes étapes de la fabrication d'acide phosphorique au sein de la JFCII, et vu que notre projet porte essentiellement de faire un bilan matière (eau, eau évaporé) et un bilan thermique, au niveau de cuve d'attaque de ce fait il paraît intéressant de faire une analyse du secteur de production, qui fera l'objectif du prochain chapitre.

CHAPITRE 2 : bilans matière

Bilan thermique

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un bilan matière, il consiste à déterminer les entrées et les sorties du procédé. Son rôle principal est la détermination des conditions de marche optimales de l'unité attaque-filtration, et le calcul de certaines grandeurs (la quantité d'eau) que l'on ne peut pas mesurer expérimentalement, ainsi le calcul de certaines caractéristiques de processus chimique (taux de conversion, rendement,...).

Un bilan thermique qui offre la possibilité de calculer la quantité de chaleur dégagée au cours de l'attaque de P_2O_5 par l'acide sulfurique.

Le but du bilan thermique est de :

- Déterminer la répartition des calories mises en jeu.
- Calculer l'excès de chaleur dégagée.

I. Bilan de matière (eau)

Pour pouvoir établir le bilan matière de l'unité d'attaque-filtration, nous nous basons sur le schéma suivant (figure 5), qui illustre les différentes entrées et sorties de cette unité. Nous introduisons dans la cuve d'attaque (cuve agitée continue) un certain nombre de matière:

- Pulpe ;
- Acide sulfurique ;
- Acide phosphorique recyclé (acide de retour).

Et il en sort un certain nombre de produits :

- Acide phosphorique 29% ;
- Gypse sortant du filtre ;
- Eau sortante : avec le gypse, avec l'acide fabriqué, évaporé pour le refroidissement du réacteur ;
- Gaz sortant par l'assainissement.

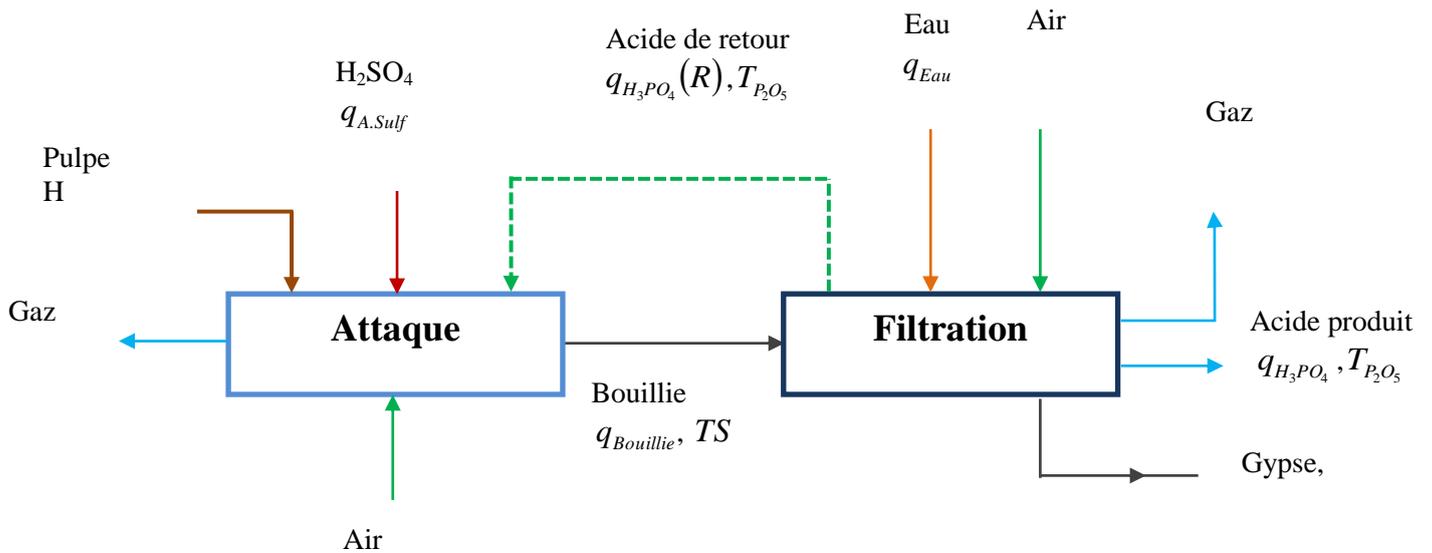


Figure 5: Schéma simplifié de la section attaque-filtration.

Avec :

\emptyset : Débit pulpe.

W : humidité phosphate.

q : le débit de bouillie.

Ts : Taux de solide.

T : le Teneur.

H : l'enthalpie.

Nous avons le tableau des données suivant :

A renseigner (Cellules bleu)			Date: 02/08/2017	
Automatique (Cellules jaunes)			Edité par : ZAD	
Simulateur de calcul des variantes de pilotage de la réaction			Constantes de calcul par m³ d'acide sulfurique	
Cadence Sulfurique	100	m ³ /h	Eau évaporée	50 %
Ratio: Sulfurique/Phosphate	0,48	m ³ /T	Gypse produit	2 T/T
Cadence Phosphate	208	T/h	Densité de Gypse	2,32 T/m ³
Densité Pulpe	1,655	T/m ³	Densité de H2SO4	1,825 T/m ³
Taux de Solide Pulpe	58,8%	%	Densité de Phosphate	3,06 T/m ³
Débit Pulpe	214	m ³ /h	Calcul de densité de Filtrat	
Eau de Pulpe	146	m ³ /h	Masse de la Bouillie	1,446 T/m ³
Ratio: Acide de retour/Phosphate	2,8	m ³ /T	Masse du Gypse	0,43 T/m ³
Acide retour	583	m ³ /h	Masse du Filtrat	1,02 T/m ³
Densité Acide retour	1,180	T/m ³	Volume du Gypse	0,186 m ³
Densité de Bouillie	1,446	T/m ³	Volume du Filtrat	0,814 m ³
Taux de Solide Bouillie	29,8%	%	Densité du Filtrat	1,246 T/m ³
Densité de Filtrat	1,246	T/m ³		

Tableau 1 : les données de calcul.

1. Les entrées de cuve d'attaque

1.1 Pulpe

Pour calculer la quantité d'eau dans le phosphate nous allons utiliser la relation suivante :

$$V_{eau}(R) = \frac{\rho_p - \rho_{\varphi\varphi}}{\rho_{eau} - \rho_{\varphi\varphi}} \quad [1]$$

Avec : ρ_p : la masse volumique du phosphate.

$\rho_{\varphi\varphi}$: La masse volumique de la pulpe.

Démonstration

D'après le principe de conservation de la matière nous pouvons écrire :

$$m_{eau} + m_{\varphi\varphi} = m_p$$

$$V_{eau} + V_{\varphi\varphi} = V_p$$

$$\rho_{eau} * V_{eau} + \rho_{\varphi\varphi} * V_{\varphi\varphi} = \rho_p * V_p$$

$$V_{\varphi\varphi} = 1 - V_{eau}$$

Avec $V_p = 1 \text{ m}^3$

$$\rho_{eau} * V_{eau} + \rho_{\varphi\varphi} * (1 - V_{eau}) = \rho_p$$

$$V_{\varphi\varphi} = 1 - V_{eau}$$

$$\rho_{eau} * V_{eau} + \rho_{\varphi\varphi} - \rho_{\varphi\varphi} * V_{eau} = \rho_p$$

$$V_{\varphi\varphi} = 1 - V_{eau}$$

$$V_{eau} * (\rho_{eau} - \rho_{\varphi\varphi}) = \rho_p - \rho_{\varphi\varphi}$$

Donc

$$V_{eau}(R) = \frac{\rho_p - \rho_{\varphi\varphi}}{\rho_{eau} - \rho_{\varphi\varphi}}$$

Donc nous calculons la quantité d'eau pour un mètre cube de la pulpe.

Avec :

$$\rho_{\varphi\varphi} = 3.06 \text{ T/ m}^3$$

$$\rho_{eau} = 1 \text{ T/ m}^3$$

$$\rho_p = 1.655 \text{ T/ m}^3$$

Application numérique :

$$V_{eau}(R) = \frac{1,655 - 3,06}{1 - 3,06}$$
$$= 0.68$$

Alors pour obtenir la quantité totale nous multiplions par le débit de pulpe :

$$q_{\varphi\varphi} = 214 \text{ m}^3/\text{h}$$

Donc

$$V_{eau} = 0.68 * 214$$
$$= 145.52 \text{ m}^3$$

1.2 L'acide sulfurique.

D'après le tableau des données nous avons la concentration d'acide sulfurique : 52,97%.

Avec une densité $d = 1.825$.

Alors nous calculons la quantité d'eau dans l'acide sulfurique par la relation suivante :

$$\text{Le pourcentage} * \text{la densité} = \text{la quantité en mètre cube.} \quad [2]$$

Application numérique :

$$52,97 * 1.825 = 96.67 \text{ m}^3$$

Nous avons le débit d'acide sulfurique : $100 \text{ m}^3/\text{h}$

Alors nous déduisons la quantité d'eau dans l'acide sulfurique

En effet :

$$100 - 96.67 = 3.33 \text{ m}^3$$

1.3 L'acide phosphorique.

D'après la relation [2] nous calculons la quantité d'eau dans l'acide phosphorique.

Avec :

Débit d'acide phosphorique : 583 m^3 .

Et la densité : 1.180.

Le pourcentage d'acide phosphorique : 28%.

Application numérique :

$$28 * 1.180 = 33.04 \text{ m}^3$$

Nous déduisons la quantité d'eau dans l'acide phosphorique :

$$583 - 33.04 = 549.96 \text{ m}^3$$

2. La sortie de cuve d'attaque

2.1 La bouillie (la pulpe + l'acide sulfurique + l'acide phosphorique)

Nous avons :

$$V_{eau}(R) = \frac{\rho_B - \rho_{\phi\phi}}{\rho_{eau} - \rho_{\phi\phi}}$$

Avec : ρ_B : la masse volumique de la bouillie

Nous Remplaçons la pulpe par la bouillie dans la relation [1]

Avec :

$$\rho_B = 4.446 \text{ T/m}^3$$

$$\rho_{\phi\phi} (\text{\AA la sortie}) = \rho_{gypse} = 2.32 \text{ T/m}^3$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} V_{eau}(R) &= \frac{4,446 - 2,32}{1 - 2,32} \\ &= 0.66 \end{aligned}$$

Nous avons deux pompes qui refoulent la bouillie de cuve d'attaque vers les deux filtre A et B, alors que cette quantité d'eau qui correspond à 1m^3 de bouillie va se multiplier par deux et pour déduire la quantité d'eau dans la bouillie nous multiplions cette résultat par le débit de chaque pompe qui est : $417.39 \text{ m}^3/\text{h}$.

Alors la quantité totale d'eau dans la bouillie est :

$$\begin{aligned} V_{eau} &= 0.66 * 2 * 417.39 \\ &= 550.95 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Donc la quantité d'eau à l'entrée de la cuve d'attaque est :

$$\begin{aligned} V_{eau} (\text{Entré}) &= V_{eau} (\text{pulpe}) + V_{eau} (\text{acide sulfurique}) + V_{eau} (\text{acide phosphorique}) \\ &= 145.52 + 3.33 + 549.96 \\ &= 698.81 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

La quantité d'eau à la sortie de la cuve d'attaque est :

$$\begin{aligned} V_{eau} (\text{Sortie}) &= V_{eau} (\text{bouillé}) \\ &= 550.95 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Alors la quantité d'eau perdu au niveau du cuve d'attaque :

$$\begin{aligned} V_{eau} (\text{Entrée}) - V_{eau} (\text{Sortie}) &= 698.81 - 550.95 \\ &= 147.86 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Question

Où va disparaître cette quantité d'eau ?

Pour répondre à cette question nous faisons une étude d'un équipement qui est responsable de cette consommation d'eau c'est le flash-cooler.

L'objectif du flash-cooler est l'extraction de la chaleur issue de la dilution d'acide sulfurique par l'évaporation d'une quantité d'eau.

Le procédé est le suivant :

La bouillie refoulée du réacteur circulaire vers la base du flash par deux pompes de circulation (18000 m³/h) subie un refroidissement par dégagement de la vapeur d'eau et les gaz sous vide crée au niveau du flash.

La quantité de bouillie produite déborde dans la cuve de maturation par une gouttière dans le compartiment de la garde hydraulique de la jambe du flash ensuite vers le premier puis dans le deuxième compartiment et en phase final vers le dernier compartiment d'alimentation des filtres.

II. bilan matière (eau évaporée)

Entrée flash-cooler

- Bouillie ;
- Acide sulfurique (52,97%) ;
- Acide de retour.

Sortie flash-cooler

- Vapeur ;
- Bouillie sortie flash-cooler.

Le vide dans le flash-cooler est de l'ordre de 250 torr (0,333 bar);

Par la formule de Duperray [3], nous pouvons estimer la valeur de la température de vaporisation en fonction de la pression :

$$P_s(\text{bar}) = \left(\frac{T_s(^{\circ}\text{C})}{100} \right)^4$$

D'après cette formule on trouve que la température de vaporisation d'eau dans le flash-cooler est de l'ordre de 75°C. Nous allons calculer la quantité d'eau évaporée dans le flash-cooler en utilisant comme donnée :

ΔT : la différence de température entre l'entrée et la sortie de flash-cooler qui est 3°C.

C_p : Chaleur massique de la vapeur d'eau=1830 J/kg. °C = 0,437 kcal/kg. °C.

m : la masse de la bouillie qui entre dans le flash-cooler.

Avec :

18000 : le débit volumique de deux pompes en m³.

Et 1450 la densité de la bouillie.

Ces données pour calculer juste la quantité de chaleur dégagée au niveau du flash-cooler

Et pour calculer la quantité d'eau évaporée nous allons utiliser comme base de calcul l'application « steam proprety » :



Figure 6: application steam proprety.

Nous avons la relation suivante :

$$Q = m * C * \Delta T \quad [4]$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} Q &= 18000 * 1450 * 0.4 * 4.18 * 3 \\ &= 130.92 * 10^6 \text{ J} \end{aligned}$$

The screenshot shows the SteamProperty application interface. At the top, there is a status bar with 3G signal, 37% battery, and 14:21 time. The app title is 'SteamProperty'. Below the title, there are two tabs: 'Property' and 'Transformation'. A button labeled 'Import from transf. tab' is visible. A checkbox for 'Calculation at saturation' is checked. Under 'Select input data', 'Quality' and 'Pressure' are selected. In the 'Enter input data' section, 'Quality' is set to 100% and 'Pressure' is set to 0.33 bar (a). A 'Calculate' button is present. The results are displayed in a table below.

		Calculate		
State		Vapor		
		7.6E-6	°C	▼
Temperature	T=	71.302	°C	▼
Pressure	P=	0.33	bar (a)	▼
Enthalpy	H=	2628.3	kJ/kg	▼
Entropy	S=	7.7348	kJ/kg/K	▼

Figure 7: données de l'application.

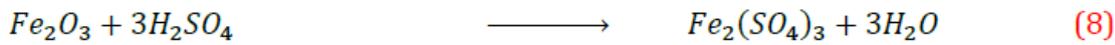
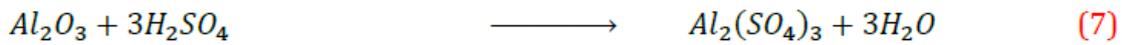
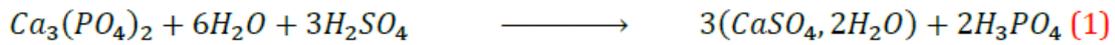
D'après les données de l'application nous avons chaque kilogramme donne 2628.3 kJ, alors cette valeur de chaleur correspond à 49.81 kg d'eau évaporé, donc la quantité d'eau évaporée au niveau du flash-cooler est 49.81kilogrammes.

III. Bilan thermique

L'énergie thermique libérée lors de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique résulte principalement des enthalpies de réactions de l'attaque et de dilution de l'acide sulfurique.

Chaleur de réactions :

Le procédé par voie humide d'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique est un processus chimique très compliqué, Les principales réactions que nous prenons en compte pour l'établissement des bilans de matière et thermique sont :



D'après la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_{rx}H(T, P) = \Delta_{rx}H(T_0, P) + \int_{T_0}^T \left[\sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs}) \right] \cdot dT$$

Les chaleurs spécifiques des réactions sont calculées l'aide des tables figurant dans perry's handbook [5]. Le tableau suivant résume les chaleurs de réactions d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique :

N° de réaction	ξ (Taux d'attaque)	ΔH ($\frac{kcal}{mole\ du\ 1^{er}\ corps}$)	MM (g/mole)	Débit (T/h)	ΔH_{rx} (th/h)
1	0,98	-78,33	142	36,4	-19677,4
2	0,6	-26,49	38	4,16	-1740
3	0,99	-26,43	56	60,11	-28087,4
4	0,01	16,65	98	49,24	83,7
5	0,1	68,76	60	3,15	360,4
6	1	-4	80	2,17	-108,7
7	0,8	-121,24	102	0,65	-613,1
8	0,8	-79,73	160	0,36	-144,3
9	0,8	-57,88	40	0,5	-577,2
10	0,8	-124,38	94	0,09	-96,1
11	0,8	-106,47	62	0,85	-1172,5
TOTAL					-51772,2

Tableau 2 : Chaleur des réactions mises en jeu.

Donc la chaleur dégagée totale est : $\Delta H = -51772,2$ th.

Avec TH : titre hydrotimétrique ou dureté de l'eau (unité spécifique de l'usine), est l'indicateur de la minéralisation de l'eau, elle est due uniquement aux ions calcium et magnésium.

Conclusion :

D'après l'étude de bilan matière nous déduisons que la quantité d'eau qui s'est évaporée au niveau du flash-cooler c'est une grande partie d'une quantité d'eau qui est été perdu dans la cuve d'attaque dans le but de réduire la température de bouillie de 3°C (le principe du flash-cooler) , aussi nous avons fait un bilan thermique principalement sur les réactions et on a négligé toutes les chaleurs qui sont dégagées par les autres éléments de la bouillie (formation donnée par chef de service de production d'acide phosphorique).

Dans le chapitre suivant nous allons étudier les pertes et les causes qui influencent sur le rendement chimique et les performances de la marche de production.

CHAPITRE 3 : les pertes en P_2O_5

Introduction

Pour assurer une bonne marche de production de produit, le contrôle des paramètres de performances est nécessaire, de ce fait l'établissement d'un suivi de ces paramètres et leurs fourchettes de variation nous permettra de contrôler la stabilité ou la non stabilité d'une bonne production. Cette étude va nous permettre ainsi d'étudier et d'analyser les pertes et leurs causes principales.

I. Indicateurs de performance

1. Rendement chimique

Le rendement chimique rend compte de l'efficacité de la réaction chimique étudiée. Le rendement désigne le rapport entre la quantité de produit obtenue et la quantité maximale qui serait obtenue si la réaction était totale. La figure (8) donne un exemple d'évolution du rendement chimique (le jour 03/02/2017 y avait un arrêt de production) :

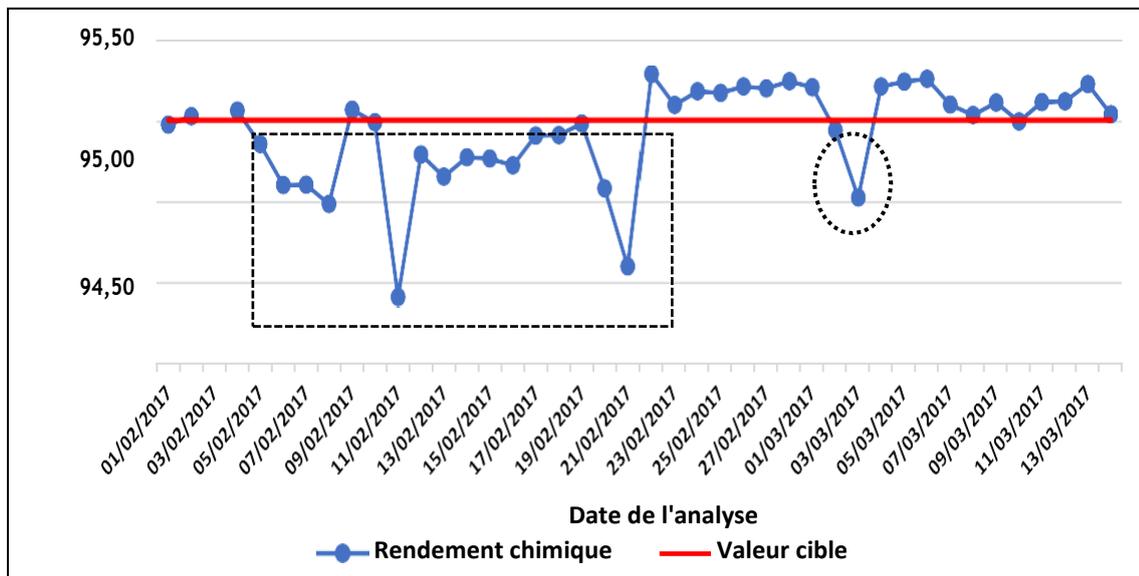


Figure 8: Evolution du rendement chimique. [6]

D'après la figure, nous remarquons que le rendement chimique n'est pas stable, avec une moyenne de 94,8 % sur cette durée, ce dernier connaît des fluctuations, comme le montre la figure ce qui implique la non maîtrise des paramètres qui l'influencent, et ce qui montre la présence des pertes chimiques en production d'acide phosphorique.

2. Titres en P_2O_5 dans l'acide produit

Le titre de l'acide produit reflète l'efficacité et les performances de l'unité. Il s'agit du produit final récupéré du premier essorage de la filtration. En principe, la teneur de l'acide produit doit varier entre 25% et 28% P_2O_5 , la figure (9) montre l'évolution du titre de P_2O_5 :

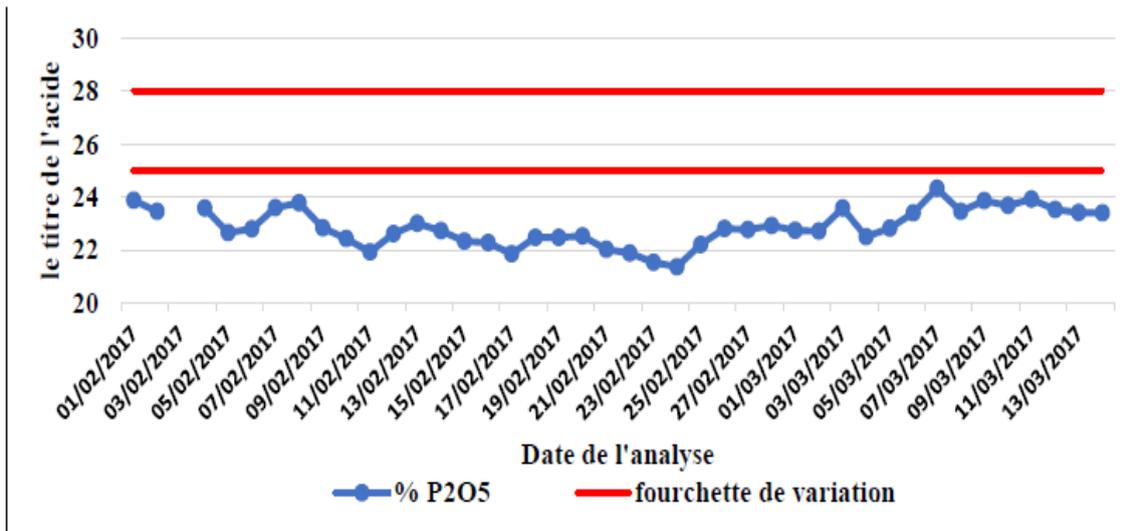


Figure 9 : Evolution du titre de P_2O_5 dans l'acide produit. [6]

D'après la figure, nous remarquons que le titre de l'acide produit est hors norme, ce dernier doit être compris entre 25 (min) et 28 (max), ce qui n'est pas le cas, c'est-à-dire que l'acide produit est dilué, ce qui aura pour effet, une consommation énergétique supplémentaire au niveau de l'atelier concentration, d'autre part ceci montre que nous avons perdu largement de P_2O_5 sous différents types de pertes que nous allons détailler dans la partie qui va suivre.

3. Les pertes chimiques en P_2O_5 dans l'atelier phosphorique et leurs situations

Dans le procédé de l'atelier phosphorique, les pertes chimiques en P_2O_5 peuvent être de deux types :

- Pertes inattaquées (unité d'attaque);
- Pertes syncristallisées (unité d'attaque);

La répartition des pertes chimiques théoriques est la suivante (figure 10) :

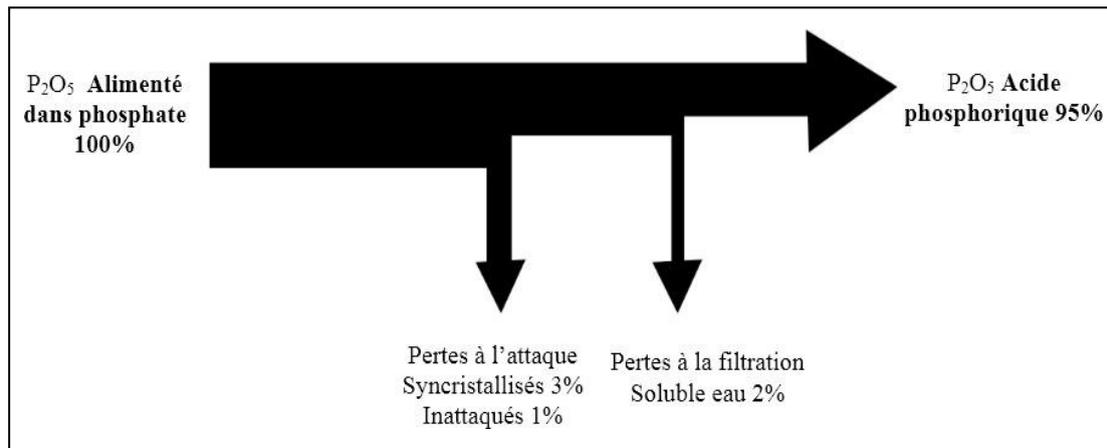


Figure 10 : répartition des pertes en P_2O_5 .

3.1. Les pertes inattaquées

Les pertes P_2O_5 inattaquées, représentent la portion de phosphate n'ayant pas réagi dans la cuve d'attaque. Ce phénomène est dû à la formation d'un manteau de gypse autour d'un grain de phosphate, le rendant, ainsi inatteignable pour l'acide sulfurique. Ce type de perte est causé principalement par :

- La réactivité du phosphate (tendance à réagir de manière plus ou moins intense avec l'acide)
- La granulométrie;
- L'excès de sulfate dans la bouillie;
- La sensibilité à l'enrobement;
- La température de la réaction;

Le terme réactivité est souvent utilisé en temps qu'attribut qualitatif d'un phosphate. Parfois même, cette réactivité sert à un classement des phosphates en fonction de leur vitesse ou degré de réaction vis-à-vis d'un facteur de solubilisation du minéral. Cette réactivité n'est pas utile pour tous les objectifs de production. Elle n'est pas définissable avec précision. Il n'y a pas de test normalisé en dehors des solubilités dites naturelles. De plus lorsque l'acide sulfurique est utilisé comme agent de solubilisation, une réactivité élevée favorise un blocage de l'attaque. Il y a formation d'un manteau de sulfate de calcium autour des grains de phosphates qui empêche la réaction d'avoir lieu.

****Situation de pertes inattaquées :***

Afin d'évaluer la situation des pertes en inattaqués du P_2O_5 dans la cuve d'attaque, nous avons un suivi des pertes mesurées à partir des analyses faites sur le gypse pour avoir une idée claire sur ce genre des pertes et que nous présentons sur le tracé ci-dessous :

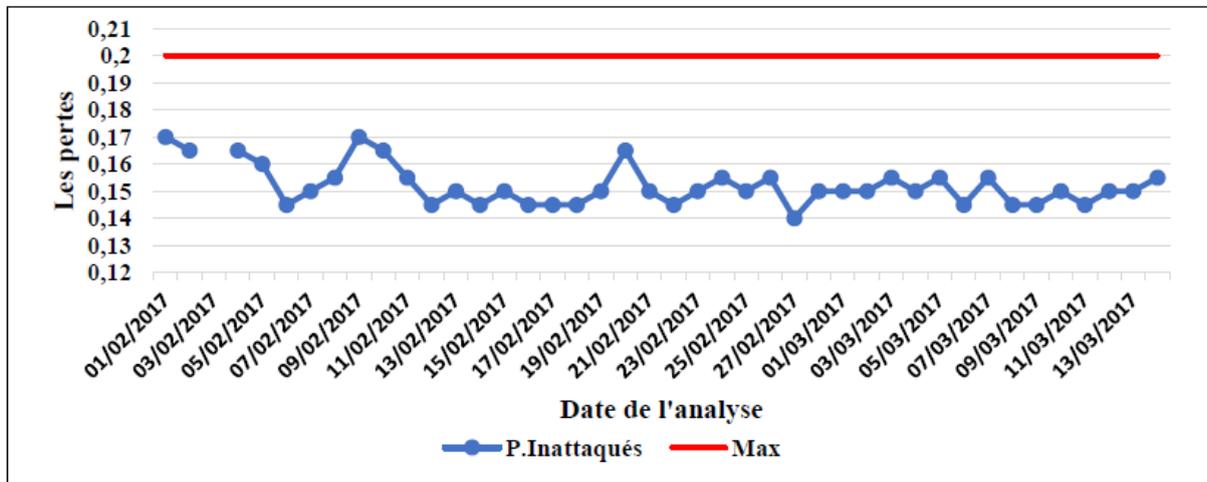


Figure 11 : situation des pertes en inattaqués. [6]

Les pertes en P_2O_5 inattaqués varient approximativement dans les normes ($<0,14\%$), avec un faible étendu entre le minimum et le maximum de 0,03 et n'atteignent jamais le seuil maximal, ce qui montrent que ce genre de pertes est bien maîtrisé au sein de la cuve d'attaque par les opérateurs, cependant les pertes connaissent une instabilité sensible aux variations fortes de certains paramètres qui seront présentés sur l'arbre de causes.

**Les causes de pertes inattaquées :*

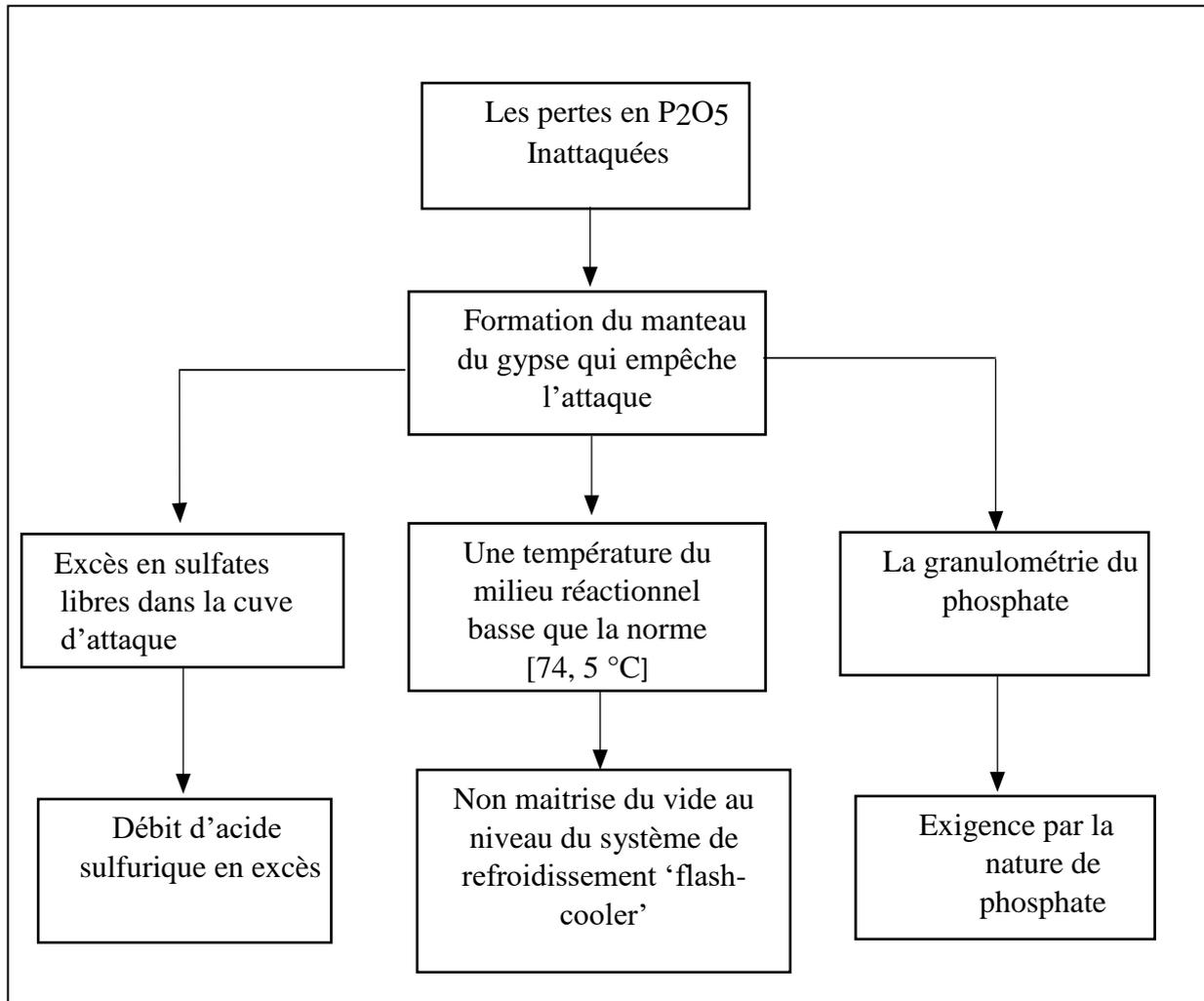


Figure 12 : Arbre de causes plausibles des pertes en P_2O_5 inattaquées.

D'après l'arbre de causes nous pouvons distinguer entre les trois causes principales de ce type de pertes, premièrement l'excès des sulfates libres dans la cuves d'attaque qui participe à la formation du manteau de gypse autour du grain de phosphate et le rend inattaqué par l'acide sulfurique, d'autre part nous trouvons l'effet d'une basse température dans le milieu réactionnel causera une augmentation de la viscosité de la bouillie recyclée ce qui va bloquer le processus réactionnel, nous trouvons aussi l'effet de la granulométrie de phosphate et taille de ces grains joue un rôle très important à engendrer des pertes en inattaqués.

3.2. Les pertes syncristallisées

Lors de la réaction de l'attaque, le mélange de l'acide sulfurique, de la pulpe, et de l'acide phosphorique de retour au niveau des réacteurs de la cuve d'attaque, forme la bouillie: mélange de l'acide phosphorique et du gypse, cette bouillie est destinée vers le filtre afin de récupérer l'acide phosphorique et évacuer le gypse vers la mer, voir la figure ci-dessous (figure13):

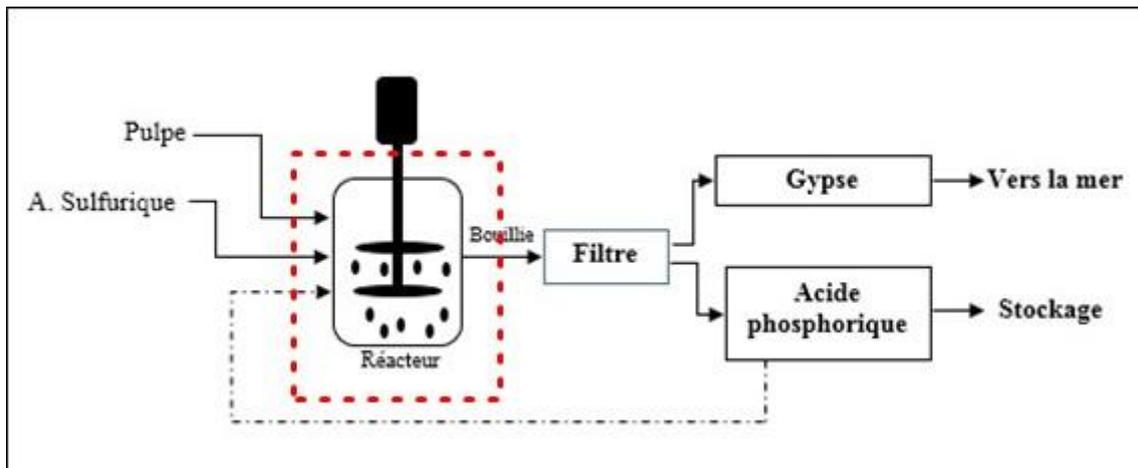


Figure 13 : Lieu de pertes syncristallisées.

**Situation des pertes syncristallisées:*

Afin d'évaluer la situation de ce type de perte de P_2O_5 au niveau de l'attaque, nous allons analyser le graphe qui illustre l'évolution des pertes en syncristallisé (figure 14) durant ces deux mois (série en bleu) et présenter également la valeur maximale tolérée : série en rouge, ainsi qu'une régression linéaire des pertes syncristallisées.

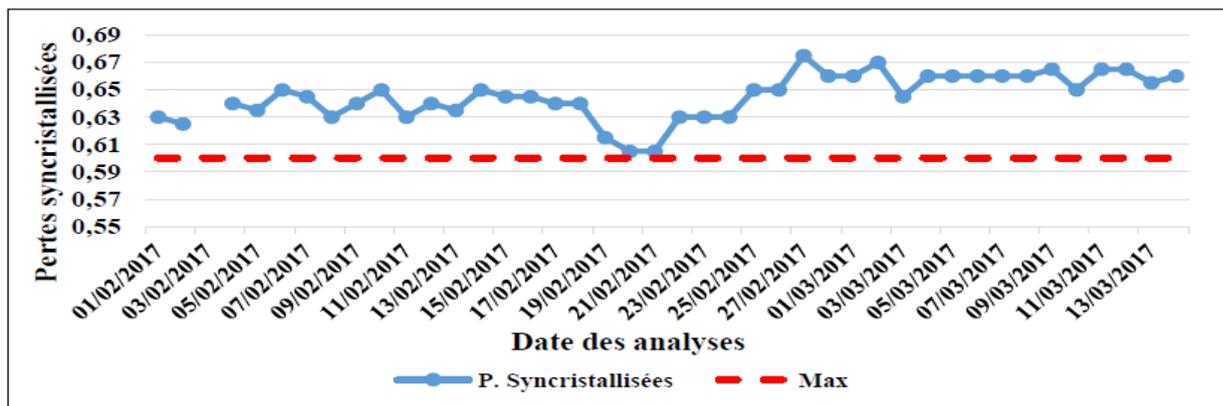


Figure 14 : Evolution des pertes syncristallisées. [6]

D'après la figure, nous remarquons que les pertes en syncristallisées sont hors normes, avec une moyenne de 0,645 qui dépasse la valeur maximale permise qui est de 0,6 , nous remarquons également une fluctuation considérable(étendu=0,8), ce qui montre la non maîtrise de ce type de pertes au niveau de l'attaque de la pulpe, l'approche linéaire

(régression linéaire) présentée sur la figure par une la ligne pointu montre que ces pertes sont en augmentation avec le temps, ce qui nécessite premièrement la recherche des causes principaux, et par la suite, la mise en place d'un plan d'action afin de minimiser ces pertes de P_2O_5 au niveau de l'attaque.

**** Les causes des pertes syncristallisées :***

L'ion $H_2PO_4^{2-}$ a tendance à remplacer l'ion SO_4^{2-} dans le réseau de dihydrate pour former du $Ca_2PO_4 \cdot 2H_2O$. La substitution augmente à mesure que le niveau de P_2O_5 augmente et que le niveau de SO_4^{2-} diminue. Dans cette partie, nous présentons un arbre de causes résumant les principales causes de ce type de perte, qui est due principalement à un défaut de sulfate libre SO_4^{2-} dans des zones riches en $H_2PO_4^{2-}$ et en Ca^{2+} . Ci-dessous l'arbre de cause de pertes syncristallisées au niveau de l'attaque :

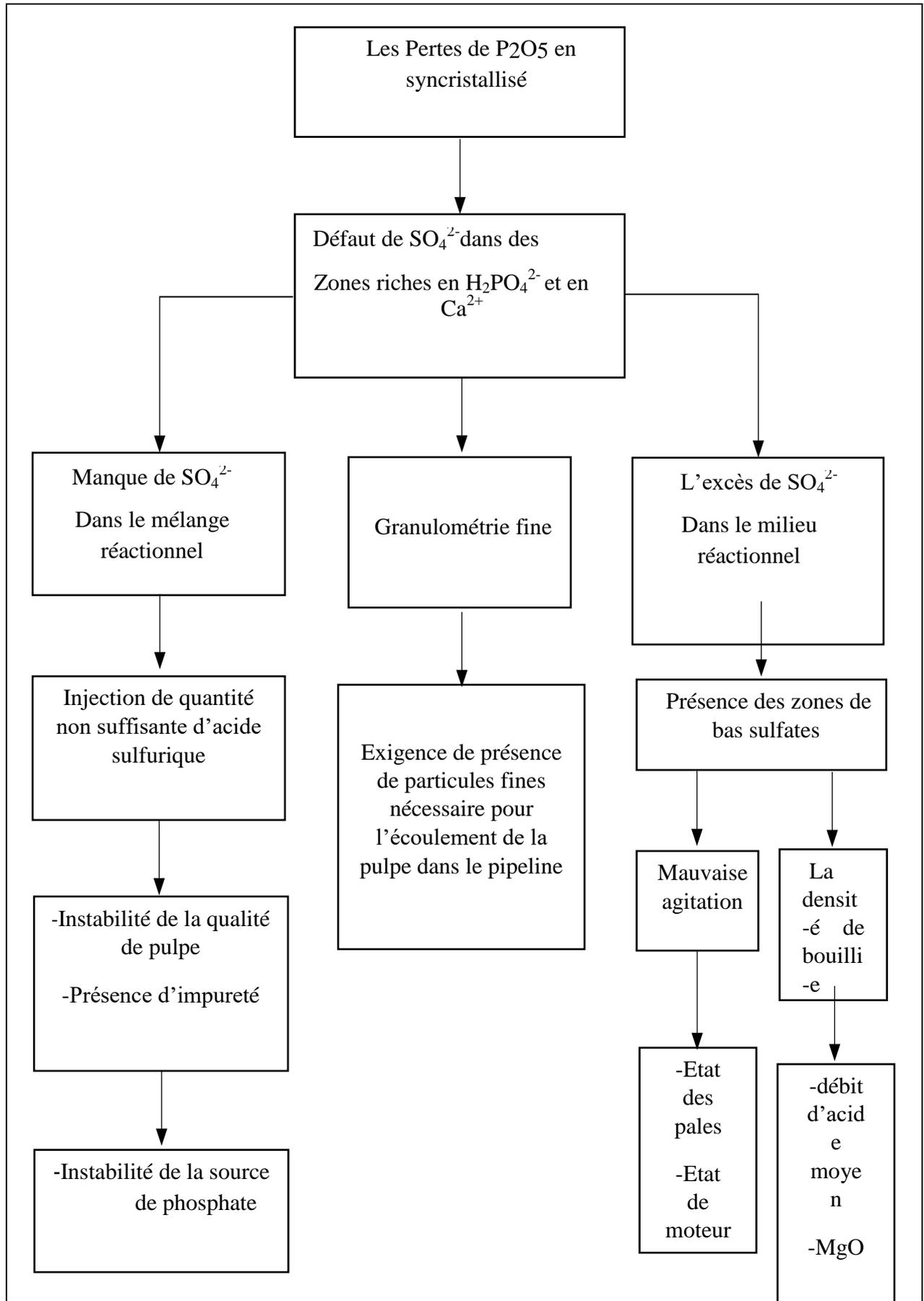


Figure 15 : Arbre de causes de pertes syncristallisées.

- **Manque de la quantité nécessaire de sulfate dans le milieu réactionnel**

Les sulfates proviennent essentiellement de l'acide sulfurique d'attaque et de l'acide phosphorique de retour, les débits de ces réactifs donné par les stœchiométrie des réactions d'attaque, (débit de l'acide sulfurique, débit de l'acide phosphorique de retour : en fonction du débit de la pulpe : cadence), cependant, plusieurs paramètres peuvent influencer le calcul du débit nécessaire d'acide sulfurique, comme l'instabilité de la qualité de pulpe attaquée, l'origine du phosphate, la composition chimique de la pulpe, la présence d'impureté, et également la qualité d'acide sulfurique, en présence de ces facteurs, nous assistons à un défaut de sulfate dans la cuve d'attaque ce qui conduit à des pertes de P_2O_5 en syncristallisé.

- **Pertes syncristallisées en présence de la quantité nécessaire de SO_4^{2-}**

Comme déjà expliqué auparavant, les pertes de P_2O_5 en syncristallisées sont dû essentiellement à un défaut de sulfate libre, dans cette deuxième situation, même en présence de quantité nécessaire de sulfate libre dans le milieu réactionnel, plusieurs paramètres peuvent résister au contact entre les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} nous parlons alors de zones de bas sulfates, qui sont dues à une mauvaise répartition des réactifs dans la cuve d'attaque à cause d'une mauvaise agitation, une grande densité de bouillie, ou une basse température qui diminue la densité de la bouillie (résistance à l'agitation).

- **Pertes syncristallisées dues à la présence de granulométrie fines**

Dans le cas de la réception d'une pulpe (destinée à l'attaque) qui est constituée d'un pourcentage élevé de granules fines (dont le diamètre est inférieur à $40 \mu m$), la réaction d'attaque se fait rapidement ce qui induit à une consommation rapide du sulfate libre par les fines et donc un défaut de ces derniers.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé l'ensemble des pertes de P_2O_5 au niveau de la cuve d'attaque qui sont :

Les pertes de P_2O_5 en inattaqué : concernant ce genre de pertes, nous avons vu l'ensemble des causes plausibles qui l'engendrent, qui sont en générale, la granulométrie des particules constituant la pulpe, et l'excès des sulfates qui conduit à la formation d'un manteau de gypse autour des particules inhibant leur attaque par l'acide sulfurique. Cependant nous avons trouvé que les pertes en inattaqué sont dans les normes.

Les pertes de P_2O_5 en syncristallisées : concernant ce type de pertes, nous avons vu également l'ensemble des causes plausibles qui l'engendrent, et qui sont principalement : le manque des sulfates libre dans le milieu réactionnel et le pourcentage des particules fines dans la pulpe, nous avons trouvé que ce type de perte est majoritaire, ceci nécessite la mise en place d'un plan d'action afin de les minimiser le maximum possible.

Afin de minimiser les pertes en syncristallisées, Pour notre cas, nous avons ce type de pertes qui sont du principalement à la concentration des sulfates libres dans la cuve d'attaque, alors nous allons choisir d'améliorer l'état de la cristallisation en se basant sur ce paramètre $[SO_4^{2-}]$ par faire des analyses des différents compartiments de la cuve d'attaque pour savoir l'état de ce dernier.

Conclusion générale

Au cours de notre projet de fin d'étude réalisé au sein de l'usine JFCII à JORF LASFAR, notre objectif principal était l'étude d'un bilan matière, thermique ainsi les pertes qui existent au niveau de la cuve d'attaque.

En effet, nous avons commencé notre projet par une analyse fonctionnelle de l'unité de production, pour bien maîtriser le procédé sur lequel nous allons travailler. Par la suite nous étions amenés à la détermination des conditions de marche optimales de l'unité attaque.

Comme première étape qui consiste à étudier un bilan matière nous avons déterminé Les paramètres pour calculer la quantité d'eau et les enthalpies des réactions mises en jeu au niveau de la cuve d'attaque.

Dans la deuxième étape nous avons déterminé l'ensemble des pertes chimique qui influencent sur l'indicateur de performance (rendement chimique), qui sont les pertes inattaquées et syncristallisées, par la suite nous avons suivi leurs évolutions afin de savoir si elles sont dans les normes. L'élaboration des arbres de causes des pertes pour savoir les limites à éviter. Concernant l'amélioration du rendement chimique était la minimisation des pertes chimique, par faire des analyses sur chaque compartiment au niveau de la cuve, dans l'objectif d'améliorer l'état de paramètre $[\text{SO}_4^{2-}]$.

Après ce tour d'horizon de sections existantes au service de la production, nous pouvons conclure que ce dernier est le cœur battant du Groupe OCP et que c'est lui qui contrôle l'écoulement du sang aux autres organes, nous pouvons aussi comprendre l'existence du Groupe selon l'activité de ce service dont nous avons trouvé toutes les applications de notre formation.

Arrivée au terme de ce rapport, nous pouvons affirmer que le stage est une expérience enrichissante et très intéressante même si la période n'était pas assez suffisante pour nous permettre d'assimiler le maximum des méthodes professionnelles.

Bibliographie

- [1] Rapport de A.BATTAS & M.OUHSAINI (ENSA AGADIR cycle d'ingénierie en génie de procédés et matériaux), PFE en 2015.

- [2] donnée de service de production de l'acide phosphorique (formation phosphorique pour chef d'atelier phosphorique).

- [3] Formule de Depperray (formation phosphorique pour chef d'atelier phosphorique).

- [4] Cours de thermodynamique "première année MIP", Pr S.Haouache, la FST Fès.

- [5] Perry's handbook (chemical engineering) de Perry, R.H. and Green, D.W. (Editors 1996).

- [6] document « formation phosphorique pour chef d'atelier phosphorique ».