

Année Universitaire : 2018-2019

**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

**Corrosion prémature d'un bac de stockage  
d'acide sulfurique R03**

**Présenté par :**

**EL HAMRI Anas**

**Encadré par :**

**CHAOUQI MOHAMED (FST FES)**

**SAIDI Hassan (OCP)**

**Soutenu Le 19 Juin 2019 devant le jury composé de :**

- **Pr. M. CHAOUQI (FST Fès)**
- **Pr. KH. SKALLI (FST Fès)**
- **Pr. H. ZAITAN (FST Fès)**

**Stage effectué à : Jorf Fertilizers Company 5 - OCP Jorf Lasfar Entité des Engrais**

## *Dédicace*

Nous dédions ce modeste travail à :

- Nos familles surtout à nos parents qui nous ont aidés et soutenu à poursuivre nos études dans des meilleures conditions.
- Nos enseignants pour leurs efforts déployés pour qu'on puisse avoir une bonne formation.
- A nos chers amis avec qui nous avons passé des meilleurs moments, sans oublier bien sur nos formateurs, nos formatrices de la faculté des sciences et techniques de Fès qui nous données beaucoup de renseignements durant toute notre formation.

## *Remerciement*

Il apparaît opportun de commencer ce rapport de stage par des remerciements à Dieu, mes parents et ma famille de m'avoir offert les bonnes conditions pour pouvoir continuer mes études, ceux qui m'ont beaucoup soutenu au cours de ce stage ainsi que ceux qui ont eu la gentillesse de le rendre très profitable.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à :

Mr. **Saidi Hassan**, pour l'encadrement technique et pour m'avoir guidé, encouragé et conseillé pendant toute la période du stage. Je tiens à mentionner le plaisir que j'ai eu de travailler avec lui.

J'adresse ma profonde gratitude à mon encadrant interne Mr **Chaouqi Mohamed**, à tous les membres du jury Mr **Mohamed Khalid Skalli** et Mr **Hicham Zaitan**, pour le savoir qu'elle nous a offerte et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Je remercie tous ceux qui ont veillé à ce que ce travail soit ce qu'il est, leurs conseils, instructions, suggestions ou contributions

*Merci... ✍*

# Résumé

Le présent travail s'intéresse à la découverte des différentes étapes de fabrication des engrais à l'unité JFC 5 d'une part et d'autre part à l'étude et l'analyse de la corrosion confrontée dans un bac de stockage d'acide sulfurique dans cette unité.

L'analyse de ce phénomène est basée sur la recherche et le traitement des paramètres influencent et l'inspections dans la structure du bac afin d'identifier la nature de la corrosion prématurée.

Cette analyse demande une vérification d'ajustement des paramètres de stockage et la qualité de matériau mise en jeu avec le produit a stocke par mesure de la durée de vie prévu et de mettre en évidence l'influence la structure du bac sur le développement du phénomène confortée.

Alors il est nécessaire de donner des solutions raisonnables et alternatives pour lutter contre cette problématique selon le cout et l'effet des actions projetées.

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Les matières premières utilisées dans la fabrication de MAP .....	<b>15</b>
<b>Tableau 2</b> : Les matières premières utilisées dans la fabrication de TSP.....	<b>18</b>
<b>Tableau 3</b> : Nombre de pulvérisateurs dans les tours de lavage .....	<b>22</b>
<b>Tableau 4</b> : Les dimensions de bac de stockage d'acide sulfurique .....	<b>26</b>
<b>Tableau 5</b> : composition d'acier noir utiliser dans construction du bac.....	<b>27</b>
<b>Tableau 6</b> : les équipements du bac.....	<b>27</b>
<b>Tableau 7</b> : les formes de la corrosion.....	<b>32</b>
<b>Tableau 8</b> : Identification du phénomène par la méthode 5G.....	<b>34</b>
<b>Tableau 9</b> : les conditions initiales de stockage.....	<b>37</b>
<b>Tableau 10</b> : listes des matériaux représentent chaque zone .....	<b>39</b>
<b>Tableau 11</b> : le taux de corrosion pour chaque température.....	<b>41</b>
<b>Tableau 12</b> : La durée de vie d'acier noir à 7.5 mm d'épaisseur a plusieurs températures.....	<b>41</b>
<b>Tableau 13</b> : Table de corrosion des aciers inoxydable.....	<b>48</b>
<b>Tableau 14</b> : Les prix des matériaux de stockage .....	<b>48</b>
<b>Tableau 15</b> : La composition des matériaux de stockage .....	<b>49</b>

# Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Situation géographique du site de Jorf Lasfar .....	5
<b>Figure 2</b> : Les principales entités dans le site de Jorf Lasfar .....	7
<b>Figure 3</b> : Structure de JFC 5 .....	8
<b>Figure 4</b> : Processus de production des principaux engrais (OCP SA, 2011) .....	13
<b>Figure 5</b> : Schéma du granulateur .....	16
<b>Figure 6</b> : Schéma du refroidisseur et l'enrobeur .....	18
<b>Figure 7</b> : Boucle de granulation .....	20
<b>Figure 8</b> : Schéma du sécheur .....	20
<b>Figure 9</b> : Schéma de tour de lavage .....	21
<b>Figure 10</b> : Schéma de lavage pour (MAP) .....	22
<b>Figure 11</b> : Schéma de lavage pour (TSP) .....	23
<b>Figure 12</b> : Schéma de bac de stockage d'acide sulfurique.....	29
<b>Figure 13</b> : Schéma du phénomène de corrosion .....	30
<b>Figure 14</b> : Schéma d'évolution d'épaisseur du bac après et avant le phénomène de corrosion .....	35
<b>Figure 15</b> : Diagramme d'Ishikawa de la corrosion du bac de stockage d'acide sulfurique .....	36
<b>Figure 16</b> : Les causes racines de la corrosion du bac de stockage d'acide sulfurique .....	37
<b>Figure 17</b> : Les matériaux de stockage d'acide sulfurique selon sa température et sa concentration .	38
<b>Figure 18</b> : Projection des conditions de stockage sur le graphe des matériaux .....	39
<b>Figure 19</b> : Taux de corrosion d'acier noir dans l'acide sulfurique à différentes températures .....	40
<b>Figure 20</b> : Taux de corrosion d'acier noir dans l'acide sulfurique à différentes concentrations .....	42
<b>Figure 21</b> : Les zones de concentration optimales de stockage .....	43
<b>Figure 22</b> : Schéma du côté gauche du bac de stockage d'acide sulfurique .....	44
<b>Figure 23</b> : Schéma du phénomène de corrosion galvanique .....	45
<b>Figure 24</b> : Intervalles des potentiels des matériaux industriels .....	46
<b>Figure 25</b> : Schéma de circulation interne d'acide sulfurique .....	46
<b>Figure 26</b> : Schémas de la limitation de la corrosion galvanique .....	47
<b>Figure 27</b> : Schéma de circulation externe d'acide sulfurique.....	50

# Table des matières

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : DOCUMENTATION ET CONNAISSANCE

I. Présentation du groupe OCP .....	3
1. A propos du phosphate .....	3
2. Historique du groupe OCP .....	3
3. Fiche technique.....	4
4. Ensemble industriel de Jorf Lasfar (El Jadida).....	5
5. Jorf Fertilizers Company 5 (JFC5) : .....	7
a. Introduction sur JFC 5 .....	7
b. Structure de JFC 5 .....	8

## Chapitre II : PROCEDES DE FABRICATION DES ENGRAIS MAP & TSP

### Généralités sur des engrais inorganiques

I. Définition.....	12
II. Histoires de la découverte.....	12
III. Classification. ....	12
1- Engrais azotés .....	12
2- Engrais potassiques.....	13
3- Engrais phosphatés .....	13

### Propriété des engrais étudiés (TSP et MAP)

I. Mono Ammonium Phosphate (MAP): $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .....	14
II. Triple Superphosphate (TSP): $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .....	14

### Description du procédé de fabrication des engrais étudiés

I. Description du procédé de fabrication de MAP .....	15
1- Principe de fabrication .....	15
2- Etapes de fabrication.....	16
a- Réaction .....	16
b- Granulation .....	16
c- Séchage.....	17
d- Criblage .....	17
e- Broyage.....	17
f- Conditionnement .....	17
II. Description du procédé de fabrication de TSP. ....	18
1. Principe de fabrication .....	18
2. Etapes de fabrication.....	19

a-	Réactions.....	19
b-	Granulation .....	19
c-	Séchage.....	20
d-	Classification.....	21
III.	Section de lavage des gaz et assainissement :.....	21
1.	Lavage des gaz .....	21
a.	Procédé de section de lavage :.....	21
b.	Section de lavage pour (MAP) Mono Ammonium Phosphate, ligne 306 :.....	22
c.	Section de lavage pour (TSP) Triple super phosphate, ligne 307 : .....	23
2.	Assainissement .....	24

### **Chapitre III : La corrosion prémature de bac de stockage d'acide sulfurique R03**

#### **Introduction sur le bac de stockage d'acide sulfurique R03**

I.	Définition et Dimension .....	26
II.	Description .....	26
III.	Schéma et équipements du bac.....	27

#### **Description générale du phénomène sur le bac de stockage R03**

I.	Définition de la corrosion : .....	30
1.	Réaction de corrosion .....	31
2.	Corrosion du fer dans des milieux acides.....	31
a.	En milieu aéré acide.....	31
b.	En milieu non aéré acide.....	32
II.	Différentes formes de la corrosion .....	32
3.	Identification de la nature de corrosion dans le bac.....	33
III.	Les raisons pour lesquelles le phénomène est étudié .....	33
1.	Importance économique de la corrosion .....	33

#### **Méthode de résolution des problèmes (MOTP)**

I.	Identification du phénomène .....	34
1.	Méthode des 5 G : .....	34
2.	Méthode de QQQPC : .....	34
II.	Comprendre le fonctionnement normal du système .....	35
III.	Fixer les objectifs.....	36
IV.	Analyse des causes racines.....	36
1.	Diagramme d'Ishikawa .....	36
2.	Méthode de 5 pourquoi .....	37
V.	Méthode de vérification : .....	37
1.	Qualité du matériau non compatible avec les propriétés d'acide .....	38
2.	Influence des paramètres de stockage sur la corrosion du bac.....	40

a.	Elévation de la température d'acide .....	40
b.	Concentration d'acide non supporté par le matériau .....	42
c.	Présence d'humidité .....	43
3.	Défaut dans la forme du bac.....	45
a.	Identification de source de problème.....	45
b.	Résolution de problème .....	47
c.	Choix du matériau .....	48
d.	Calcul de vitesse de circuit de retour .....	50
	Resultat .....	51
	Plan d'action.....	52
	Conclusion.....	53



# Introduction générale

Ce rapport de stage vient pour regrouper l'ensemble d'informations acquises permettent de découvrir l'environnement de l'entreprise OCP-Jorf Lasfar et plus spécifiquement l'atelier des engrais à l'unité JFC5 sous forme d'une documentation dans le premier chapitre.

L'Office chérifien des phosphates a le rôle d'exploiter plusieurs types d'engrais vers le monde après sa production qui demande des nombreux réactifs parmi lesquels on trouve l'acide sulfurique qui doit être utilisé dans le processus de fabrication et surtout dans le système de lavage des gaz pour récupérer les pertes d'ammoniac.

L'acide sulfurique utilisé a une forte concentration environ 98.5% pour cela il doit être stocker dans des bacs et des réservoirs bien fermé.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur les engrais inorganiques en termes d'historique de découverte et de classification elle présente aussi des propriétés des engrais MAP et TSP préparés à l'unité JFC5 ainsi que leurs principes et étapes de fabrication à l'aide des différents équipements mentionnés ensuite il y a un profil sur les sections de lavage des gaz des deux lignes de production des engrais enfin le système d'assainissement prise en charge dans l'atelier.

Le troisième chapitre concerne la problématique étudier c'est la corrosion prématurée d'un bac de stockage d'acide sulfurique. L'étude de ce phénomène est divisée en trois parties

D'abord il y a une description du bac qui présente sa composition leur dimension et leur caractéristique puis un schéma du bac et leur différent équipement

Dans la seconde partie il y a une introduction sur la corrosion soutenue de quelques réactions en milieu acide et ses différentes formes pour aboutir à l'identification la nature du phénomène rencontré.

En fin une étude comparative entre l'effet de la corrosion généralité et la corrosion galvanique sur l'acier noir qui présente le matériau essentiel de la construction du bac

L'existence de ces deux types de corrosion est liée à la nature de produit à stocker d'une part et à l'utilisation d'un matériau plus noble que l'acier noir dans la construction d'une plaque de protection d'autre part.

L'étude comparative est réalisée pour le premier type de corrosion par la confirmation de la compatibilité de l'acier noir avec les conditions de stockage d'acide sulfurique prise puis la mesure de la durée de vie prévu du bac à une épaisseur de 7.5 mm dans ses conditions à l'aide de quelque courbe préparée par des organisations connues.

Le résultat trouvé indique l'accusation de la corrosion galvanique pour cela des actions sont introduites pour aboutir à une solution au problème.

Finalement l'ensemble des causes probables sont classées avec leurs actions correctives sous forme un plan d'action.

*Chapitre I :*

*DOCUMENTATION ET CONNAISSANCE.*

## **I. Présentation du groupe OCP**

### **1. A propos du phosphate**

Le phosphore (P) est un élément chimique largement abondant dans la nature. Il est considéré, avec l'azote (N) et le potassium (K), comme un constituant fondamental des plantes et des animaux. Le phosphore a un rôle dans une série de fonctions du métabolisme de la plante et il est l'un des éléments nutritifs essentiels et nécessaires pour la croissance et le développement des végétaux. Il a des fonctions à caractère structural dans des macromolécules telles que les acides nucléiques et des fonctions de transfert d'énergie dans des voies métaboliques de biosynthèse et de dégradation.

Les produits issus de la transformation du phosphore sont principalement utilisés dans la fabrication des fertilisants. Actuellement, plus de 85% de la production mondiale est utilisée comme constituant des engrais pour la production agricole, le reste est utilisé pour production alimentaire chimique. A l'échelle mondiale, la population ne cesse d'augmenter ; par conséquent, la demande en engrais devient de plus en plus importante, d'où l'intérêt économique de la production des phosphates.

Le Maroc possède le plus grand gisement du monde, environ 75 % des réserves mondiales des phosphates. Il est le troisième producteur mondial, et le premier exportateur des phosphates dans le monde. L'industrie mondiale des phosphates est basée sur l'exploitation commerciale des gisements de phosphate naturel. Malgré leur composition extrêmement variable, les phosphates sont la source commerciale du phosphore, utilisé comme matière première pour la fabrication des engrais phosphatés et d'autres produits chimiques. [1]

### **2. Historique du groupe OCP**

Le Groupe de l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) a été créé par un dahir chérifien du 20 Août 1920, et occupe une place importante tant au niveau national qu'international, ainsi joue un rôle important sur le plan économique. Une année plus tard, l'exploitation effective du phosphate commença au gisement du bassin des Ouled Abdoun (Khouribga au 1<sup>er</sup> mars 1921). Le phosphate marocain ayant une teneur de 75% BPL (bon phosphate lime) c'est ce qu'on appelle couramment la teneur en phosphate Tricalcique, fournit à l'industrie des engrais la possibilité de faire un bond en avant du superphosphate, la demande pour le phosphate marocain fut très élevée. Encouragé par cette réussite, l'OCP étudie alors la mise en exploitation d'un nouveau gisement à Youssoufia, la teneur de phosphate de ce gisement (70%), bien inférieure à celle du phosphate de Khouribga reste néanmoins supérieure à celle des gisements exploités dans d'autres pays (U.S.A, Algérie, Tunisie...). En 1939, la guerre éclate et les relations

commerciales avec un grand nombre de pays sont rompues (en 1940 l'OCP n'a pu exporter que 714 290 tonnes). Au lendemain de la guerre (1944-1945), la restauration des sols et la restructuration du secteur agricole des pays européens exigent des quantités croissantes d'engrais et les exportations de l'OCP augmentent en flèche pour dépasser 10 millions de tonnes en 1964.

En 1975, dans le cadre de la récupération des provinces sahariennes, l'OCP a pris en charge l'exploitation du phosphate de Boucraa, et en 1979, il démarra l'exploitation d'une nouvelle zone minière : le centre de Ben guérir. Pour réaliser la transformation sur place du phosphate produit, en acide phosphorique et engrais, l'OCP a mis en service plusieurs usines :

- Maroc Chimie I en 1965 à Safi.
- Maroc Chimie II en 1976 à Safi.
- Maroc phosphore III et IV en 1986 à Jorf Lasfar.

Ainsi, le 28 février 2008, l'OCP, établissement public régi par le dahir n°1-60-178 du 4 Safar 1380 (29 juillet 1960), est transformée en une société anonyme à conseil d'administration, dénommée « OCP.SA », régie par les dispositions de la loi n°17-95 relative aux sociétés anonymes. En 2014, le Roi inaugure le projet du Slurry Pipeline, que le Groupe OCP a construit, sur 187 km, pour acheminer la pulpe de phosphate du bassin minier de Khouribga jusqu'à la plateforme industrielle de Jorf Lasfar.

Le Groupe OCP occupe aujourd'hui une place de leader à l'échelle nationale et internationale. Il est le premier exportateur mondial du phosphate et de l'acide phosphorique. Par ailleurs, à travers les sources de revenus qu'il génère et le nombre de personnes qu'il emploie, le Groupe OCP joue un rôle primordial sur le plan économique national. [2]

### 3. Fiche technique

- 🌿 **Raison sociale** : Office Chérifien de Phosphate SA
- 🌿 **Date de création** : Dahir du 07/08/1920
- 🌿 **Date de création du groupe OCP** : Juillet 1975
- 🌿 **Directeur** : Mr MOSTAFA TERRAB
- 🌿 **Siège social** : 2 Rue Al Abtal, Hay Erraha Casablanca-Maroc
- 🌿 **Produits commercialisés** : Phosphate ; Acide ; Engrais
- 🌿 **Ports d'embarquement** : Casablanca, Jorf Lasfar, Laayoune, Safi
- 🌿 **Exploitation Minière** : Khouribga, Benguerir, Youssoufia et Boucraa
- 🌿 **Chiffre d'affaire** : 46 milliards de DH en 2013
- 🌿 **Site web**: [www.ocpgroup.ma](http://www.ocpgroup.ma) [2]

#### 4. Ensemble industriel de Jorf Lasfar (El Jadida)

Les activités du Groupe OCP se répartissent sur six zones géographiques du pays : quatre sites d'exploitations minières à Khouribga, Youssoufia, Benguérir et Boucraâ, et deux sites de transformations chimiques à Safi et Jorf Lasfar.

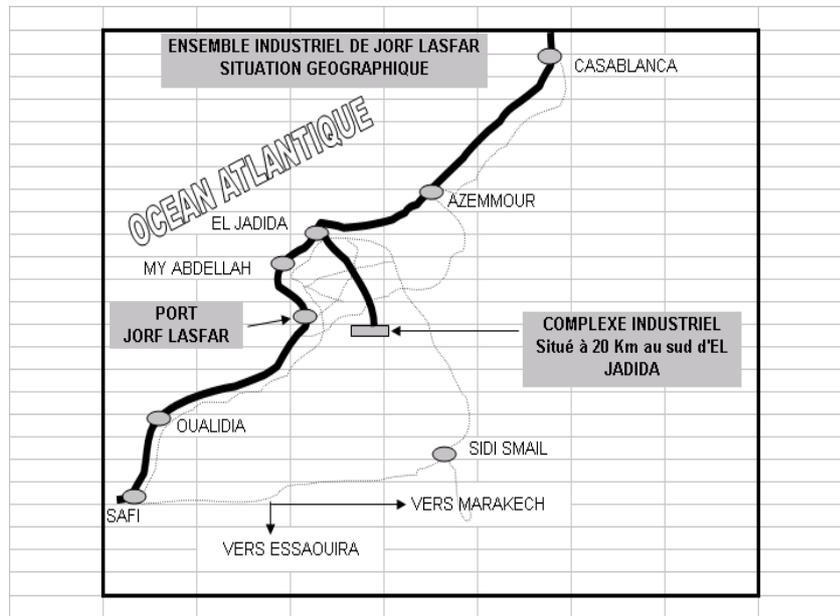


Figure 1 : Situation géographique du site de Jorf Lasfar [13]

Le complexe des industries chimiques de Jorf Lasfar a été mis en exploitation en 1986. Il est situé à 20Km au sud de la ville d'El Jadida avec une superficie globale de 1835 hectares. Le site a l'avantage de la proximité de l'un des plus importants ports du Royaume.

Le site de Jorf Lasfar regroupe les industries Chimiques de valorisation de minerais de phosphates et de production des engrais phosphatés et/ou azotés.

Les produits commercialisés par le site sont :

- L'acide phosphorique
- Les engrais.

Le complexe industriel de Jorf Lasfar est composé des ateliers suivants :

##### **Atelier sulfurique :**

L'atelier sulfurique est constitué de six lignes de production, leur but est la fabrication d'acide sulfurique à partir du soufre, et la production de l'énergie calorifique sous forme de vapeur d'eau haute et moyenne pression qui sera utilisé par la centrale thermoélectrique pour la production d'électricité

### **Atelier des Utilités :**

L'atelier utilités consiste en :

- une centrale thermoélectrique avec 3 groupes turboalternateurs de 37 MW chacun,
- une station de traitement d'eau de 2.000 m<sup>3</sup>/h,
- une station de reprise d'eau de mer de 60.000 m<sup>3</sup>/h,
- une station de compression d'air pour les besoins du procédé et de l'instrumentation.

### **Atelier phosphorique :**

Cet atelier est composé de 8 lignes de production d'acide phosphorique 29% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de capacité 500 t de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/j et 16 unités de concentration d'acide d'une capacité de 300 tonnes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par jour chacune. La production de l'acide phosphorique se fait à base de l'acide sulfurique et du phosphate broyé.

### **Atelier engrais :**

L'atelier des engrais est composé de quatre lignes de production ayant une capacité unitaire de 60 tonnes par heure de D.A.P et une autre nouvelle ligne qui vient de démarrer en 2006. Deux de ces lignes sont destinées à produire le T.S.P à une capacité de 48 tonnes par heure chacune.

### **Atelier Traitement des Eaux Douces :**

L'installation de traitement des eaux a pour rôle le traitement, le stockage et la distribution des différentes qualités d'eaux aux consommateurs. Elle comporte essentiellement :

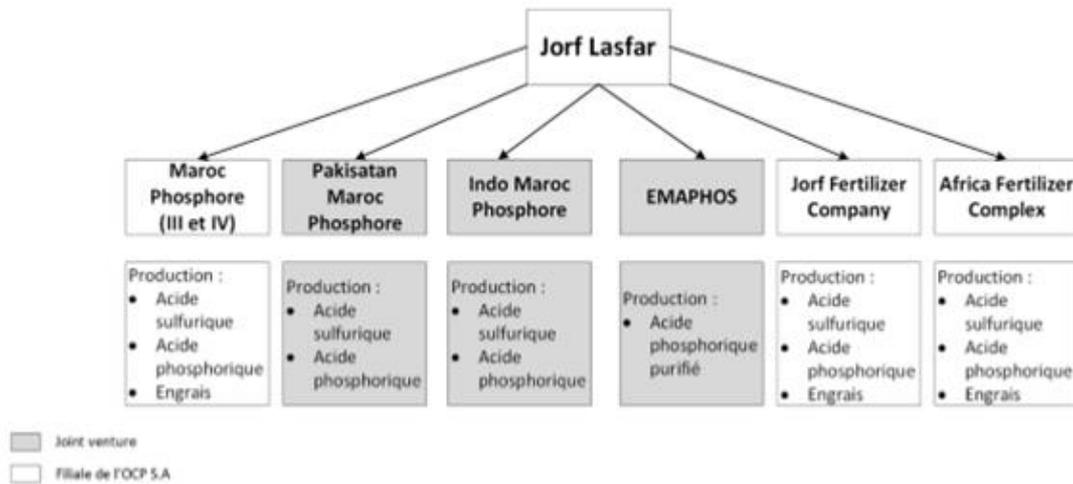
#### **- Station de filtration :**

L'eau filtrée est produite à partir de l'eau brute par filtration sur sable et sur charbon actif. Chaque ligne de filtration est composée de 04 filtres placés en série :

- Le filtre à sable lits superposés : sable quartzite et sable anthracite pour l'élimination des matières en suspension.
- Le filtre à charbon actif pour l'élimination des matières organiques et du chlore résiduel.

Station d'eau déminéralisée :

L'eau déminéralisée est produite par des chaînes de déminéralisation, Chaque chaîne d'eau déminéralisée est composée : D'un échangeur cationique, d'un échangeur anionique, d'un dégazeur atmosphérique.



**Figure 2 : Les principaux entités dans le site de Jorf Lasfar [3]**

Le site de Jorf Lasfar est partagé entre plusieurs entités, explicitées dans la figure 2

Son activité tourne autour de trois axes principaux :

- La production de l'acide sulfurique pour répondre aux besoins internes du site.
- La production de l'acide phosphorique.
- La production des engrais

## 5. Jorf Fertilizers Company 5 (JFC5) :

### a. Introduction sur JFC 5

C'est une usine qui a été créée en 2008, située sur la plateforme industrielle de Jorf Lasfar. L'inauguration de cette entité atteste du bien-fondé de la politique de partenariat à long terme engagée par le groupe OCP avec ses clients de renommée mondiale. Un projet hautement stratégique, réalisé suite à une joint-venture à capital mixte Maroc-brésilien paritaire (50-50%), avec la multinationale brésilienne BUNGE, à travers sa filiale Bunge Fertilisantes. Elle occupe une surface de 18 hectares, est localisée au Sud des unités existantes de l'Acide Phosphorique MPIII & MPIV (Maroc phosphore III et Maroc phosphore IV), près du port de Jorf Lasfar à L'Océan Atlantique du Maroc. Coût estimatif de l'investissement : 2.535 MDH.

## b. Structure de JFC 5

Le projet de la nouvelle unité à Jorf Lasfar est constitué des installations suivantes :

- Une unité de production d'acide sulfurique de 1.125 KTMH/an ;
- Une unité de production d'acide phosphorique de 375.000 tonnes par an
- Deux unités de production d'engrais d'une capacité de 610.000 tonnes/an (340.000 T/an d'engrais Mono-Ammonium Phosphate et 270.000 T/an d'engrais Triple Super Phosphate).
- Une centrale thermoélectrique de 32 MW ;
- Une station de traitement des eaux douces et de compression d'air.

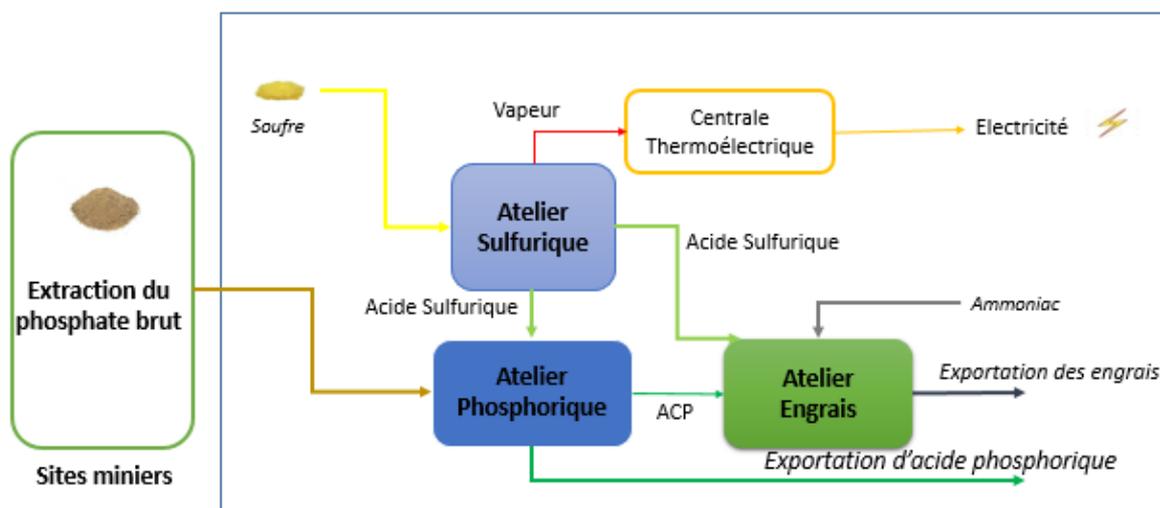


Figure 3 : Structure de JFC 5 [3]

Le projet nécessitera les matières premières suivantes :

- Soufre: 370.000 TM/an
- Phosphate: 1.300.000 TM/an (31% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

La nouvelle unité acide et engrais va utiliser le phosphate de la mine de Khouribga dont l'OCP est propriétaire et exploitateur. Le soufre sera importé, fondu et filtré par l'OCP et l'unité BMP recevra directement le soufre liquide.

Les utilités suivantes seront requises par la nouvelle unité :

- Eau de mer : 84 mètre cube / TM de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Eau traitée : 7,8 mètres cube/TM de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 🌿 L'atelier d'acide sulfurique :

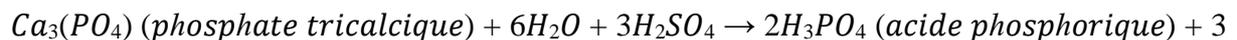
Cet atelier est consacré pour la fabrication de l'acide sulfurique selon trois étapes essentielles :

- La combustion : pour former l'anhydride sulfureux :  $S + O_2 \longrightarrow SO_2$
- La conversion : pour former l'anhydride sulfurique :  $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow SO_3$
- L'absorption : pour former l'acide sulfurique :  $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$

Les principales étapes du procédé consistent à brûler le soufre avec l'air afin de former le dioxyde de soufre 2, en second lieu à combiner le dioxyde de soufre avec l'oxygène pour former le trioxyde de soufre 3 et en dernier lieu, on combine le trioxyde avec l'eau pour obtenir une solution d'acide sulfurique.

### 🌿 L'atelier d'acide phosphorique :

La fonction essentielle de cet atelier étant la production d'acide phosphorique à partir de la réaction du phosphate broyé avec l'acide sulfurique.



Le procédé de fabrication d'acide phosphorique suit les étapes suivantes :

- Broyage du minerai et dosage des matières premières :
- Attaque du phosphate et séparation de l'acide produit :
- Concentration de l'acide phosphorique :

### 🌿 L'atelier de centrale thermoélectrique :

La centrale thermoélectrique se base essentiellement sur la vapeur, on distingue deux types de vapeur : la vapeur à haute pression (HP) et la vapeur à basse pression (BP).

La vapeur (HP) produite par les deux chaudières de récupération de l'atelier d'acide sulfurique est récupérée par la centrale thermoélectrique ou elle subit une détente importante. L'énergie thermique reçue est par le Groupe Turbo Alternateur (GTA) est transformée en énergie électrique qui sert à alimenter le réseau local de l'usine et à expédier l'excès vers le réseau national de l'Office National d'Electricité.

Après la détente de la vapeur (HP), on récupère la vapeur (BP) qui sera par la suite utilisée par les différents ateliers selon leurs besoins.

### 🌿 L'atelier des engrais :

L'usine fabrique trois sortes d'engrais, MAP (Mono Ammoniac Phosphaté), DAP (Duo Ammoniac Phosphaté) et TSP (Triple Super Phosphate).

La fabrication du MAP et DAP est basée sur la neutralisation de l'acide phosphorique par l'ammoniac en présence de l'acide sulfurique. Il se forme alors une bouillie qui sera expédiée

vers un granulateur. Le produit granulé ainsi récupéré est introduit dans un sécheur chauffé par les gaz provenant d'une chambre à combustion.

A la sortie du sécheur, le produit subit une sélection par tamisage à travers un crible. Le produit marchand ainsi obtenu est refroidi, puis enrobé par le fuel afin d'éviter les prises en masse au moment du stockage.

Pour l'engrais TSP, la méthode consiste tout d'abord à pulvériser le phosphate broyé par l'acide phosphorique à 42%. L'attaque est ensuite parachevée par un séchage progressif de la bouillie. Après granulation, le produit subit une sélection dans des tamis vibrants, des broyeurs et des concasseurs.

-MAP : Mono-ammonium phosphate.

-DAP : di ammonium de phosphate avec une teneur de 46% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

-TSP : triple superphosphate avec un seul élément fertilisant qui est le phosphate.

-ASP : ammonium superphosphate, c'est un engrais binaire avec deux éléments fertilisants qui sont le phosphate et l'azote.

-NPK : ammonium phosphate de potassium, c'est un engrais avec trois éléments fertilisants. [1]

## **Conclusion :**

A travers ce première partie, nous avons présenté un bref aperçu de l'organisme d'accueil, ses sites de production. Nous avons présenté également le complexe industriel Jorf Lasfar au sein duquel se déroulera notre projet.

*Chapitre II*

*PROCEDES DE FABRICATION DES ENGRAIS*  
*MAP & TSP*

## **Généralités sur des engrais inorganiques**

### **I. Définition**

Ce sont des engrais minéraux et chimiques qui apportent aux plantes un ou plusieurs éléments minéraux participant à leur croissance, ils proviennent essentiellement de sources non vivantes au travers de processus artificiels, et peuvent être des engrais simples n'ayant qu'un seul nutriment, ou des engrais composés avec au moins deux nutriments. La plupart des engrais commerciaux entre dans cette catégorie.

### **II. Histoires de la découverte**

L'intérêt des phosphates pour l'agriculture apparaît dès la fin du 18<sup>ème</sup> siècle. Les engrais phosphatés répandus sont d'abord uniquement des os broyés, auxquels s'ajoutent les guanos (excréments des oiseaux marins) vers le début du 19<sup>ème</sup> siècle. L'existence et les possibilités d'utilisation des phosphates naturels ont été reconnues à la même époque, mais ils n'ont commencé à être employés systématiquement que vers 1850. La consommation des phosphates ne cesse alors de croître d'année en année et comme le phosphore est un élément indispensable et irremplaçable du monde vivant, cette croissance ne peut que se poursuivre.

Au Maroc, la transformation du phosphate en engrais et en acide phosphorique débute modestement en 1965 par la mise en place à Safi de Maroc Chimie II et Maroc Phosphore I, puis en 1981 de Maroc Phosphore II. C'est dans le prolongement de ces unités que l'ensemble Maroc Phosphore III-IV a démarré en 1986 à Jorf Lasfar (El Jadida). [1]

### **III. Classification.**

#### **1- Engrais azotés**

Les plantes utilisent l'azote de l'atmosphère. Dans l'industrie des engrais, l'azote de l'atmosphère est fixé chimiquement pour former l'ammoniac selon la réaction suivante :



## 2- Engrais potassiques

Le potassium provient de dépôts évaporitiques, souterrains ou marins, de mélanges de KCl et de NaCl. Pour leur extraction, ces minerais sont soit dissous dans l'eau soit extraits en tant que solides. Le chlorure de potassium sert pour la fabrication d'autres engrais, tel que le sulfate de potassium, par l'action de l'acide sulfurique. Contrairement à l'azote et au phosphate, le minerai de potasse sert à fabriquer un nombre plus limité de produits.

## 3- Engrais phosphatés

Les engrais phosphatés sont fabriqués à partir des roches phosphatées qui sont extraites de la terre. Le phosphore présent dans ces roches n'est pas disponible pour les plantes surtout dans les sols basiques comme c'est le cas de la majorité des sols du Maroc. Pour rendre le phosphore soluble, ces roches sont attaquées avec l'acide sulfurique pour produire de l'acide phosphorique. Les processus de fabrication aboutissent au super phosphate simple ou triple qui sont utilisés directement comme engrais phosphatés. Ils sont aussi utilisés en combinaison avec d'autres sources d'azote ou de potassium pour fabriquer des engrais composés.

La figure ci-dessous, reprend le processus de production, communément utilisé, pour la production des principaux engrais solides obtenus à partir du phosphate :

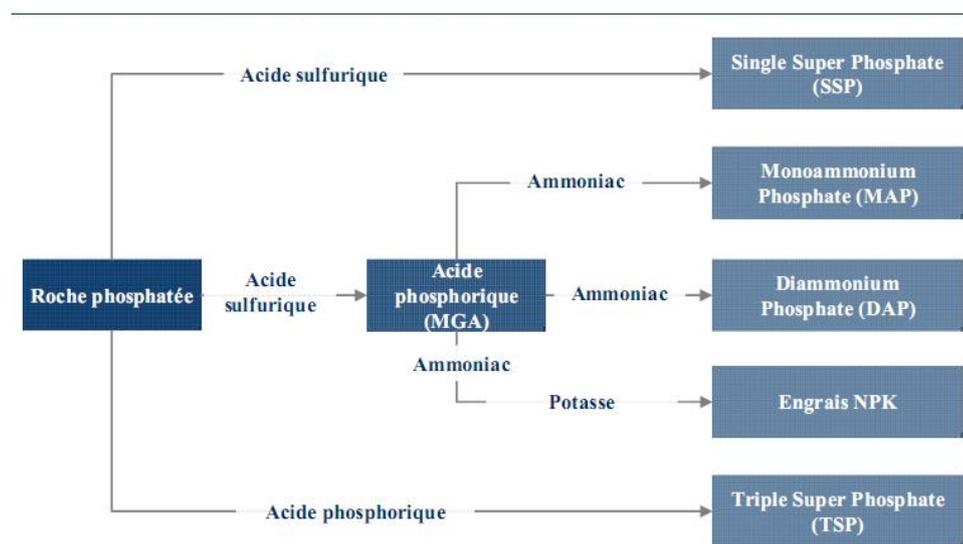


Figure 4 : Processus de production des principaux engrais (OCP SA, 2011) [1]

## Propriété des engrais étudiés (TSP et MAP)

### I. Mono Ammonium Phosphate (MAP): $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

- ☼ Produit de la réaction d'une molécule d'ammoniac avec une molécule d'acide phosphorique.
- ☼ Plusieurs formulations existent avec 10% à 12% N et 50% à 55%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Au Maroc
- ☼ Quand l'acide sulfurique est inclus dans le process defabrication, on obtient de l'ammonium sulfo-phosphate (ASP) :19-38-0-Sb
- ☼ Le phosphore est sousforme de MAP et le soufre sous forme de sulfate d'ammoniaque.Le MAP et l'ASP sont d'excellentes sources de P avec des teneurs élevées.
- ☼ Ils sont faciles à manipuler et à stocker.

### II. Triple Superphosphate (TSP): $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

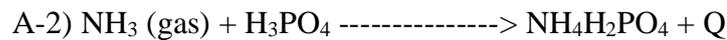
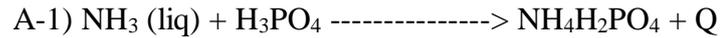
- ☼ Le TSP est le résultat de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide phosphorique.
- ☼ Teneur élevée en phosphore : 45%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- ☼ Très bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 95%.
- ☼ Il se présente sous une forme granulée.
- ☼ Il est utilisé pour la constitution de mélanges d'engrais composés.
- ☼ Puisque l'acide phosphorique est utilisé au lieu de l'acide sulfurique, la teneur en soufre <2%. [1]

## Description du procédé de fabrication des engrais étudiés

### I. Description du procédé de fabrication de MAP

#### 1- Principe de fabrication

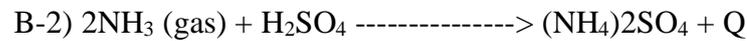
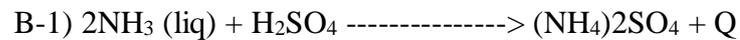
Les engrais binaires contiennent deux éléments fertilisants majeurs (le phosphore et l'azote), sont produits de la réaction de neutralisation de l'acide phosphorique par l'ammoniac. Les équations des principales réactions acido-basiques mises en jeux, avec dégagement de la chaleur sont :



Formation du phosphate mono ammonium (MAP) suite à la neutralisation de la première acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 1$ ).

La réaction A-1 se fait au niveau du réacteur tubulaire RTG

La réaction A-2 se fait souvent dans la section de lavage, son objectif est de récupérer les pertes d'ammoniac qui n'a pas réagi au cours de la réaction A-1.



L'acide sulfurique réagit avec l'ammoniac pour donner le sulfate d'ammonium.

La réaction B-1 se fait au niveau du réacteur tubulaire

La réaction B-2 se fait souvent dans la section de lavage pour assurer le lavage final, son objectif est de récupérer le maximum de perte d'ammoniac gaz. [3]

**Les matières premières utilisées sont :**

**Tableau 1 : Les matières premières utilisées dans la fabrication de MAP**

L'acide phosphorique à des concentrations de 29% et 54% $\text{P}_2\text{O}_5$ ,	L'ammoniac liquide,	L'acide sulfurique,	Le sable comme ballast
----------------------------------------------------------------------------------	---------------------	---------------------	------------------------

## 2- Etapes de fabrication

Le MAP est fabriqué dans la ligne 306 selon les étapes suivantes :

### a- Réaction

La réaction se fait au moyen d'un réacteur tubulaire RTG où on introduit l'ammoniac liquide, l'acide phosphorique de concentration 46% à 49%  $P_2O_5$  (un mélange de l'acide phosphorique 54%  $P_2O_5$  et le liquide de lavage). Le mélange réactionnel « Bouillie de neutralisation » a un rapport molaire de 0.6 ce qui correspond à un maximum de solubilité. Cette bouillie est injectée ensuite dans le granulateur où se produit le complément de la réaction entre l'acide phosphorique supplémentaire et l'ammoniac liquide.

### b- Granulation

Le réacteur tubulaire distribue, au moyen des buses, la bouillie sur le lit tournant du produit de recyclage à l'intérieur du granulateur ; le produit de recyclage est constitué par les fins, les gros après broyage et une partie du produit marchand. Le complément d'ammonisation pour avoir la formule finale du MAP est effectuée dans le granulateur au moyen de la rampe d'ammonisation. A ce stade, le rapport molaire atteint une valeur de 1. Les gaz du granulateur sont aspirés par un ventilateur vers la section de lavage.

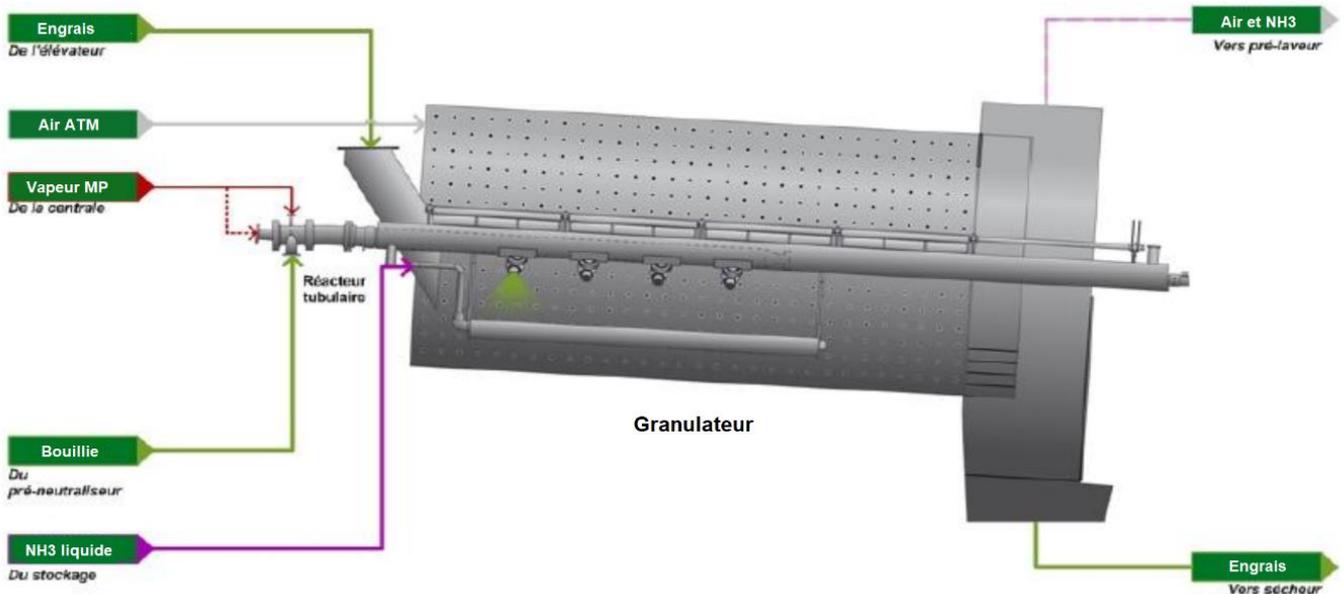


Figure 5 : Schéma du granulateur [3]

### **c- Séchage**

Le produit humide sortant du granulateur doit être séché pour diminuer son humidité à 0.1%, Les gaz nécessaires au séchage sont fournis par une chambre de combustion à fuel avec une température entre 150 et 250 °C, L'opération de séchage s'effectue à co-courant. Le sécheur est équipé de spires d'avancement du produit à son entrée et de pelles releveuses pour assurer un excellent contact entre le produit à sécher et les gaz chauds provenant de la chambre à combustion. A sa sortie le sécheur est équipé d'une grille permettant de fractionner les gros blocs.

### **d- Criblage**

Le produit séché est ensuite acheminé, au moyen d'une bande transporteuse puis un élévateur à godets, vers un système de volets afin de le répartir sur les trois unités de criblage.

Pour améliorer l'efficacité du criblage, chaque crible est équipé d'un répartiteur vibrant assurant une répartition du produit sur toute la largeur du crible Les gros grains de diamètre supérieur à 4 mm sont les refus du premier crible, ils se dirigent par la suite vers la bande de recyclage en passant par les broyeurs. Les grains fins de diamètre inférieur à 2 mm sont les passants du dernier crible, ils rejoignent directement la bande de recyclage.

Le produit calibré entre 2 et 4 mm est dirigé au moyen d'une bande et un élévateur à godets vers le tamis finisseur pour améliorer sa granulométrie. Les fins et les gros de cette opération sont récupérés pour rejoindre directement la bande de recyclage.

### **e- Broyage**

Chaque crible est équipé d'un broyeur à cylindres afin de broyer Les grains de dimension supérieur à 4 mm Le produit broyé est recyclé avec les fins vers le granulateur.

### **f- Conditionnement**

Le produit marchand issu des cribles secondaires alimente le refroidisseur afin que la température du produit diminue à environ 40°C, pour permettre d'éviter la formation de condensation lors du stockage des granules et donc, de diminuer les risques de collage des granules. Ce refroidisseur est équipé par un lit fluidisé rectangulaire en acier inoxydable percée de plusieurs trous de diamètre environ 1.5 mm, de l'air froid soufflé par des ventilateurs au-

dessous du lit permet de fluidiser les grains d'engrais en les refroidissant, cette fluidisation permet également le déplacement du produit le long du refroidisseur.

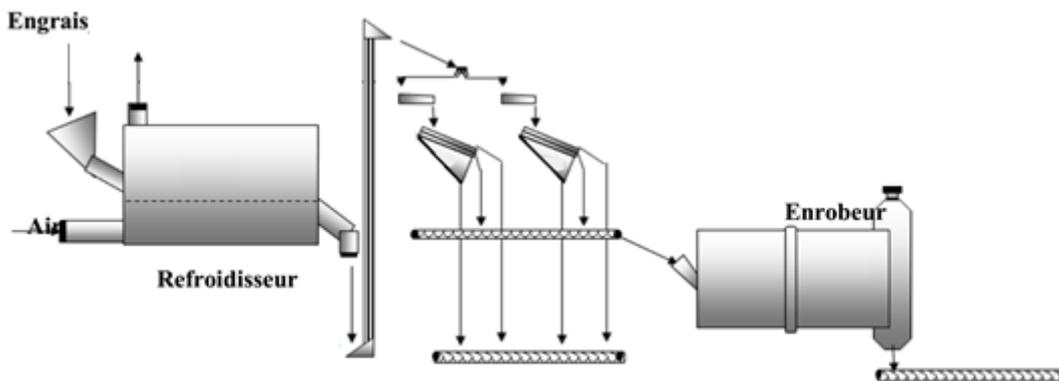


Figure 6 : Schéma du refroidisseur et l'enrobeur [3]

Le produit refroidi- après tamisage finale- est ensuite enrobé par pulvérisation d'un enrobant (fuel, talc ou l'huile aminée) pour éviter sa prise en masse ainsi que la génération de poussières lors de la manutention, le stockage et le transport du produit. Car les granules d'engrais peuvent être entre posés pour de longues périodes tant à l'atelier d'engrais que chez le client. Il est important que les granules conservent leurs propriétés originales afin de répondre aux normes de qualité.

## II. Description du procédé de fabrication de TSP.

### 1. Principe de fabrication

Le procédé de fabrication du (TSP) vise principalement la conversion du maximum de  $P_2O_5$  des matières premières en  $P_2O_5$  assimilable par les plantes.

Tableau 2 : Les matières premières utilisées dans la fabrication de TSP

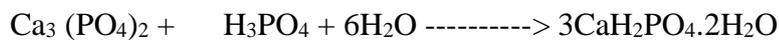
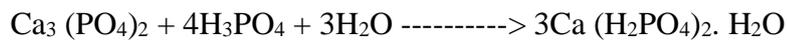
L'acide phosphorique à des concentrations de 29% et 54% $P_2O_5$ ,	Phosphate broyé	Le sable comme ballast
--------------------------------------------------------------------	-----------------	------------------------

## 2. Etapes de fabrication

### a- Réactions

Le phosphate broyé (80µm à 160µm), est attaqué par l'acide phosphorique 42% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au niveau du cône de mélange avant son introduction dans la cuve d'attaque. La vapeur est injectée au niveau de la cuve pour le maintien de la température à 104°C. La bouillie ainsi formée, s'écoule par gravité vers un granulateur à travers une conduite calorifugée.

Les principales réactions qui se déroulent au sein de la cuve d'attaque sont :



### b- Granulation

La bouillie provenant de la cuve d'attaque, s'écoule par débordement dans un granulateur (un tambour rotatif, incliné de 2,5°, équipé intérieurement dans sa partie supérieure d'un décrotteur constitué par des couteaux placés dans le sens longitudinal), celle-ci rencontre le produit de recyclage (fins, gros, broyés) acheminé par un élévateur de recyclage qui alimente une jetée placée au-dessus du granulateur.

Le mélange donne naissance à des grains de TSP sous l'effet de la rotation du granulateur et de la perte d'humidité de la bouillie. Il est à noter que la présence d'un ventilateur permet de l'aspiration des gaz fluorés issus de la cuve d'attaque et du granulateur.

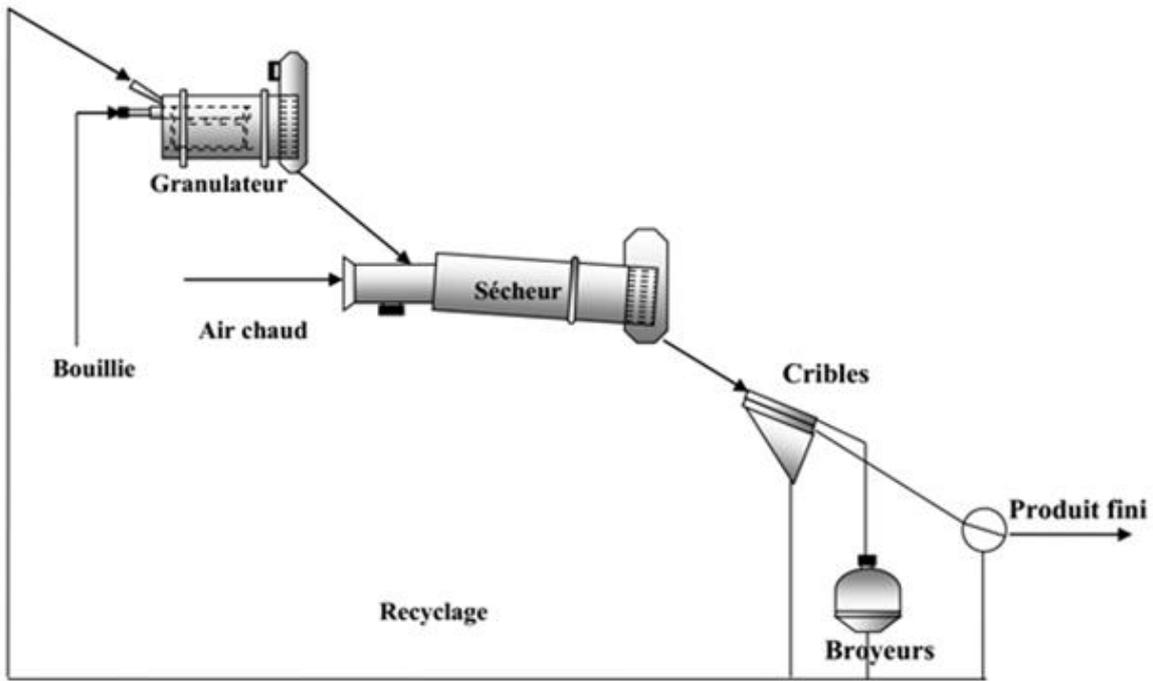


Figure 7 : Boucle de granulation [3]

### c- Séchage

Le produit granulé sortant du granulateur est ensuite séché pour réduire son humidité à 4% environ. Cette opération s'effectue à Co-courant, dans un tube rotatif, au moyen des gaz chauds provenant de la chambre de combustion. Cette dernière est équipée d'un brûleur et de deux ventilateurs, un pour l'air de combustion et l'autre pour l'air de dilution.

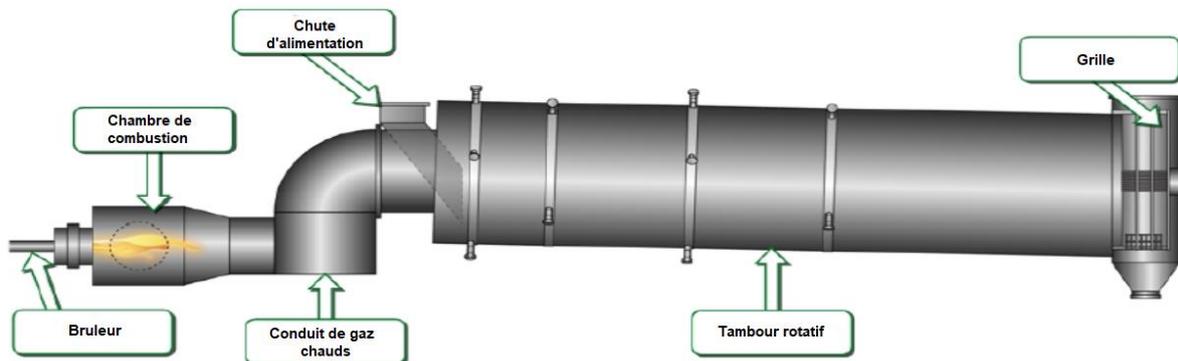


Figure 8 : Schéma du sécheur [3]

Le sécheur est équipé de spires d'avancement du produit à son entrée et de pelles releveuses pour assurer un excellent contact entre le produit à sécher et les gaz chauds provenant de la chambre à combustion. A sa sortie le sécheur est équipé d'une grille permettant de fractionner les gros blocs.

#### d- Classification

Le produit séché est ensuite acheminé, au moyen d'une bande transporteuse puis un élévateur à godets, vers un système de volets afin de le répartir sur les trois unités de criblage. Chaque crible est équipé de deux toiles superposées, la première à 4,1 mm et la deuxième à 2,1 mm. Le refus des tamis ( $>4\text{mm}$ ) passe par des broyeurs à cylindres avant de rejoindre la bande de recyclage. Les grains de faible dimension ( $<2\text{mm}$ ) passent directement à la bande de recyclage et le produit dont la granulométrie est comprise entre 2 et 4 mm est envoyé vers le hall de stockage.

### III. Section de lavage des gaz et assainissement :

#### 1. Lavage des gaz

##### a. Procédé de section de lavage :

La section de lavage contient 4 tours (prélaveur D03, laveur D02, laveur D01 et le laveur final D04) où s'effectue la récupération des poussières et des gaz sortant des installations, par la pulvérisation de liquide de lavage qui se trouve dans les bacs (R03, R02), pour le bac (R01) le liquide de lavage alimente le granulateur.

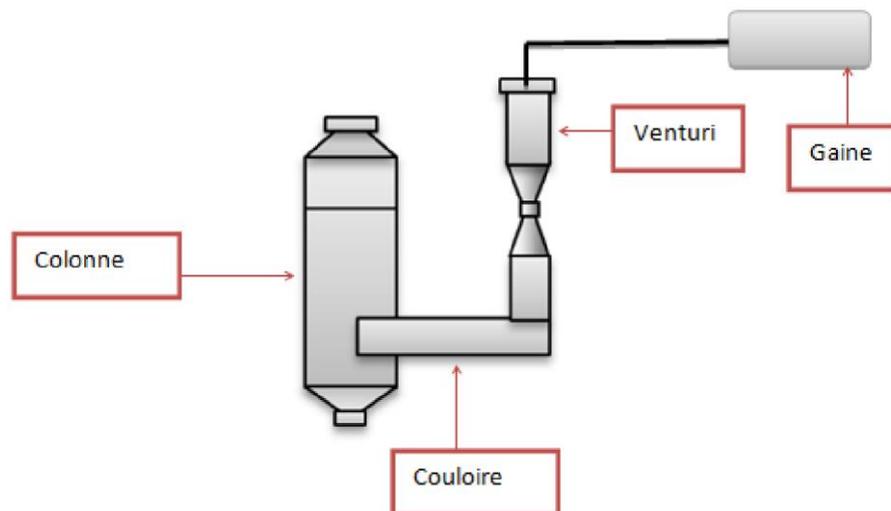


Figure 9 : Schéma de tour de lavage [4]

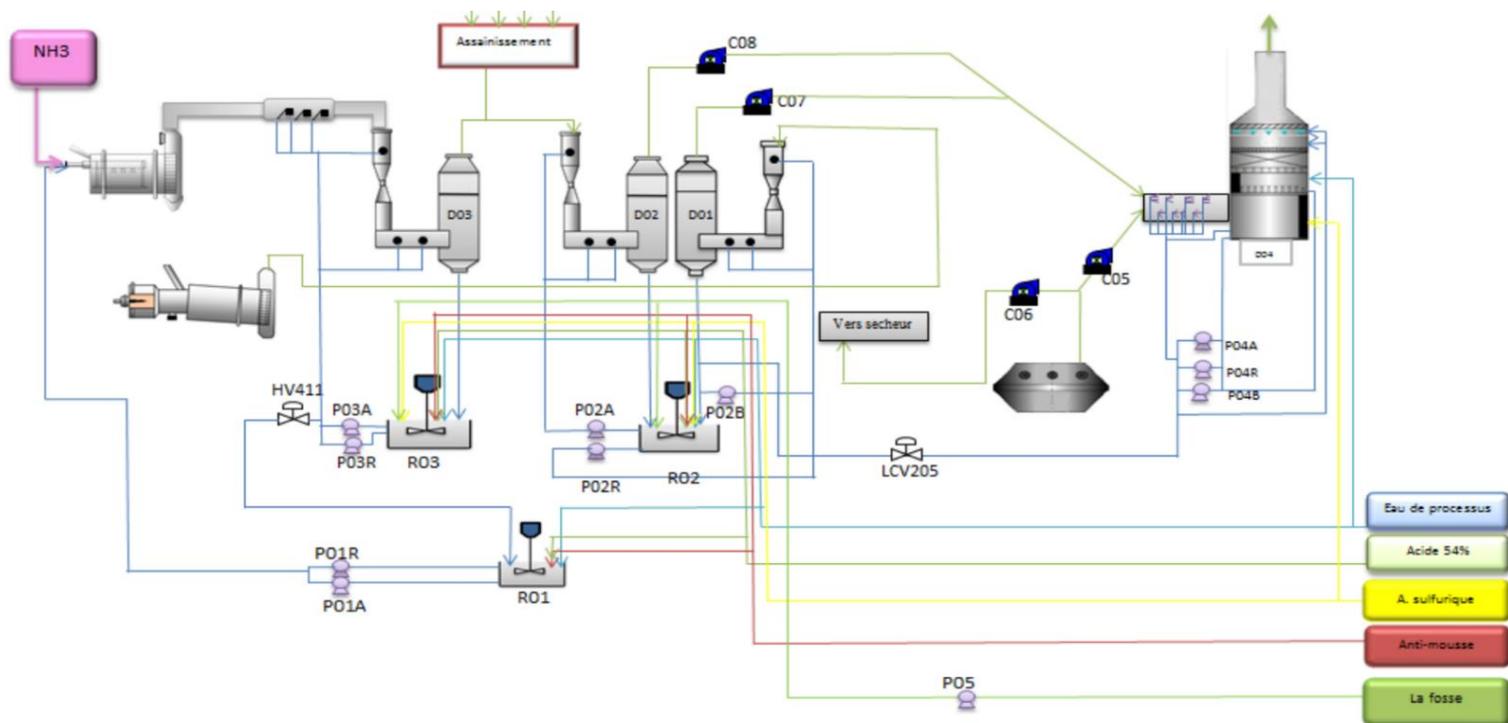
La gaine est liée seulement au prélaveur D03 où se trouvent trois pulvérisateurs qui pulvérisent le liquide de lavage venant du bac R03.

**Tableau 3 : Nombre de pulvérisateurs dans les tours de lavage**

Tour	Pulvérisateur /Gaine	Pulvérisateur /Venturi	Pulvérisateur /couloir
D01	-	1	2
D02	-	1	2
D03	3	1	2
D04	-	-	8

**b. Section de lavage pour (MAP) Mono Ammonium Phosphate, ligne 306 :**

Les gaz issus du réacteur tubulaire et du granulateur contenant de l'ammoniac gaz et la poussière sont lavés dans le pré-laveur D03 (Gaine+ venturi + couloir + tour), ce dernier est alimenté moyennant d'une solution provenant du bac R03. Les gaz issus du pré-laveur D03 s'ajoutent aux gaz provenant des cyclones d'assainissement général et subissent par la suite à un lavage moyennant du laveur D02, ce dernier est alimenté via une solution provenant du bac R02.



**Figure 10 : Schéma de lavage pour (MAP) [4]**

Les gaz issus du sécheur, contenant de poussières, sont assainis dans un premier temps au moyen d'une batterie des cyclones. Puis, lavés dans le laveur D01 (venturi+ couloir + tour) qui est alimenté par une solution provenant du bac R02. Les gaz issus du refroidisseur, contenant de poussières, sont assainis au moyen d'une batterie des cyclones et dirigés par la suite vers le laveur final D04.

Finally, the gases from washers D01 and D02 as well as those from the cooler are washed in the final wash tower by a solution containing primarily water and sulfuric acid, to reduce emissions of dust, ammonia and fluorine.

**c. Section de lavage pour (TSP) Triple super phosphate, ligne 307 :**

The gases coming from the tank and the granulator are humid and contain dust and gases, in particular, the fluorine released from the attack. These gases are washed by the pre-washer D03 fed by the wash liquid from tank R03.

The decontamination is ensured by a fan that aspirates at various points of the unit: sieves, distributors, crushers and recycling belt. The gases are dedusted at the level of a series of cyclones before being washed in the washer D02.

The gases from the dryer, containing dust, are decontaminated in a first step by means of a battery of cyclones. Then, washed in the washer D01.

Finally, the gases from washers D01 and D02 are washed in the final wash tower by a solution containing primarily process water to reduce dust emissions.

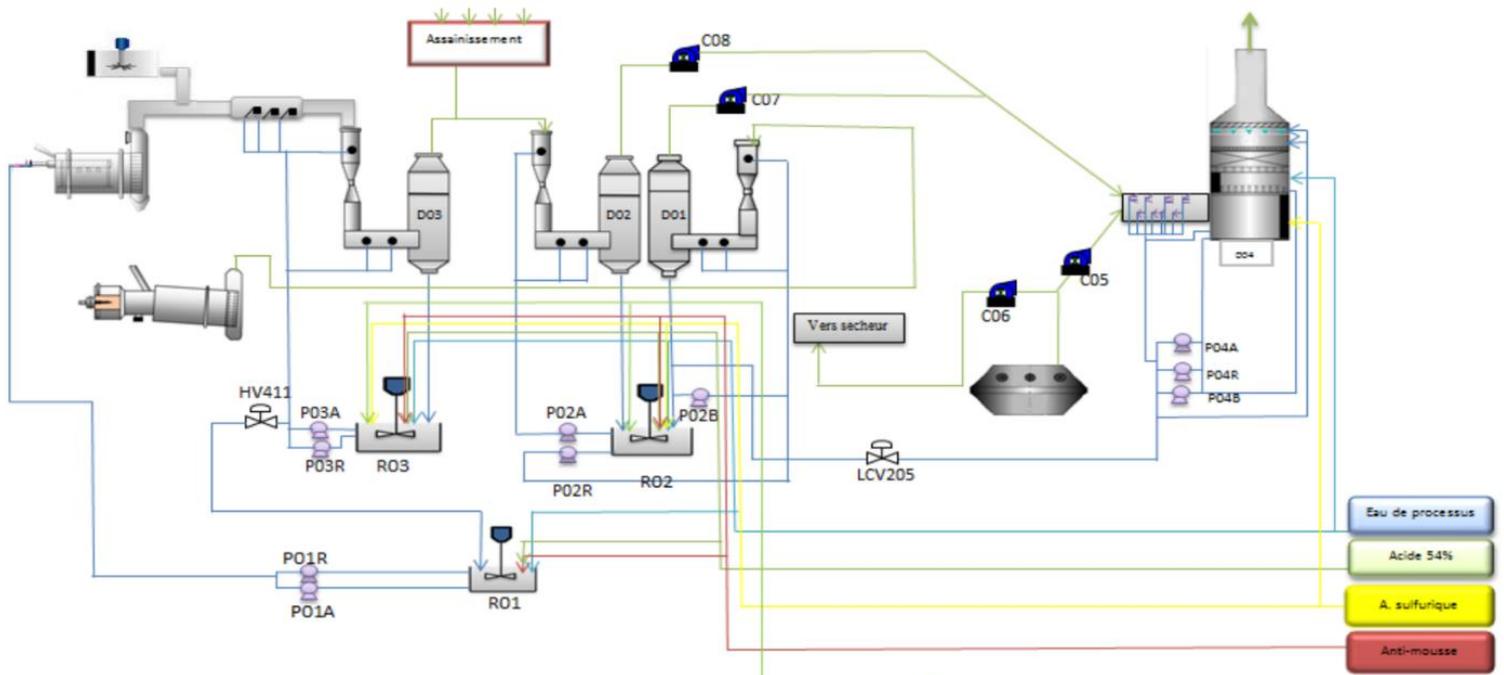


Figure 11 : Schéma de lavage pour (TSP) [4]

## 2. Assainissement

Dans le cadre de protection de l'environnement, et pour arriver à atteindre le but d'éliminer les pertes sous forme de poussières, l'atelier des engrais procède par un système d'assainissement composé par un ensemble de cyclone, des ventilateurs et des conduites qui achemine les gaz récupérés vers les tours des lavages.

L'assainissement de l'unité est assuré par trois ventilateurs (C01, C02, C04) qui aspirent au niveau de tous les équipements de l'atelier. Les gaz ainsi aspirés sont dépoussiérés au niveau de trois séries de cyclone :

S11-A/B/C/D : pour les gaz provenant du tube sécheur

S13-A/B/C/D : pour les gaz provenant du refroidisseur

S12-A/B/C : pour les gaz aspirés au niveau du cuve d'attaque, granulateur, les transporteurs, les cribles, les broyeurs, ...

Ensuite, les gaz sont envoyés à la section des lavages, tandis que les poussières sont recyclées vers le granulateur par le convoyeur T-11. [4]

*Chapitre III*

*La corrosion prémature de bac de stockage d'acide  
sulfurique R03*

## Introduction sur le bac de stockage d'acide sulfurique R03

### I. Définition et Dimension

L'acide sulfurique utilisé par l'atelier de production des engrais est stocké dans un réservoir vertical fermé de forme cylindrique installé à DU316. Ce bac nommé R03 a été fabriqué et vendu à la société par le fournisseur BUZZICHILLI MAROC en 2009. Son matériau de construction est l'acier au carbone (acier noir) et leur capacité totale est de l'ordre de 72m<sup>3</sup> mais puisqu'il ne faut pas dépasser un taux de remplissage de 90% au maximum, le volume utile est de 60m<sup>3</sup>.

Tableau 4 : Les dimensions de bac de stockage d'acide sulfurique

Diamètre	Surface	Volume	Hauteur total	Hauteur utile	Poids vide	Température de désigne
4.2 m	13.85m <sup>2</sup>	60m <sup>3</sup>	5.2m	4.45m	9600kg	75°C

### II. Description

Le bac R03 est construit essentiellement avec l'acier noir sans revêtement interne du côté Sud on peut trouver sur le toit à droite une trompe à trempette fermée, au milieu un évent pour échappement des gaz et à gauche il y a deux entrées une pour l'alimentation du bac et la deuxième pour le circuit de retour (recirculation).

L'acide entre avec une grande vitesse avec une densité de 1930, pour éviter qu'il se produisent des trous au fond du bac les conduites d'entrée sont inclinées avec un angle de 120° vers une zone de la paroi protégée par une surface de l'acier inoxydable. L'acide va donc tomber sur cette surface incorporable sans attaquer le matériau du bac

Au fond du bac il y a au milieu un purgé pour vider totalement le bac (en cas de travaux de réparation), la sortie d'acide se trouve à droite à une hauteur de 15 cm pour éviter l'aspiration de quelques corps étrangers trouver au fond du bac, et à gauche un autre circuit symétrique de réserve permet l'aspiration d'acide en cas des pannes.

Le bac est installé sur une forte base construite de fer et de béton armée et pour le matériau de construction du bac la totalité du bac est construite par l'acier noir qui appartient à la famille des aciers non alliés, cette famille ne contenant pas ou très peu d'éléments chimiques capables de les rendre naturellement résistants à la corrosion. Pour l'acier noir il contient les éléments suivants :

**Tableau 5 : composition d'acier noir utiliser dans construction du bac**

<b>Carbone</b>	<b>Manganèse</b>	<b>Phosphore</b>	<b>Soufre</b>	<b>Fer</b>
<b>0.25%</b>	<b>0.30-0.60%</b>	<b>0.05%</b>	<b>0.05%</b>	<b>99%</b>

Il s'agit globalement d'aciers dits de construction. Ces derniers vont former au contact de l'atmosphère ambiante une couche d'oxyde n'est pas protectrice, elle est discontinue, poreuse et peu adhérente.

Un autre matériau entre aussi dans la construction de notre bac sous forme d'une plaque de protection il s'agit d'aciers inoxydables ce sont des alliages passivables qui résistent à un grand nombre de milieux corrosifs, dans des limites de températures étendues.

Ce sont des alliages à base de Fer comportant au minimum 12% de Cr. La résistance à la corrosion repose avant tout sur la présence des éléments d'alliage Cr, Ni et Mo. La présence de Cr permet la formation en surface d'un film de passivation naturel conférant à l'alliage son caractère d'inoxidabilité. Ce film d'oxyde naturel est continu, isolant et adhérent. Il constitue une véritable barrière contre les agents agressifs.

### **III. Schéma et équipements du bac**

**Tableau 6 : les équipements du bac**

<b>Equipement</b>	<b>Rôle</b>	<b>Photo</b>
<b>Détecteurs de niveau</b>	Détermination de niveau d'acide sulfurique dans le bac de stockage Par mesure de différence de pression entre les deux niveaux ou par calcul de temps de retour d'onde ultrasonore	
<b>Débitmètres</b>	Mesure de débit de sortie d'acide	

<p><b>Pompes</b></p>	<p>Transfert d'acide sulfurique du bac de stockage vers la ligne de production</p>	
<p><b>Pots</b></p>	<p>Equilibration de la pression interne du bac de stockage et limitation des fuites d'humidité vers le bac</p>	
<p><b>Vanne automatique</b></p>	<p>Transfert d'acide vers le bac de stockage selon les informations reçu à partir les détecteurs de niveau</p>	

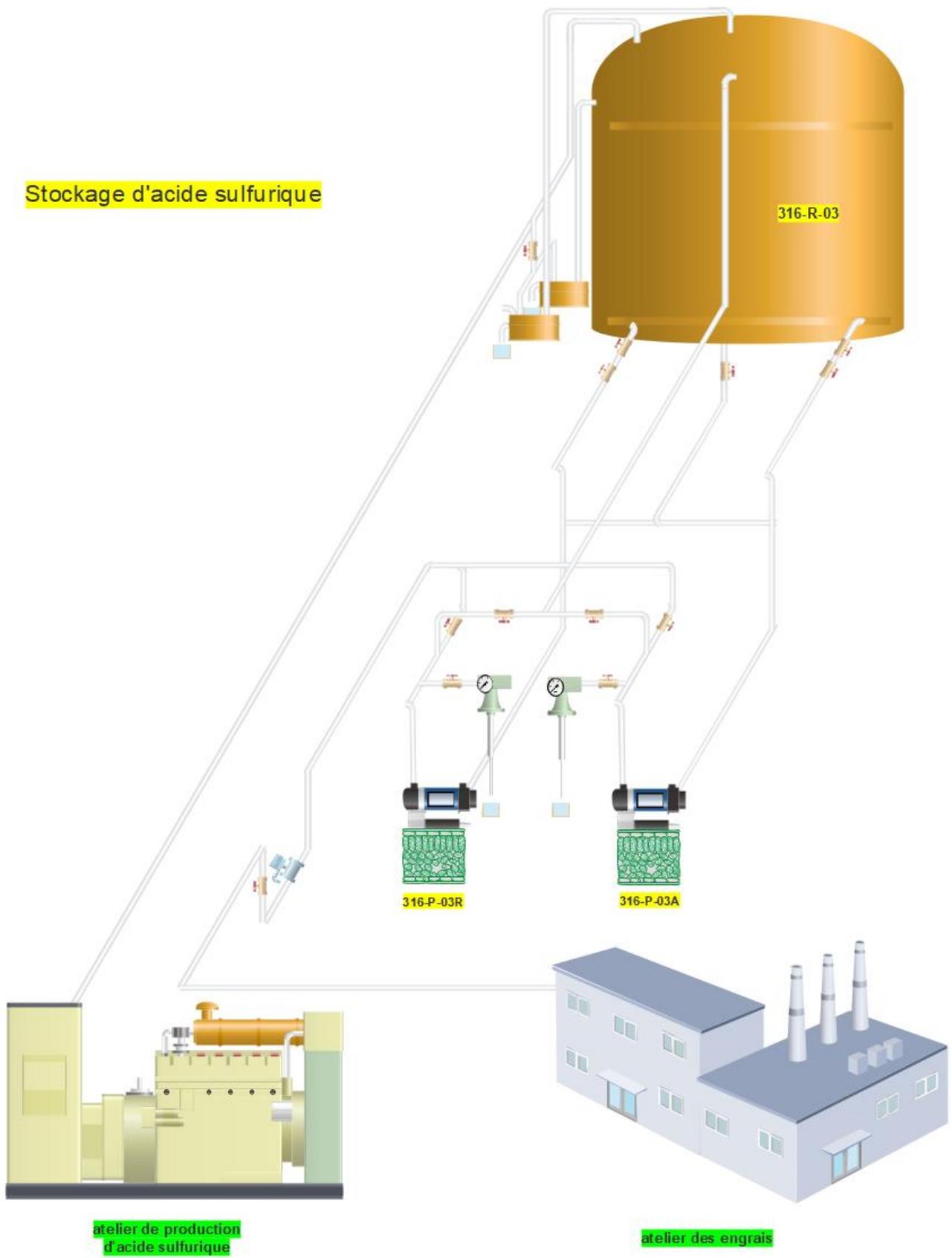


Figure 12 : schéma de bac de stockage d'acide sulfurique

## Description générale du phénomène de corrosion du bac de stockage R03

### I. Définition de la corrosion :

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. L'étude de la corrosion et la protection des matériaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées. Parfois, selon l'utilisation, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle réduit à leur état naturel un grand nombre de métaux et alliages abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font appel aussi à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique ; le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet par dissolution (corrosion) du métal d'obtenir une surface lisse et brillante ; l'absorption de l'hydrogène par l'acier est aussi considérée comme une réaction de corrosion. C'est pourquoi, la corrosion est définie généralement comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement. [16]

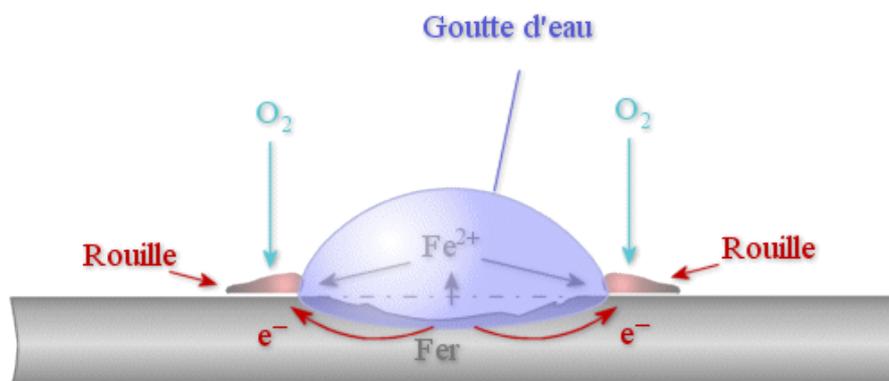


Figure 13 : Schéma du phénomène de corrosion [7]

## 1. Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Ainsi, la corrosion du fer dans l'acide est due à la réaction :  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille (FeOOH) d'après la réaction :  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH}$

La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de la couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et de phases amorphes [22]

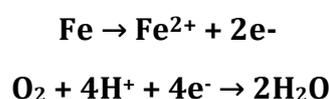
## 2. Corrosion du fer dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré.

Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. [21]

### a. En milieu aéré acide

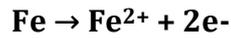
Le couple intervenant est le couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.



On observe l'oxydation du fer et la réduction du dioxygène.

### b. En milieu non aéré acide

Le fer est oxydé en ion fer (II) et les ions hydrogènes sont réduits : on observe un dégagement de dihydrogène.



## II. Différentes formes de la corrosion

Tableau 7 : les formes de la corrosion

<b>Corrosion généralisée ou uniforme</b>	C'est le phénomène de corrosion le plus simple. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Elle se manifeste avec la même vitesse en tout point du métal [17]
<b>Corrosion localisée</b>	Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou la température). [19]
<b>Corrosion intergranulaire</b>	Elle se manifeste aux joints intergranulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [18]
<b>Corrosion cavernueuse</b>	Le processus de la corrosion cavernueuse est proche de celui par piqure. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie [18]
<b>Corrosion galvanique</b>	C'est des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodiques et cathodiques sont distinctes. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu. [19]
<b>Corrosion par piqures</b>	Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste intacte. [20]
<b>Corrosion sous contrainte</b>	Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un corrosif [20]

### **3. Identification de la nature de corrosion dans le bac**

Le bac de stockage subit une corrosion prémature lie à la nature de produit stocker et à la nature des matériaux de construction. On propose qu'il y ait deux formes de corrosion qui se produise et il faut détermine la forme qui a plus d'influence.

Pour le premier type il s'agit de la corrosion généralisée causer par l'attaque permanent de l'acide sulfurique sur le matériau du bac qui se présente sous forme de micro piqûres, et se traduit par une diminution d'épaisseur uniforme et régulière de toute la surface du métal cette corrosion est liée aux paramètres de stockage et aux caractéristiques du matériau.

Sur la paroi de bac il y a une plaque d'un autre matériau (acier inoxydable 316L) qui est différent de matériau de construction (acier noir), on peut tenir compte la différence de potentielle entre les deux métaux pour conclure qu'il s'agit d'un autre type de corrosion c'est la corrosion galvanique. Il va se produire un phénomène de pile dans lequel une des métaux(l'acier) se consomme au bénéfice de l'autre (l'inox) qui reste intacte.

L'acier joue le rôle de l'anode ce pendant l'inox est le cathode, l'électrolyte est constitué par l'acide sulfurique, plus ou moins conductrice et plus ou moins oxygénée, le pH et la teneur en oxygène sont deux paramètres importants de l'électrolyte.

## **III. Les raisons pour lesquelles le phénomène est étudié**

### **1. Importance économique de la corrosion**

La corrosion touche la plupart des domaines de l'économie. Dans un pays comme la Suisse, le cout de la corrosion est évalué à environ 4% du produit national brut, ce pourcentage prend en compte

- Les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion...
- Les pertes indirectes : réparations, pertes de production...
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique.
- Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuse, inspection, et entretiens.

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des couts de la corrosion.

Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si on doit arrêter une centrale nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un

échangeur de chaleur corrodé, de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de grain dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du tuyau. La diversité des couts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et, indirectement, de l'énergie. [16]

## Méthode de résolution des problèmes (MOTP)

C'est l'ensemble des techniques structurées pour éliminer définitivement les problèmes en supprimant les causes racines (pas les symptômes) par application en groupes de travail

### I. Identification du phénomène

Pour identifier le phénomène de corrosion du bac de stockage d'acide sulfurique

#### 1. Méthode des 5 G :

Tableau 8 : Identification du phénomène par la méthode 5G

<b>Gemba</b>	Le lieu réel	Se rendre sur place : les réservoirs de stockage
<b>Gembutsu</b>	La pièce réelle	Examiner l'objet : le bac de stockage d'acide sulfurique
<b>Genjitsu</b>	Les faits réels	Vérifier les chiffres : apparition des trous trois fois sur le bac pendant 10 ans d'exploitation
<b>Genri</b>	La théorie	Se référer à la théorie : fuite d'air qui accélère la corrosion du bac
<b>Gensoku</b>	Le Standard	Suivre les standards

#### 2. Méthode de QQQPC :

- **Quoi** : corrosion du bac de stockage d'acide sulfurique
- **Quand** : pendant la période d'exploitation
- **Où** : la connexion avec la conduite d'aspiration de la pompe et surtout la zone au-dessous de la plaque qui reçoit le circuit de retour
- **Qui** : l'agent de surveillance des bacs de stockage
- **Par quel** : l'acide sulfurique avec un autre facteur qui favorise cette corrosion
- **Comment** : à l'aide d'une ou plusieurs réactions chimiques entre l'acide sulfurique et le fer contenant dans l'acier noir

## II. Comprendre le fonctionnement normal du système

L'acide sulfurique est un élément très important dans le processus de fabrication des engrais grâce à sa très forte acidité il est utilisé au niveau de système de lavage pour la récupération des pertes d'ammoniac et parfois il est utilisé dans la production d'un type des engrais qui est riche en élément de soufre. Son caractère très corrosif et son acidité très forte nécessite son stockage dans une réservoir ferme qui empêche sa dilution à cause de l'humidité présente dans l'atmosphère qui augmente son pouvoir corrosive.

Le choix de matériau de stockage est très important. Vu les propriétés de notre acide ce dernier a été stocké dans un bac d'acier noir et d'épaisseur de 8mm qui doit résister à long terme jusqu'à 25 ans d'exploitation selon les données du constructeur.

Après 5 ans d'utilisation des fuites d'acide sont observées sur notre bac sous forme de ligne très fine qui s'écoule vers le bas sans aucune dégradation externe du bac. Donc il s'agit d'une corrosion interne prématurée.

A l'aide d'un robot très technologique qui a la forme d'un scorpion des mesures d'épaisseur sont faites pour la cote dégradée du bas vers le haut. Cette mesure a été faite aussi lors de l'installation du bac pour la première fois.

Sur ce graphique nous avons représenté l'ensemble des épaisseurs mesurées après le phénomène de corrosion pour la série A et avant le phénomène pour la série B.

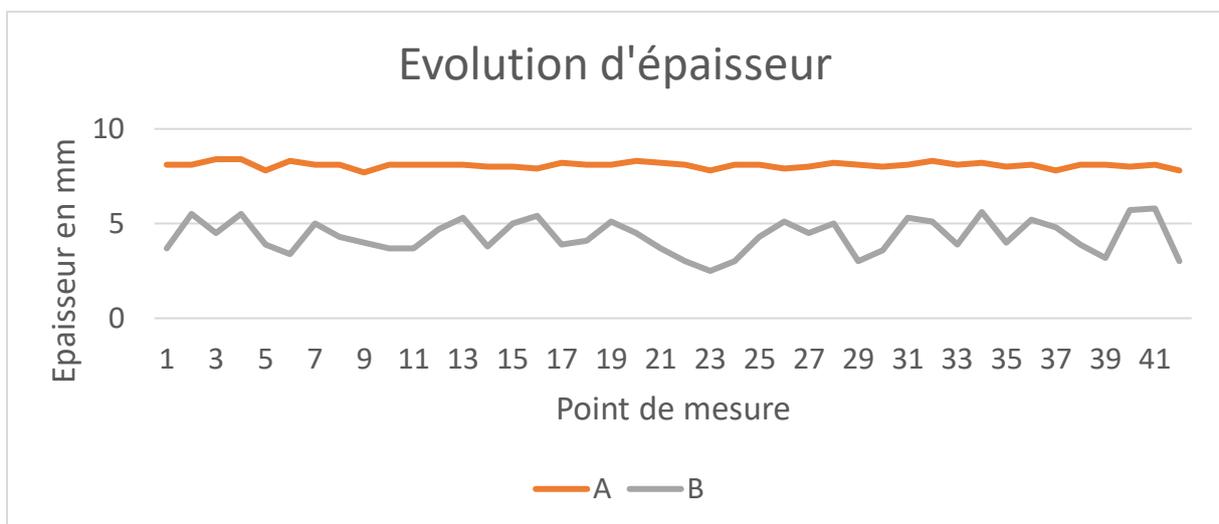


Figure 14 : Schéma d'évolution d'épaisseur du bac après et avant le phénomène de corrosion

Pour la série A les épaisseurs sont fixe à 8mm par contre pour l'autre série les épaisseurs sont variables. On constate donc qu'une différence remarquable entre les deux séries et surtout sur la zone entre le vingtième et le vingt cinquième point cette zone est localise au-dessous de la plaque de protection ou nous avons observé les fuites d'acide.

### III. Fixer les objectifs

Un objectif doit être **SMART** c'est-à-dire : **S**pécifique / **M**esurable / **A**tteignable / **R**éalisable / dans un **T**emps. Les objectifs fixés pour notre problème :

- identifier la nature de la corrosion mise en jeu et déterminer leur causes essentielles
- Elaborer un plan d'action préventif pour empêcher la corrosion du bac de stockage d'acide sulfurique

### IV. Analyse des causes racines

#### 1. Diagramme d'Ishikawa

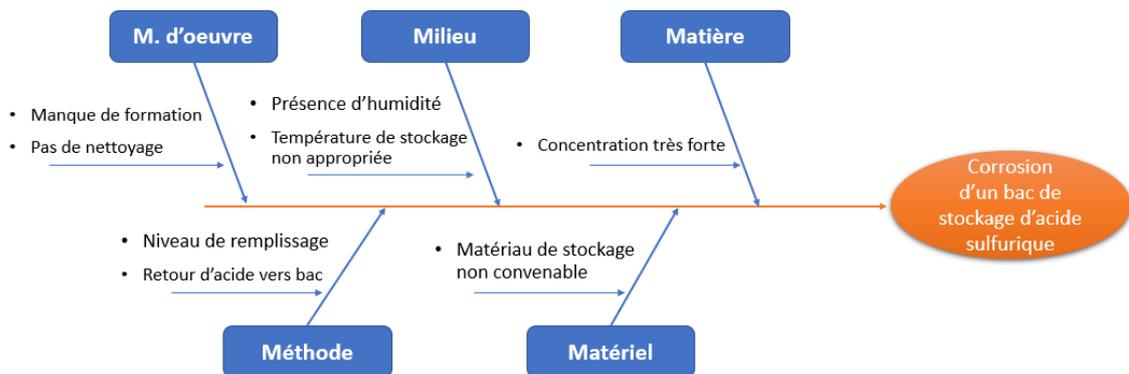


Figure 15 : Diagramme d'Ishikawa de la corrosion du bac de stockage d'acide sulfurique

## 2. Méthode de 5 pourquoi

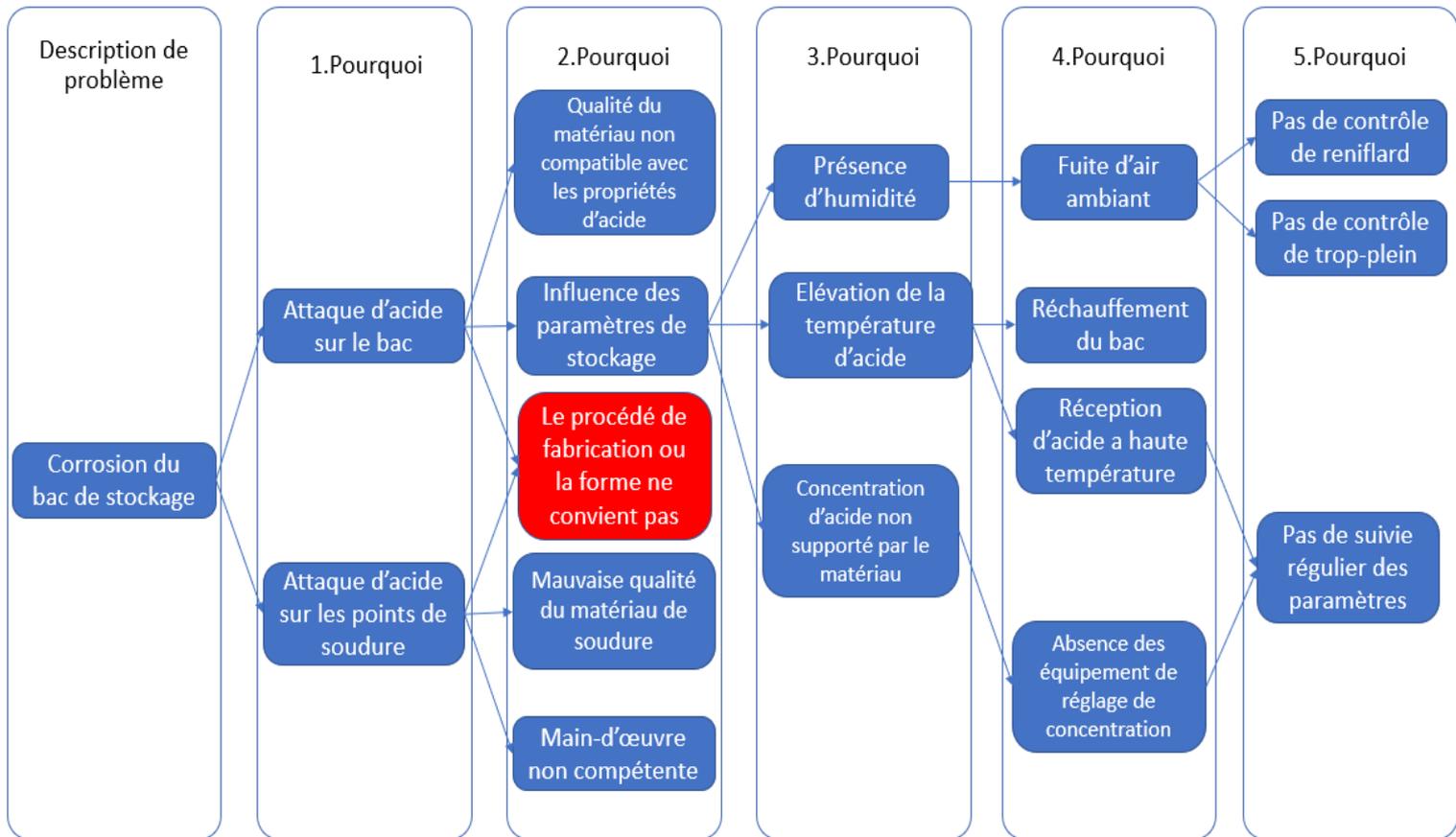


Figure 16 : les causes racines de la corrosion du bac de stockage d'acide sulfurique

## V. Méthode de vérification :

La recherche des causes principales de la corrosion du bac nécessite la comparaison de l'état et les conditions initiales de stockage.

Tableau 9 : les conditions initiales de stockage

Matériau de stockage	de	Concentration d'acide	Température de stockage	L'épaisseur du bac	Présence de l'humidité
Acier noir		98.3-98.7%	24.5-25.5°C	7-8 mm	Inconnue

## 1. Qualité du matériau non compatible avec les propriétés d'acide

Pour le traitement de la qualité du matériau contre la corrosion avec l'acide sulfurique on doit se baser sur les résultats d'une étude faites par l'organisation NACE International.

C'est une organisation professionnelle sans but lucratif du secteur du contrôle de la corrosion, dont la mission est de donner à la société les moyens de protéger les personnes, les actifs et l'environnement des effets néfastes de la corrosion.

Sur le graphe suivant on a des métaux et alliages avec un taux de corrosion <20 mils/année

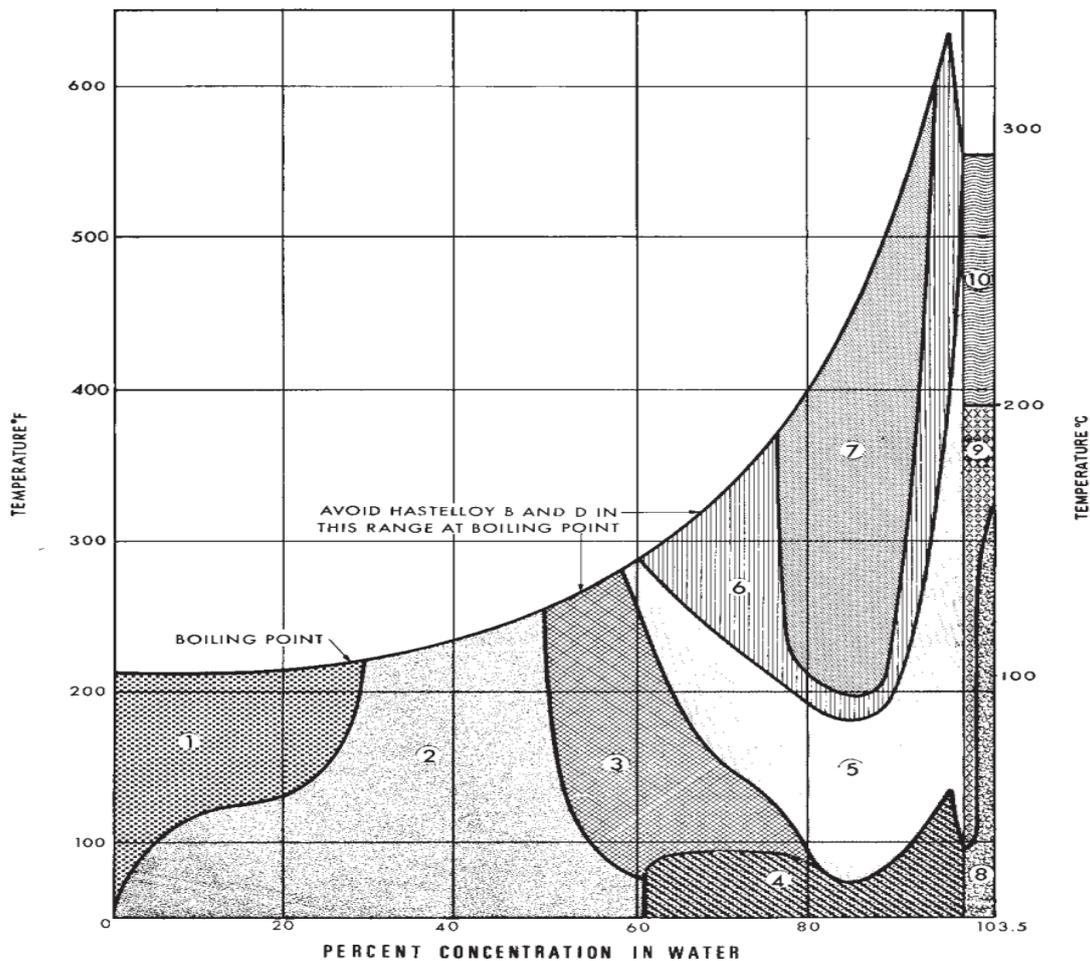


Figure 17 : Les matériaux de stockage d'acide sulfurique selon sa température et sa concentration [8]

dans l'acide sulfurique en fonction de la température et de la concentration

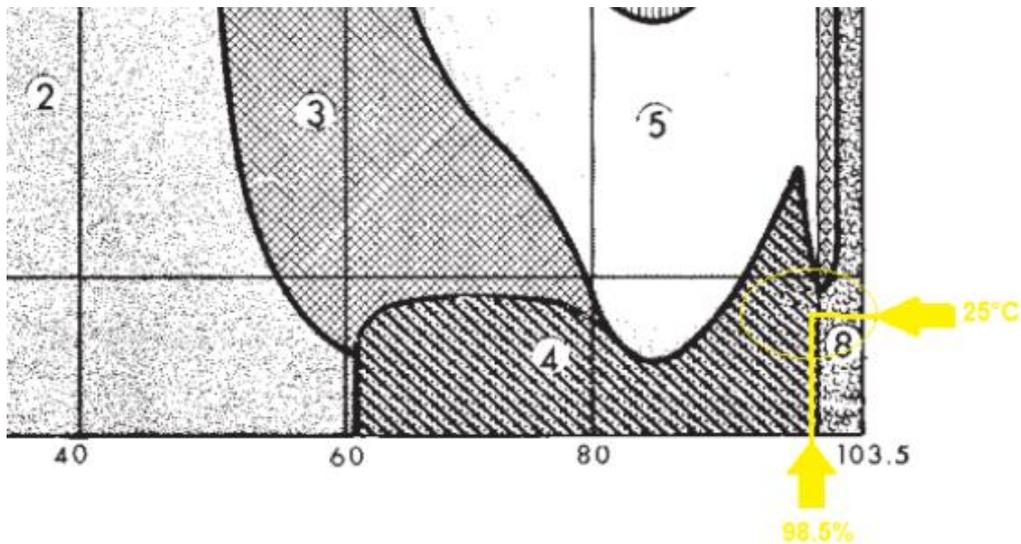
Selon les matériaux indiqués dans chaque zone ombrée le taux de corrosion est inférieur à 20 mils/année Avec 1mil = 0.0254 mm

**Tableau 10: listes des matériaux représentent chaque zone**

Codes du graphique sur l'acide sulfurique							
<b>Zone 1</b>	<b>Zone 2</b>	<b>Zone 3</b>	<b>Zone 4</b>	<b>Zone 5</b>	<b>Zone 6</b>	<b>Zone 7</b>	<b>Zone 8</b>
20Cr 30Ni	20Cr 30Ni <sup>3</sup>	20Cr 30Ni <sup>3</sup>	20Cr 30Ni	20Cr 30Ni <sup>3</sup>	62Ni 28Mo <sup>1*</sup>	Or	20Cr 30Ni
66Ni 32Cu	62Ni 28Cu <sup>1</sup>	66Ni 32Cu <sup>1</sup>	62Ni 28Mo	62Ni 28Mo	Or	Platine	18Cr 8Ni
62Ni 28Mo	62Ni 28Mo	62Ni 28 Mo	Type 316 <sup>7</sup>	Or	Platine	Fer silicié	54Ni 15Cr
Type 316 <sup>2</sup>	Type 316 <sup>5</sup>	Or	Or	Plomb <sup>9</sup>	Fer silicié	Tantale	16Mo
Bronze al 10 % <sup>1</sup>	Bronze al 10 % <sup>1</sup>	Plomb	Plomb <sup>6</sup>	Platine	Tantale		Or
Cuivre <sup>1</sup>	Cuivre <sup>1</sup>	Molybdène	Fonte au nickel	Fer silicié			Platine
Or	Or	Platine	Fonte au nickel	Tantale			Acier
Plomb	Plomb	Fonte siliciée	Platine				
Molybdène	Molybdène	Tantale	Fer silicié				
Fonte au nickel	Fonte au nickel <sup>4</sup>	Zirconium	Acier				
Platine	Platine		Tantale			<b>Zone 9</b>	<b>Zone 10</b>
Argent	Fonte siliciée		Zirconium <sup>8</sup>			20Cr 30Ni	Or
Tantale	Argent					18Cr 8Ni	Platine
Zirconium	Tantale					Or	
	Zirconium					Platine	

On doit donc applique les conditions initiales de stockage qui caractérise notre acide pour déterminer la zone qui représente la liste les métaux et les alliages qui ont des pertes acceptables en cas de leur utilisation comme matériau de stockage.

Notre acide sulfurique doit être stocker dans une température de 25°C et son pourcentage est de l'ordre de 98.5%.



**Figure 18 : Projection des conditions de stockage sur le graphe des matériaux [8]**

Ces conditions correspondent à la zone 4 dont on a la liste suivante :

20Cr 30Ni, 62Ni 28Mo, Type 316, Or, Plomb<sup>6</sup>, Fonte au nickel, Platine, Fer silicié, Acier, Tantale, Zirconium.

Donc on peut stocker l'acide sulfurique dans un bac d'acier au carbone avec les conditions voulues sans problème avec des pertes acceptable environ (0.5 mm/ans)

## 2. Influence des paramètres de stockage sur la corrosion du bac

Après la vérification de la compatibilité de la nature du matériau avec les paramètres de stockage. Dans cette partie on doit chercher le paramètre qui a une influence sur la corrosion par fixation de deux paramètres dans chaque étape.

### a. Elévation de la température d'acide

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau

On doit travailler dans cette partie avec des courbes réalisées par Crane Resistoflex

C'est un conglomérat industriel d'origine américaine présent notamment dans l'aéronautique, l'électronique, les matériaux composites, la gestion des fluides et les distributeurs automatiques, avec environ 11 000 salariés. Les courbes sont préparées pour mesurer la résistance de l'acier noir à la corrosion avec l'acide sulfurique.

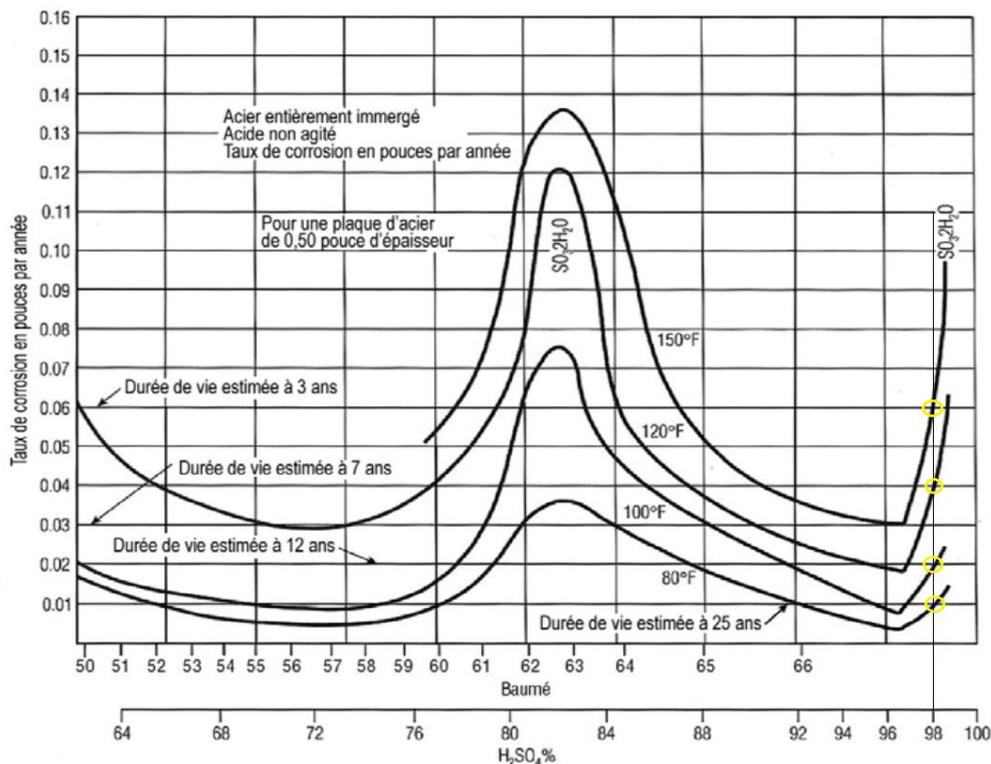


Figure 19 : Taux de corrosion d'acier noir dans l'acide sulfurique à différentes températures [8]

Les courbes sont une représentation graphique de la variation de taux de corrosion par année en fonction du pourcentage en acide sulfurique à plusieurs températures.

Dans un premier temps on doit fixer le pourcentage en acide sulfurique à 98% et on considère l'absence de l'humidité à l'intérieur du bac de stockage

Et on cherche la relation ente la température et le taux de corrosion

D'après la courbe pour 98% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour chaque température on a les résultats suivants :

**Tableau 11 : le taux de corrosion pour chaque température**

T(°F)	T(°C)	Taux de corrosion en pouce	Taux de corrosion en mm
80	26,66666667	0,01	0,254
100	37,77777778	0,02	0,508
120	48,88888889	0,04	1,016
150	65,55555556	0,06	1,524

On peut constater d'après ces résultats un effet remarquable de la température sur le taux de corrosion.

Plus on a une augmentation de la température plus le taux de corrosion et grand.

Les mesures initiales des dimensions après le phénomène de corrosion montrent que l'épaisseur du bac de stockage et de 7.5 mm

Donc les durées de vie de matériau probables sont :

**Tableau 12 : La durée de vie d'acier noir à 7.5 mm d'épaisseur a plusieurs températures**

T(°C)	Taux de corrosion en mm	Durée de vie par années
26,66	0,254	29,52755906
37,77	0,508	14,76377953
48,88	1,016	7,381889764
65,55	1,524	4,921259843

Alors pour avoir une longue durée de vie pour le matériau de stockage, l'acide sulfurique doit être stocker à faible température.

On sait que la température mesure dans le bac est 25°C. donc à un pourcentage de 98% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et en absence d'humidité on peut conclure que le bac doit résister pendant 29 ans

## b. Concentration d'acide non supporté par le matériau

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

L'autre paramètre à traiter c'est la compatibilité de la concentration en acide sulfurique avec la résistance du matériau de stockage.

On doit chercher les zones de pourcentage en acide où le taux de corrosion est minimal en se basant sur les mêmes courbes réalisées par Crane Resistoflex.

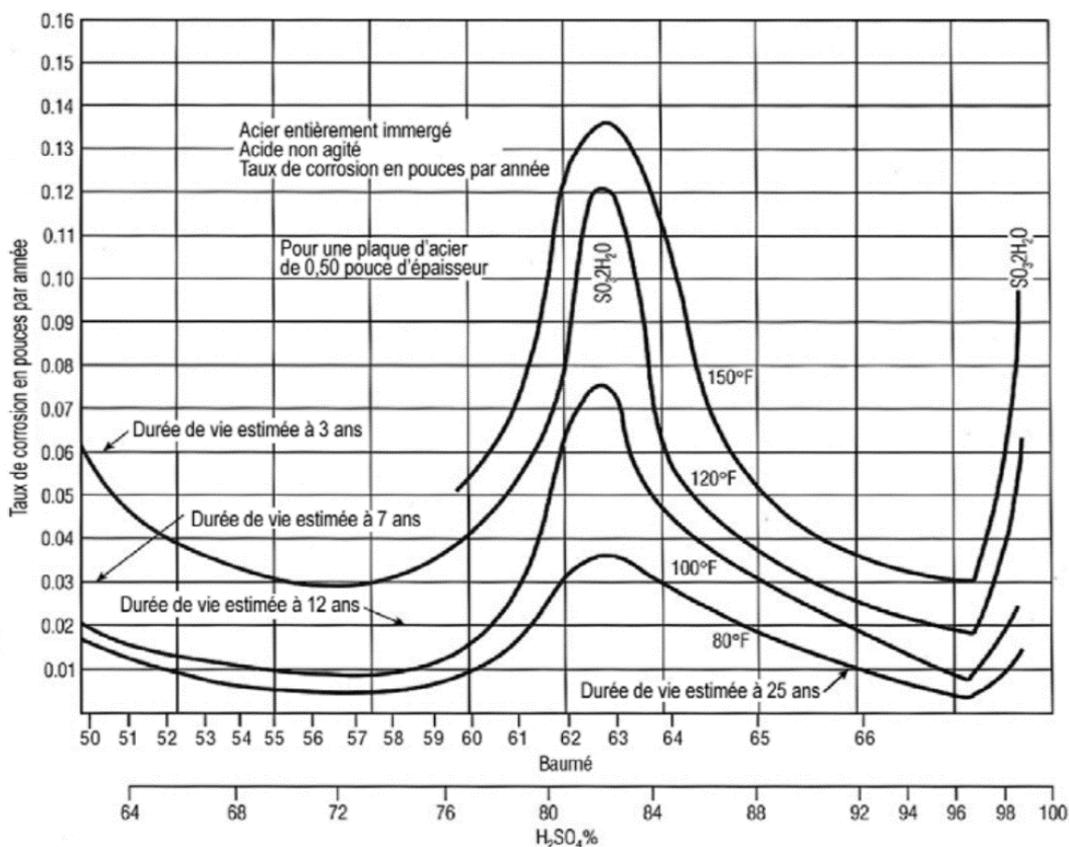
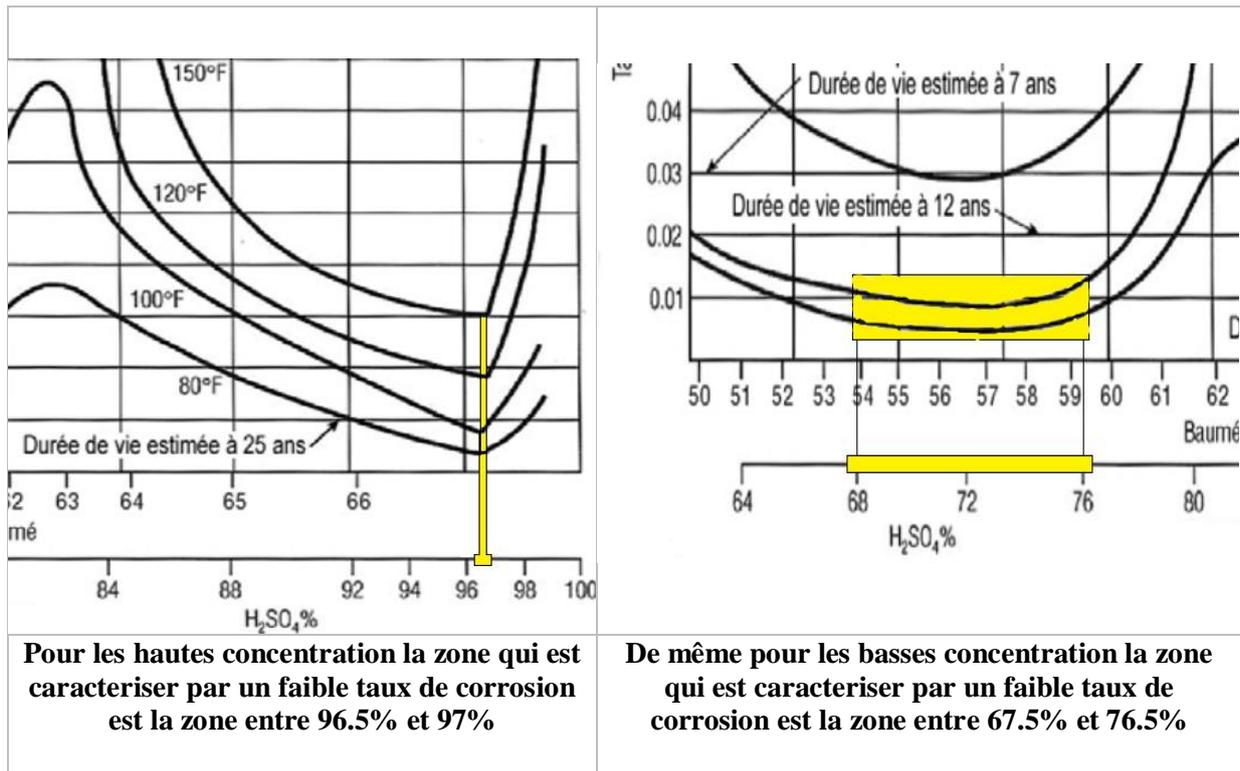


Figure 20 : Taux de corrosion d'acier noir dans l'acide sulfurique à différentes concentrations [8]

Pour effectuer ce travail on doit fixer les deux autres paramètres :

La température à 80°F = 26,66°C ou à 100°F = 37,77°C.

L'humidité soit très négligeable ou absente.



**Figure 21 : Les zones de concentration optimales de stockage [8]**

Donc dans le but d'augmenter la durée de vie de l'acier noir il est nécessaire de stocker l'acide sulfurique a une concentration entre 67.5% et 76.5% ou entre 96.5% et 97% selon le besoin de la ligne de production des engrais. D'autre part les conditions optimales de stockage est plus proche des conditions initiales ce qui veut dire que on peut considère la concentration d'acide n'a pas d'influence important sur la corrosion.

### **c. Présence d'humidité**

L'humidité est un facteur très important dans l'étude de la corrosion surtout dans des milieu coutière et industriel comme notre cas. L'acide sulfurique devient très corrosif a cause de sa dilution avec l'humidité contenant dans l'air qui peut entrer vers le bac à partir la conduite de trop plein ou celle de reniflard.

Le système de trop plein a le rôle d'éviter le remplissage total du bac, si on a un débordement d'acide à partir du trop-plein vers le caniveau cela signifie que l'opérateur ne fait pas son travail comme il faut, ce système et installer seulement pour des raisons de sécurité dont l'extrémité de conduite et émerge dans un pot qui doit être remplis toujours avec l'acide sulfurique afin d'éviter les fuites d'air.

Concernant le système de reniflard il est installé sur le toit du bac sur cette conduite on peut trouver seulement de l'air qui vient de l'extérieur et qui passe par le pot pour absorber l'humidité contenue dans l'air. L'objectif de cette opération est d'équilibrer la pression interne du bac avec la pression externe lorsque le niveau est tombé lors de la consommation d'acide avec la ligne de production. L'opération inverse est l'échappement des gaz dégagés à partir de l'acide

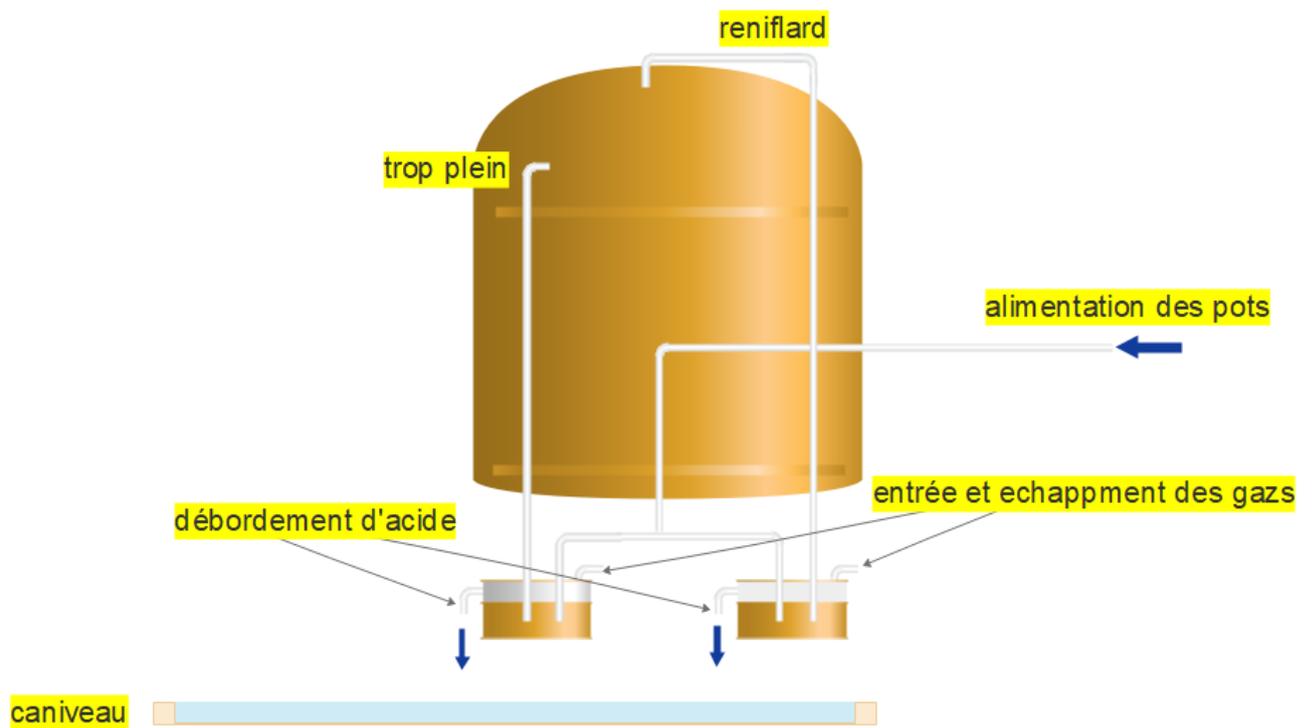


Figure 22 : schéma du côté gauche du bac de stockage d'acide sulfurique

Aussi il y a l'équilibrage de la pression lorsque le niveau augmente lors du remplissage du bac. De même pour le système de reniflard la conduite doit être émergée dans l'acide à l'intérieur du pot.

Pour éviter toute présence d'humidité à l'intérieur du bac il faut toujours contrôler le remplissage total des pots ainsi il est préférable de faire des mesures de concentration d'acide contenues à l'intérieur des pots et la comparer avec celle d'acide dans le bac pour vérifier le bon fonctionnement de notre système anti-humidité.

L'analyse des paramètres de stockage et leur compatibilité avec le matériau de construction nous permettent de conclure qu'on peut négliger l'influence de la corrosion généralisée.

Il faut donc se focaliser sur la corrosion galvanique pour la résolution de notre problématique.

### 3. Défaut dans la forme du bac

#### a. Identification de source de problème

L'intérêt de cette partie est de montrer que notre problème est lié à la corrosion galvanique vu à la différence entre les métaux de construction en termes de potentiel standard.

La corrosion galvanique c'est l'association de deux métaux différents dans un milieu électrolytique provoque une corrosion galvanique. Le contact entre deux métaux produit un courant électrique ; cette production de courant est due à l'attaque (dissolution) d'un métal par l'autre. Le métal dont le potentiel électrique est le plus faible est attaqué (anode). L'autre résiste à la corrosion galvanique. L'attaque est d'autant plus rapide que la différence de potentiel est grande. [14]

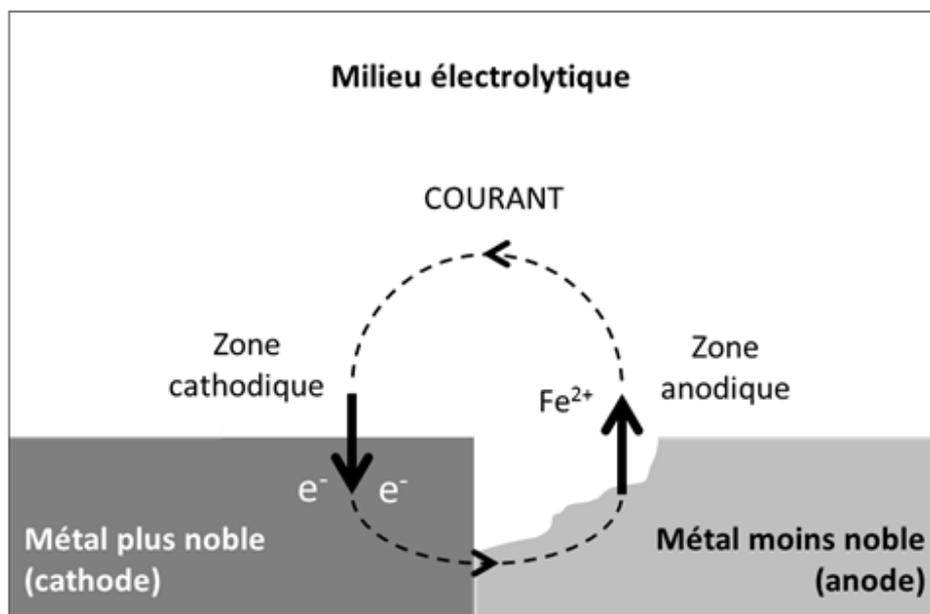


Figure 23 : Schéma du phénomène de corrosion galvanique [9]

Pour que la corrosion galvanique apparaisse trois conditions sont nécessaires :

- Des métaux de potentiels électrochimique différents au sein d'un système donne
- Une connexion conductrice entre les deux métaux
- Un film électriquement conducteur (électrolyte) connectant les deux métaux

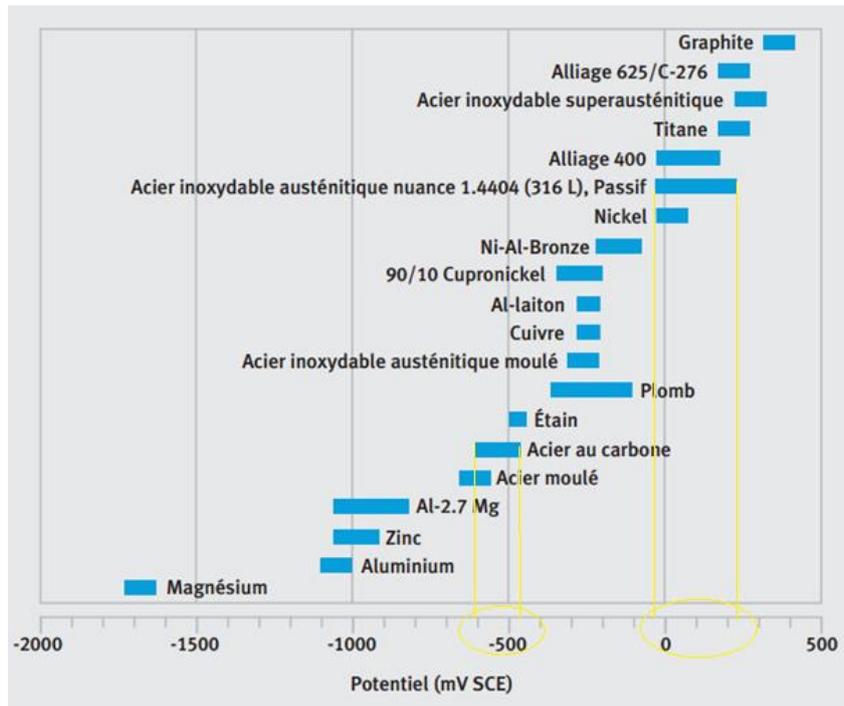


Figure 24 : Intervalles des potentiels des matériaux industriels [10]

Dans notre cas on peut constater la présence de ces trois conditions :

On a un contact entre deux matériaux qui ont des intervalles potentiels différents, on parle de l'acier au carbone qui forme la totalité du bac, il a un intervalle de potentiel entre -600 et -500 l'autre matériau est l'acier inoxydable (316L) avec un intervalle de potentiel entre -20 et 220

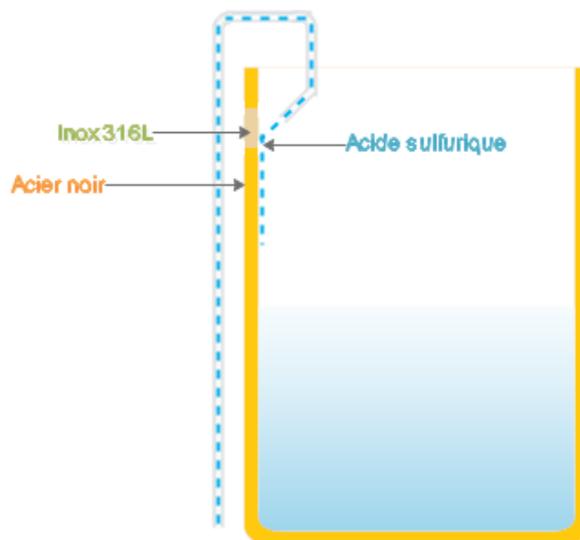


Figure 25 : schéma de circulation interne d'acide sulfurique

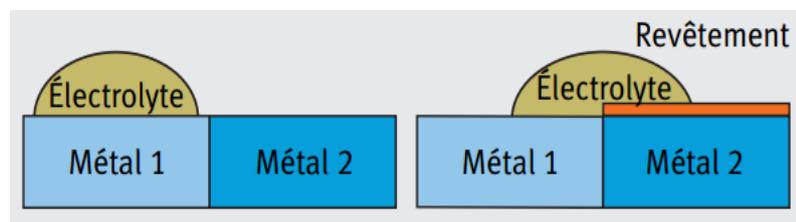
Il est utilisé dans la construction d'une plaque qui a le rôle de protéger le bac contre l'acide qui vient avec une grande vitesse de circuit de retour.

Le film électriquement conducteur se manifeste dans le jus d'acide sulfurique qui tombe sur la plaque d'inox et qui s'écoule sur la partie inférieure formée par l'acier noir

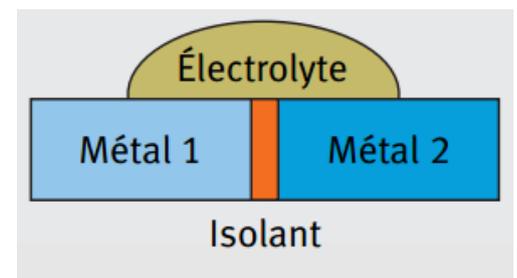
### b. Résolution de problème

Pour limiter l'apparition de la corrosion galvanique on doit faire une des trois actions suivantes :

Limiter le contact d'un des deux métaux avec l'électrolyte par projection d'acide sur le premier métal seulement. Ou par projection d'électrolyte sur les deux métaux avec isolation du deuxième par un revêtement.



Le contact électrique entre les deux métaux est rompu par un isolant électrique (plastique, céramique, téflon, tube en PE,...). C'est le rôle du manchon galvanique qui empêche la circulation d'un courant électrique entre les deux métaux



Utiliser deux métaux de potentiels proches ou égaux sinon on doit utiliser le même matériau dans la totalité du bac pour éviter cet écart de potentiel. [15]

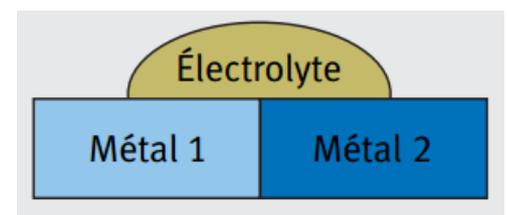


Figure 26 : schémas de la limitation de la corrosion galvanique [15]

Généralement la première action n'est pas applicable dans notre problème, d'abord il est impossible d'éviter le contact direct d'électrolyte avec les deux métaux au même temps, après sa projection sur la plaque d'inox l'acide s'écoule vers le bas à cause de la gravité en traversant toujours l'acier.

D'autre part le revêtement interne du bac n'est pas compatible avec la nature d'acide à stocker, on aura toujours une dégradation de cette couche de revêtement à cause de la forte acidité de l'acide sulfurique.

Dans la deuxième action il y a plusieurs matériaux et surtout des polymères qu'on peut l'utiliser comme isolant entre les deux métaux, mais le risque de retomber dans le problème de la corrosion au niveau des points de soudure et toujours présent.

Alors il est préférable de réaliser la troisième action pour lutter contre la corrosion pour cela on doit travailler avec le même matériau de stockage.

### c. Choix du matériau

Afin de travailler avec le même matériau on doit choisir entre l'acier inoxydable et l'acier noir. Le tableau suivant est un extrait d'une table de corrosion des aciers inoxydable dans une liste des composés chimiques selon leurs concentrations et leurs températures.

On doit s'intéresser sur l'acide sulfurique est surtout sur les conditions de stockage déjà donnée initialement (T= 25°C et 98.5% en acide).

**Tableau 13: Table de corrosion des aciers inoxydables**

A: recommandé, perte < 0,1g /m <sup>2</sup> .h B: acceptable, perte < 1g /m <sup>2</sup> .h C: à éviter ou incompatible (voir commentaire important en fin)			304L	316ti	UB6
	Concentration	Température			
Acide sulfurique	80%	20°	C	B	B
Acide sulfurique		60°	C	C	B
Acide sulfurique	90%	20°	C	A	B
Acide sulfurique		60°	C	B	B
Acide sulfurique	>98%	20°	A	A	B
Acide sulfurique		60°	C	A	B
Acide sulfurique		100°	C	C	B

On peut constater la compatibilité des trois types d'acier inoxydable avec ces conditions donc il nous reste la détermination des prix de ces matériaux et les comparer avec celui de l'acier noir pour déterminer le choix le moins chère.

**Tableau 14 : Les prix des matériaux de stockage**

Type d'acier	Acier inoxydable			Acier non allié
Nom d'acier	304L	316ti	UB6	Acier noir
Prix (€/kg)	1,09- 2,69	2,249	2,00 - 5,00	0,629
Coût approximative Pour bac de (9600 Kg)	104 640-258 40DH	215 904 DH	192 000-480 000DH	60 384 DH

D'après le tableau il est clair que la construction d'un bac avec l'acier noir est moins coûteuse que sa construction avec l'un des types d'acier inoxydable. Mais ces derniers présentent des propriétés très importantes et une grande résistance à la corrosion grâce à l'ajout de plusieurs éléments à sa composition qui donne lui des performances majeures selon les bénéfices de chaque élément. Par contre l'appauvrissement de l'acier noir à ces éléments est remarquable comme présenter dans le tableau suivant :

**Tableau 15: La composition des matériaux de stockage**

	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P	Autre
UB6	0.0013	20.77	25.09	4.39	1.84	1.45	0.007	0.0029	2.36
304L	0.03	20.0	12.0	-	2.0	0.75	0.030	0.045	0.10
316Ti	0.1	16-18	10.5-13	2-2.5	2	-	-	-	0.6
Acier noir	0,25	-	-	-	0.3-0.6	-	0.05	0.05	-

### **Rôle de chaque élément**

**Le carbone :** a une importance primordiale car c'est lui qui, associé au fer, confère à l'alliage le nom d'acier. Son influence sur les propriétés mécaniques de l'acier est prépondérante. Par exemple, en ce qui concerne l'amélioration de la propriété de dureté, l'addition de carbone est trente fois plus efficace que l'addition de manganèse.

**Le chrome :** c'est l'élément d'addition qui confère à l'acier la propriété de résistance mécanique à chaud et à l'oxydation (aciers réfractaires). Il joue aussi un rôle déterminant dans la résistance à la corrosion lorsqu'il est présent à une teneur de plus de 12 à 13 % (selon la teneur en carbone). Additionné de 0,5 % à 9 % il augmente la trempabilité et la conservation des propriétés mécaniques aux températures supérieures à l'ambiante (famille des aciers alliés au chrome). Il a un rôle alphasène.

**Le nickel :** rend austénitiques (rôle gammagène) les aciers à forte teneur en chrome. Sert à produire des aciers de trempabilité modérée ou élevée (selon les autres éléments présents), à basse température d'austénitisation et à ténacité élevée après traitement de revenu. C'est l'élément d'alliage par excellence pour l'élaboration des aciers ductiles à basses températures (acier à 9 % Ni pour la construction des réservoirs cryogéniques, acier à 36 % Ni dit « Invar » pour la construction des cuves de méthaniers et des instruments de mesure de précision).

**Le manganèse :** forme des sulfures qui améliorent l'usinabilité. Augmente modérément la trempabilité.

**Le molybdène** : augmente la température de surchauffe, la résistance à haute température et la résistance au fluage. Augmente la trempabilité.

**Le silicium** : favorise l'orientation cristalline requise pour la fabrication d'un acier magnétique, augmente la résistivité électrique. Améliore la résistance à l'oxydation de certains aciers réfractaires. Utilisé comme élément désoxydant.

**Le phosphore** : augmente fortement la trempabilité. Augmente la résistance à la corrosion. Peut contribuer à la fragilité de revenu. [6]

Comme nous avons déjà vu précédemment au niveau de système de recyclage l'acide doit revenir verticalement du haut vers le bas dans le bac de stockage.

Afin d'éviter l'attaque de la base du bac à cause de la grande vitesse d'acide, la conduite d'entrée est inclinée vers une plaque d'acier inoxydable qui est soudée sur la paroi de bac.

Donc cette plaque joue un rôle très important dans la confrontation de l'acide qui revient vers le bac, par contre la résistance de l'acier noir contre la vitesse d'acide est insuffisante.

Le travail avec l'acier noir comme matériau de construction demande une diminution de la vitesse d'acide dans le circuit de retour.

#### d. Calcule de vitesse de circuit de retour



Figure 27 : schéma de circulation externe d'acide sulfurique

On  $Q_{\text{Alimentation}} = Q_{\text{Retour}} + Q_{\text{Transfert}}$  et  $Q = V.S$

Donc  $V_{\text{Retour}} = (Q_{\text{Alimentation}} - Q_{\text{Transfert}}) / S$

On sait que  $P = 2.\pi.R$  et  $S = \pi.R^2$

Donc  $S = \pi.(P/2\pi)^2$   $S = P^2/4\pi$

En déduit que  $V_{\text{Retour}} = (Q_{\text{Alimentation}} - Q_{\text{Transfert}}) / (P^2/4\pi)$

## Résultat

La diminution de la vitesse de circuit de retour nécessite soit la diminution de la différence entre le début d'alimentation et le début de transfert soit l'augmentation de périmètre de conduite de retour.

Donc on propose comme solution si on veut travailler avec l'acier noir comme matériau de construction un circuit de retour composé de conduite de forme spirale à diamètre croissant de haut vers le bas afin de réduire la vitesse d'écoulement et la queue de cette conduite sera émergée dans l'acide ou bien l'extrémité de cette conduite est inclinée vers un agitateur qui doit baisser la vitesse de circuit de retour à la sortie de ce spiral.

Aussi la diminution de débit d'alimentation ou l'augmentation de débit de transfert peut nous aider à résoudre ce problème.

D'autre part le travail avec l'un des types d'acier inoxydable comme matériau de construction ne demande aucune modification dans le circuit de retour sauf si on veut augmenter l'épaisseur de la partie de projection dans le but d'améliorer sa protection.

# Plan d'action

Equipement	Problème
Bac de stockage d'acide sulfurique R03	Corrosion interne prématuré
Causes Probables	Actions
	Séparation des deux métaux avec un isolant Recouvrement d'un des matériaux par revêtement isolant Projection d'acide sur un seul matériau Utilisation de même matériau pour la construction du bac
Structure de système de retour non adéquate avec la nature de matériau	Augmentation de périmètre de conduite de retour Réduction de la différence entre le début d'alimentation et le début de transfert Mesure et comparaison de la concentration d'acide à l'entrée et à la sortie du bac
	Présence de fuite d'air dans le bac Remplissage maximal du bac
Echappement d'air humide a partir renfiard ou trop-plein	Assurer l'émergence des conduites dans l'acide dans les pots Confirmation de remplissage des pots
	Installation d'un filtre d'entre d'air Installation de thermomètre à l'intérieur du bac
Augmentation de la température d'acide sulfurique	Refroidissement du bac pendent l'été Instabilisation de niveau d'acide
Qualité de matériau non conforme avec propriétés d'acide	Changement de matériau de construction

## *Conclusion*

l'analyse du phénomène de corrosion du bac de stockage nous permet de conclure qu'on peut stocker l'acide sulfurique dans le bac d'acier noir aux conditions de stockage considérées sans aucun problème avec une vérification d'absence d'humidité dans le bac par mesure et comparaison des concentrations d'acide à l'entrée et à la sortie.

La problématique est liée à la méthode de construction du bac. La limitation de ce phénomène demande un ensemble d'action corrective au niveau de matériau de construction et de la plaque de protection contre l'acide recycle très dense à travers l'utilisation d'acier inoxydable pour la construction de la totalité du bac ou par modification de circuit de retour vers le bac si on veut garder l'acier noir comme matériau de fabrication cette modification concerne l'utilisation d'une conduite spirale à diamètre croissant vers le bas avec une extrémité immergée dans l'acide et la plaque de protection sera disparaître dans ce cas.

Le travail avec l'acide sulfurique présente des risques réticents sur les équipements de stockage quel que soit le matériau de construction il est préférable de faire une étude pour la consommation directe d'acide sulfurique à partir l'unité de sa production.

# Références

## Bibliographie

- [1] S. Barrazouq Rapport du stage de PFE « Création d'une base de données de suivi des travaux pour la gestion des interventions ». (2009)12-13-25-27
- [2] I. Morjani Rapport du stage de PFE « Etude, analyse et établissement d'un plan maintenance ». (2013)5-6
- [3] A. Ramouki Rapport du stage du premier poste apprenant « Réduction des arrêts process sur les équipements de séchage et assainissement. ». (2017)6-7-8
- [4] A. Elmadani Rapport de stage d'observation. (2013)27-28
- [5] P.I.D du bac de stockage « 10.a.3 MQ-US-316 03 ». (2009)-9
- [13] M.S. El Mourabit Mémoire de Projet de fin d'études « Etude critique des arrêts chauds et arrêts froids des unités de production de l'acide sulfurique. ».
- [16] K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti, « Electrochemical corrosion nomenclature ». Pure. Appl. Chem.61 (1989)19-22.
- [17] A. Ciamant, Document sur la corrosion, Mars (2003).
- [18] H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion, A.S.M., Metals Park, Ohio, 13 (1990) 234-238.
- [19] J.J. Lamoureux, « Précis de corrosion », édition Beau chemin, canada (1994).
- [20] M.J. Pryor, D.J. Astley, R.A. Jaman, G.T. Burnstein, Corrosion, 3rd ed, Oxford, 1 (1995) 212-243.
- [21] H.E. Waldrip, « Corrosion » 4 (1948) 61.

## Webographie

- [6] [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com).
- [7] [https://www.frepp.ch/images/pdf/fichestechniquepeinture/2014antirouille\\_a\\_eau\\_corrosion](https://www.frepp.ch/images/pdf/fichestechniquepeinture/2014antirouille_a_eau_corrosion).
- [8] [http://myh2so4.norfalco.com/french/documents/Technical\\_Brochure\\_fr.pdf](http://myh2so4.norfalco.com/french/documents/Technical_Brochure_fr.pdf).
- [9] <http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer>.
- [10] <https://www.far.bo.it/fr/corrosion-galvanique.html>.
- [11] [https://www.lavergne-sa.com/images/documentation/resistance\\_des\\_inox.pdf](https://www.lavergne-sa.com/images/documentation/resistance_des_inox.pdf).
- [12] <https://french.alibaba.com/product-detail>.
- [14] <http://www.apper-solaire.org/Pages/Fiches/Ballons/Preconisations/galvanique/index.pdf>
- [15] [http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-imagefiles/PDF/Euro\\_Inox/Contact\\_with\\_Other\\_FR.pdf](http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-imagefiles/PDF/Euro_Inox/Contact_with_Other_FR.pdf).

