#### 

#### 

#### 1ère partie :

#### 

#### I.DESCRIPTION GENERALE DE IMACID

#### Généralités:

Pour diversifier ses alliances stratégiques et en vue de sécuriser une partie de ces exportations, le groupe O. C. P. a constitué le 20 novembre 1997, en partenariat avec le groupe Indien Birla , la société INDO MAROC PHOSPHORE S.A : IMACID, O.C.P. (50%) et CHAMBEL fertilités & chemicals Ltd (50%).

Situé à Jorf Lasfar. Elle s’occupe principalement de la production et la commercialisation de l’acide phosphorique avec une capacité de 330 000 tonnes par an destiné à l’exportation comme suivent :

70% vers l’Inde

30% pour le marché international

Elle comprend :

* Une ligne de production d’acide sulfurique
* Un atelier de production de l’utilité
* Une ligne de production d’acide phosphorique

La production à IMACID a démarré en octobre 1999, son potentiel de production est de 0,33 millions de P2O5 par an nécessitant :

* 1,2 millions de tonnes de phosphate de Khouribga,
* 0 ,33 millions de tonnes de soufre.

Par ailleurs, le 21 mars 2005 à New Delhi, un accord a été signé pour l’introduction, dans le capital d’IMACID, d’un autre partenaire indien, TaTa Chemicals.

Aussi, IMACID bénéficie des avantages du site de Jorf Lasfar :

* La proximité du gisement minier de Khouribga ;
* La proximité du port avec un grand tirant d’eau ;
* L’alimentation en eau de mer et eau douce sur de faibles distances ;
* La dotation de site de grandes facilités industrielles ;
* La possibilité d’utilisation de l’infrastructure de Maroc Phosphore III – IV.

L’énergie électrique nécessaire est fournie par un groupe turboalternateur de 27 MW fonctionnant au moyen de la vapeur haute pression produite par la chaleur dégagée par la combustion du soufre.

IMACID a été conçue en utilisant le procédé et les technologies les plus innovants en matière d’environnement et d’informatisation tout en intégrant le savoir faire du groupe OCP en la matière :

* Procédé d’acide sulfurique MONSANTO à double absorption ;
* Procédé d’acide phosphorique PRAYON MARK IV avec unité de lavage des gaz ;
* Unité conduite par un système numérique de contrôle commande (SNCC).

### 2. Ateliers de IMACID :

### IMACID dispose de trois principaux ateliers de production :

### Atelier sulfurique

* Capacité nominale : 3600 tonnes monohydrate par jour ;
* Procédé : MONSANTO à double absorption.

### Atelier utilités

Une centrale thermoélectrique (CTE) avec :

* Un groupe turbo alternateur de 27 MW,
* Une liaison avec le réseau vapeur HP de Maroc Phosphore III-IV afin de fournir la vapeur pour les démarrages et augmenter la flexibilité du fonctionnement de l’ensemble du complexe Jorf Lasfar.

Un atelier de traitement des eaux (TED) composé de :

* Deux chaînes de désiliciage d’eau ;
* Une station de compression d’air ;
* Une station de reprise d’eau de mer (REM).

### Atelier phosphorique

* Capacité nominale :1180 tonnes de P2O5 par jour d’acide, qualité marchande 54% ;
* Procédé :PRAYON MARK IV ;
* Système de broyage :broyage humide ;
* Réaction :cuve de réaction de six compartiments en béton revêtu
* Digestion :trois digesteurs ;
* Filtration :filtre à cellules basculantes ;
* Concentration :trois échelons de 440 tonnes P2O5 par échelon, à échangeurs tubulaires en graphite.

## 3. Ressources Humaines :

A IMACID, ils travaillent 190 personnes :

* 15 ingénieurs ;
* 175 agents.

## 4. Autres moyens :

* Ateliers de maintenance ;
* Magasin général de pièces de rechanges.

## 5. Organigramme de IMACID :

**DIRECTION**

**Coordination Finance et Approvisionnement**

**Coordination**

**production**

**Coordination**

**Maintenance**

**Coordination Performance et Amélioration Technique**

**Inspection**

**Process**

**Pilotage SMGI**

**Produit**

**intermédiaire**

**Produit phosphorique**

**Comptabilité**

**Gestion financière**

**Ressources humaines**

**Approvisionnement**

**Mécanique**

**Instrumentation**

**Electrique**

**Génie civil**

**Magasin**

**Organigramme d’Indo Maroc Phosphore**

#### II.Description du procédé :

En pratique, l’acide phosphorique est obtenu selon deux procédés principaux : soit par voie sèche (réduction du phosphate naturel en présence de coque et de silice, ou four électrique), soit par voie humide (attaque du phosphate naturel par H2SO4), qui fait intervenir les opérations suivantes**:**

1. Broyage du minerai et dosage des matières premières ;
2. Attaque du phosphate ;
3. Séparation de l’acide produit ;
4. Concentration de l’acide.

#### Broyage du phosphate :

L’unité de broyage comprend principalement une trémie ou le phosphate venant du **hangar** ; est stocké puis il est extrait à l’aide d’un extracteur et passe par une bande doseuse pour être introduit dans le broyeur à boulets avec un débit de 170 à 180 T/h environ.

Le broyage se fait avec injection d’eau à l’entrée du broyeur (0,5 m3 d’eau/tonne phosphate).

Le rapport eau/phosphate est varié par l’opérateur de manière à obtenir à la sortie du broyeur une pulpe contenant 65% de solide, cette pulpe passe par un bac de dégazage menu de l’agitation (élimination des bulles d’air en suspension) puis elle est pompée vers le bac à pulpe.

### Remarque :

Le broyage a pour but l’augmentation de la surface d’attaque du minerai, la réaction chimique est d’autant plus facile que la surface offerte aux réactifs est plus grande.

Le broyage est donc une opération qui présente une importance particulière en effet :

* Un broyage insuffisant, conduit à une attaque très difficile, un temps de réaction très élevé, et un rendement plus bas.
* Un phosphate surbroyé conduit au contraire à un degré de décomposition plus élevé, et provoque une attaque très poussée, ce qui conduit à augmenter la température et à obtenir un semi-hydrate plus stable.

PHOSPHATE

**EAU**

Extracteur

M

M

M

Pulpe de phosphate

**Broyeur**

Trémie de phosphate

Dosomètre

Bac de dégazage

Bac à pulpe

**Section manutention et broyage du phosphate**

**2) Attaque du phosphate :**

L’attaque des minerais phosphatés peut se faire par différents acides à savoir l’acide chlorhydrique, l’acide nitrique ou l’acide sulfurique. Pourtant, la majorité des usines au monde (cas de l’OCP) utilise ce dernier. En effet, étant très exothermique, la combustion du soufre génère de l’énergie électrique et de la vapeur nécessaires fonctionnement de toute l’usine.

La section d’attaque comprend essentiellement :

* Une cuve d’attaque du phosphate par l’acide sulfurique ‘en béton’;
* Un système de refroidissement ‘**flash cooler :** le lieu de création de vide**’**;
* Trois cuves de digestion.

**a) Cuve d’attaque**

La cuve d’attaque consiste en une cuve à 6 compartiments, construite en béton armé monolithique. Chaque compartiment est équipé avec un agitateur à trois rangs de pales de modèle PRAYON pour :

1. abattre la formation éventuelle de mousses.
2. créer de bonnes conditions d’incorporation des réactifs introduits en surface.
3. assurer une bonne suspension des solides.
4. minimiser la formation des encrassements qui est d’ailleurs l’objectif de notre travail.

La pulpe de phosphate provenant du bac à pulpe est introduite dans le compartiment 1 de la cuve d’attaque où elle sera attaquée par l’acide sulfurique concentré. Celui-ci est, avant introduction dans la cuve, mélangé avec l’acide phosphorique recyclé venant de la filtration. Ce mélange a lieu dans les tubes de mélanges situés respectivement dans le compartiment 1 et 2 de la cuve d’attaque.

Les phosphates naturels sont formés principalement de fluor apatite de formule générale 3(Ca3(PO4)2) CaF2 et ont pour réaction principale d’attaque par acide sulfurique

**Ca10(PO4)6F2 + 10 H 2SO4 + 10n H2O 10CaSO4,nH2O +6H3PO4+ 2 HF +Q**

Lorsque le rapport **H3PO4/H2SO4** est élevé, cette réaction globale s’effectue en deux étapes :

* L’attaque du phosphate par H3PO4 pour former du phosphate mono calcique soluble :

**Ca3 (PO4) 2+ 4 H3PO4 3Ca(H2 PO4) 2**

La réaction entre le phosphate mono calcique et l’acide sulfurique pour former l’acide phosphorique et le gypse :

**Ca(H2(PO4)) 2 + H2 SO4 + 2 H2O (Caso4 ,2 H2 O) + 2H3PO4**

Pour les phosphates riches en CaCO3, il y a décomposition du carbonate avec formation de sulfate et d’anhydride carbonique :

**CaCO3 + H2SO4  + H2O CaSO4, 2H2O + CO2**

Parallèlement il y a destruction du complexe fluophosphocarbonate suivant la réaction globale:

**3(Ca3(PO4)2) .CaF2. CaCO3+ 11 H2SO4 + 21 H2O 11CaSO4, 2 H2 O + 6 H3PO4+2HF+ CO2+Q**

A cause de la présence des impuretés dans le phosphate des réactions secondaires d’une importance se réalisent, qu’on traitera en détail dans ce qui suit.

**b) Système de refroidissement**

Les réactions chimiques se produisant dans la cuve d’attaque ainsi que la dilution de l’acide sulfurique étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir la bouillie à une température de l’ordre de 72 à 74°C pour assurer une formation optimale de cristaux de sulfate de calcium di-hydraté. En effet si la température dépasse 110°C on a la syncristallisassions du monohydrogénophosphate CaHPO**4**, 2H2O avec le gypse provocant une perte de P**2**O**5**. Ce refroidissement est réalisé dans un évaporateur à bas niveau « LLFC : lowlevel flash coller ». Cet appareil est maintenu sous vide.

L’évaporation d’une certaine quantité d’eau hors de la bouillie provoque l’effet de refroidissement souhaité. Par ailleurs, à cause du grand débit de circulation, la différence de température entre l’entrée et la sortie du LLFC n’est que de 2 à 3°C.

**c) Cuves de digestion :**

A partir du compartiment 6 de la cuve d’attaque, la bouillie s’écoule vers la section digestion qui comprend trois cuves cylindriques verticales similaires (digesteurs) placées en série.

Les digesteurs sont équipés chacun d’un agitateur de modèle PRAYON à double rang de pales hélicoïdales, étudiées pour produire un grand débit de pompage avec une basse consommation énergétique et éviter la décantation des solides tout en assurant une agitation douce.

Ces digesteurs servent à augmenter les temps de séjour et à stocker la bouillie d’attaque. Par ailleurs, une injection d’acide sulfurique est prévue dans le premier digesteur afin de favoriser la dé-sursaturation de l’acide phosphorique et le grossissement des cristaux de gypse. La bouillie ainsi mûrie est pompée, à débit contrôlé, vers le filtre.

**d) Séparation par filtration**

La filtration est un ensemble de techniques, son objet est de séparer l’acide phosphorique produit du solide résiduaire, cette séparation est effectuée à l’aide d’un filtre sous vide avec lavage systématique à contre courant. Le gypse, après avoir subi les différents lavages, est évacué. Les modes d’évacuation les plus courants sont le transport hydraulique pour les usines proches de la mer.

La filtration se fait en trois étapes:

* La bouille d’attaque est alimentée vers l’auge de distribution du filtre horizontal à cellules basculantes. Une première partie du filtrat de production, permet le contrôle de la teneur en solide dans la bouille de réaction.
* Un premier lavage avec l’acide faible, Le filtrat de ce premier lavage va à l’aspiration de la pompe de l’acide recyclé qui sera envoyé vers l’attaque pour le contrôle des solides d’une part et la teneur en P2O5 de la bouille d’attaque d’autre part.
* Un lavage final (second lavage) est réalisé au moyen d’eau chaude. Le filtrat de ce dernier lavage est drainé et envoyé vers le premier lavage. Après séparation des eaux- mères, le gâteau de gypse lavé à contre courant est finalement déchargé et évacué vers la mère.

Cuve d’attaque multi compartiment

Phosphate

Evaporateur

à bas niveau

Condenseur et système de vide

Acide Sulfurique

Shunte

# 1

# 2

# 3

# 4

# 5

# 6

Cuve digestion

Cuve

digestion

Cuve

digestion

**Filtre**

Acide 29%

Présuccion

Acide 5%

Acide recyclé

Eau

Shunte

Schéma simplifié de l’attaque –filtration

**e)Concentration de l’acide**

L’acide phosphorique préparé par les procédés classiques titre de 28 à 30% de P2O5 lorsqu’il est récupéré à la sortie du filtre. Dans la majorité des usages ultérieurs, on utilise de l’acide à 38, 48 et 54%. Il convient donc de concentrer cet acide.

Aussi, trois procédés sont employés:

- l’évaporation directe par barbotage d’air chaud ;

- l’évaporation par combustion immergée ;

- le chauffage indirect de l’acide suivi d’évaporation sous vide.

Notons que ce dernier procédé est le plus employé surtout lorsqu’un excédent de vapeur basse pression est disponible pour le chauffage de l’acide, vapeur provenant en particulier des ateliers de fabrication d’acide sulfurique presque toujours associés à ceux d’acide phosphorique.

***2ème partie:***

***Introduction***

L’acide phosphorique, principal dérivé actuel de la chimie du phosphore, est l’intermédiaire quasi indispensable pour l’élaboration de nombreux produits, en particulier les engrais. Il entre aussi dans la fabrication de détergents, de plastifiants, d’insecticides et de certains additifs pour essences et huiles lubrifiantes.

Parmi les procédés de préparation de l’acide phosphorique par attaque des phosphates naturels, le plus répandu est celui qui utilise l’acide sulfurique comme agent d’attaque et qui co-produit du gypse que l’on sépare par filtration.

Cependant, cette attaque génère des dépôts qui en s’accumulant peuvent nuire au processus de fabrication de l’acide phosphorique. En effet, les pertes engendrées par ces nuisances obligent le producteur à arrêter les installations pour nettoyage.

**I- Encrassement de la cuve d’attaque :**

L’attaque des phosphates par l’acide sulfurique génère des dépôts sur tout le circuit de la section attaque, et en grande partie sur les parois de la cuve, ceci est du à l’existence des impuretés (Na2O,K2O,…) phénomène d’encrassement.

Nous allons tout d’abord identifier la nature et l’origine de ces dépôts. Et puis étudier l’influence de ces encrassements sur les performances du réacteur.

La présence de silice dans le phosphate peut produire une attaque de l’acide fluorhydrique formé par la réaction entre CaF2 et H2SO4

**CaF2 + H2SO4 + 2 H2O CaSO4 . 2H2O + 2 HF**

**6 HF + SiO2 H2SiF6 + 2 H2O**

le Na2O ou le K2O réagit avec le H2SiF6 selon cette réaction :

**H2SiF6 + Na2O Na2SiF6 + H2O**

Ces précipités se déposent dans les appareils sous forme d’écailles dures. En cas de défaut de Na2O ou de K2O dans le phosphate, l’excès de H2SiF6 formé se décompose

**H2SiF6 2 HF + SiF4 gazeux**

Les encrassements se composent donc essentiellement de fluosilicates (Na2SiF6,K2SiF6) et de gypse. Alors quels sont les endroits où ce phénomène s’avère plus important ?

##### Localisation des zones de dépôts

Des mesures des dépôts de solides ont été effectuées sur les différents compartiments de la cuve d’attaque, d’où le tableau suivant :

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **1er compart** | **2ème compart** | **3ème compart** | **4ème compart** | **5ème compart** | **6ème compart** |
| **Epaisseur.mur.pente**  **(cm)** | 15 – 20 | - | - | - | - | 5 – 8 |
| **Epaisseur.sol.pente**  **(cm)** | 20 – 30 | - | - | - | - | 5 – 8 |
| **Hauteur.coin**  **(m)** | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| **Largeur.coin**  **(m)** | 2.5 | 2.5 | 1.5 | 2 | 2 | 0 |
| **Epaisseur.côté**  **(cm)** | 4 – 5 | 4 | 4 | 4 – 5 | 3.5 | 1.5 – 3 |
| **Epaisseur.plafond**  **(cm)** | - | 10 | 10 | 10 | 8 – 10 | - |
| **Volume d’encrassement**  **(m3)** | 51 | 59 | 19 | 27 | 24.5 | 8 |

**Mesure du volume des encrassements dans la cuve d’attaque**

* Les 1er et 2ème compartiments renferment la plus grande quantité de dépôts (50 à 60 m3) .
* La répartition des épaisseurs dans les différents compartiments montre que la majeure partie des encrassements se dépose dans les coins.
* D’autre part, la faible quantité des dépôts enregistrée dans le 6ème compartiment est due au pompage de la bouillie vers le flash.

##### Encrassement et temps de séjour

L’objectif de cette partie est de déterminer l’influence des encrassements sur le temps de séjour de la bouillie dans la cuve d’attaque, et par suite l’influence sur le rendement.

Le diagramme suivant montre la distribution du volume accumulé des encrassements correspondant à chaque compartiment de la cuve d’attaque :

**Evolution des encrassements dans la cuve d’attaque**

* Les plus grandes accumulations correspondent aux 1er et 2ème compartiments ;
* L’alimentation de la cuve d’attaque s’effectue au niveau du 1er et du 2ème compartiment. Par conséquent, la majeure partie des impuretés contenues dans le phosphate, réagit avec le H2SiF6 à ce niveau, ce qui explique la quantité élevée des encrassements ;
* Le pompage de la bouillie à la sortie du 6ème compartiment justifie la diminution des encrassements.

Par ailleurs, cette variation de volume réactionnel dans la cuve d’attaque, causée par les encrassements, entraîne une diminution du temps de séjour de la bouillie. Le tableau ci-dessous présente l’évolution du temps de séjour par rapport aux encrassements ; et ce pour un débit volumique de sortie constant de l’ordre de 520 m3/h.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Volume d’encrassement (m3)** | 0 | 18 | 35 | 52 | 87 | 122 | 174 | 209 | 243 | 278 |
| **Durée d’encrassement (mois)** | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| **Temps de séjour (h)** | 3.6 | 3.47 | 3.44 | 3.40 | 3.34 | 3.27 | 3.17 | 3.10 | 3.04 | 2.97 |

**Encrassements et temps de séjours dans la cuve d’attaque**

La représentation graphique de cette évolution a l’allure suivante :

**Evolution du temps de séjours en fonction des volumes d’encrassement dans la cuve d’attaque**

L’accumulation des incrustations entraîne une diminution du temps de séjour dans la cuve d’attaque provoquant ainsi une perturbation au niveau du rendement de la réaction.

La figure ci-dessous illustre la variation du rendement en fonction du temps :



Evolution du rendement de la réaction d’attaque en fonction du temps

**Remarque:**

Ces courbes sont tracées sur la base du phosphate tunisien et elles restent valables pour le phosphate marocain grâce aux conditions de formation géologiques similaires des deux qualités.

Le taux de conversion dépasse les 99% au bout de 2 heures de réaction ce qui montre que le phosphate marocain est très réactif et son attaque par l’acide sulfurique ne nécessite pas un temps de séjour élevé. Or, dans le cas pratique, ce rendement reste aux alentours de 95% et ce pour un temps de séjours de l’ordre de 4 heures.

Le tableau ci-dessous résume la variation du rapport du volume des réacteurs par rapport à la production journalière de l’acide phosphorique 29% P2O5, (Ce rapport, , doit être compris entre 1.7 et 1.8), en fonction de la durée de marche et ce pour une production de 1180 T P2Opar jour:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Volume d’encrassement (m3)** | 0 | 18 | 35 | 52 | 87 | 122 | 174 | 209 | 243 | 278 |
| **Durée de marche (mois)** | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| **Volume des réacteurs ( m3 )** | 2220 | 2202 | 2185 | 2168 | 2133 | 2098 | 2046 | 2011 | 1977 | 1942 |
| **** | 1.88 | 1.86 | 1.85 | 1.83 | 1.80 | 1.77 | 1.73 | 1.70 | 1.67 | 1.64 |

**Influence des encrassements sur le rapport **

L’accumulation des encrassements entraîne une baisse du rapport du volume des réacteurs sur la production journalière. Ce rapport atteint la valeur limite ( 1.7 ) après une année de marche. Par conséquent, le cycle de nettoyage de la section attaque ne doit pas dépasser 12 mois.

**II-Les paramètres qui influent la solubilité des**

**fluosilicates :**

L’objectif de cette partie consiste à distinguer d’une part, les paramètres qui influent la solubilité des fluosilicates, et d’autre part optimiser les conditions du nettoyage de la cuve d’attaque.

**Partie pratique :**

**Appareillage :**

* Bêcher ;
* Thermomètre ;
* Balance de précision ;
* Agitateur.

**Produits utilisés :**

* Fluosilicates ;
* H2SO4

**Mode opératoire :**

On prépare des solutions de différentes concentrations (10g/l ; 15g/l ; 20g/l ; 25g/l; 30g/l), à partir de H2SO4 (98%, d=1,825).

On a:

**Cm =ρ. %=d. 103. %**

(**Cm**: la concentration massique de la solution mère)

**Application numérique :**

Cm=1788,5g/l

Donc, le volume nécessaire pour préparer 1L d’une solution de concentration **C** est donné par : V= **C**/ 1788,5

Pour **C** =10g/l on a V=5,59ml (10,2g)

Pour **C**=15g/l on a V=8,38ml (15,3g)

Pour  **C**=20g/l on a V=11,18ml (20,4g)

Pour **C**=25g/l on a V=13,97ml (25,5g)

On vérifie la concentration de la solution préparée en dosant une prise d’essai de SO42- par BaCl2 (base) en présence d’un indicateur coloré sulfonazo III de couleur violette et d’acétone comme catalyseur. Au point d’équivalence, la solution devient bleue.

Réaction du dosage**: H2SO4 + BaCl2 Ba SO4 + 2HCl**

On introduit une masse initiale m0 de fluosilicate dans un bêcher contenant la solution de H2SO4 déjà préparée, puis on mesure la perte en masse en fonction de la température.

Les résultats obtenus se résument dans les tableaux suivants accompagnés du graphe représentatif.

Premier essai : m0=210g ; C=10g/l :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***T(°C)*** | ***65*** | ***70*** | ***75*** | ***80*** | ***85*** | ***90*** | ***95*** | ***100*** | ***105*** | ***110*** | ***115*** |
| m(g) | 203,2 | 201,6 | 198,2 | 197,8 | 196 | 193,1 | 191,9 | 190,1 | 189,6 | 188,2 | 188 |
| m(g) | 6,8 | 8,4 | 11,8 | 12,2 | 14 | 16,9 | 18,1 | 19,9 | 20,4 | 21,8 | 22 |

Deuxième essai: m0=387g ; C=15g/l :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***T(°C)*** | ***65*** | ***70*** | ***75*** | ***80*** | ***85*** | ***90*** | ***95*** | ***100*** | ***105*** | |
| m(g) | 380 | 377 | 374 | 373 | 371 | 369 | 366 | 365,2 | 364,8 |  |
| m (g) | 7 | 10 | 13 | 14 | 16 | 18 | 21 | 21,8 | 22,2 | |

Troisième essai : m0=189g ; C=20g/l **:**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***T(°C)*** | ***65*** | ***70*** | ***75*** | ***80*** | ***85*** | ***90*** | ***95*** | ***100*** | ***105*** | ***110*** | ***115*** |
| m(g) | 182 | 194 | 176 | 174 | 169,2 | 167,4 | 165,8 | 163,6 | 162,8 | 162,2 | 162 |
| m (g) | 7 | 9,6 | 13 | 15 | 19,8 | 21,6 | 23,2 | 25,4 | 26,2 | 26,8 | 27 |

Quatrième essai : m0=270,2g ; C=25g/l **:**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***T(°C)*** | ***65*** | ***70*** | ***75*** | ***80*** | ***85*** | ***90*** | ***95*** | ***100*** | ***105*** |
| m(g) | 262 | 260 | 253 | 251 | 249 | 248 | 245 | 243 | 242 |
| m (g) | 8,2 | 10,2 | 17,2 | 19,2 | 21,2 | 22,2 | 25,2 | 27,2 | 28,2 |

D’ou le graphe suivant :



* Comme on peut le voir à la lecture de ces résultats, la solubilité des fluosilicates, en général, augmente avec la température, cette augmentation devient plus importante entre 70°C et 90°C ; Par conséquent la température favorise la réaction de dissociation des fluosilicates
* On remarque que lorsqu’on augmente la concentration de l’acide sulfurique, la solubilité augmente aussi, ce qui explique l’effet de H2SO4 sur la dissociation des fluosilicates.
* Vers les températures élevées la solubilité tend à se stabiliser, car l’échantillon perd tous les morceaux faciles à se dégrader, donc il ne reste que la partie bien cristallisée.

Conclusion

L’étude menée dans le sens de l’amélioration de la marche de la section attaque-filtration a permis de mettre en œuvre les paramètres influençant la solubilité des fluosilicates qu’on a intérêt à augmenter lors du nettoyage. En effet l’optimisation du cycle de nettoyage de la section attaque-filtration permettra d’améliorer la production et de réduire les dépenses.

Ainsi d’après l’expérience effectuée on a trouvé que :

* La solubilité des fluosilicates augmente avec la température, cette augmentation devient plus importante entre 70°C et 90°C ; Par conséquent la température favorise la réaction de dissociation des fluosilicates.
* Lorsqu’on augmente la concentration de l’acide sulfurique, la solubilité augmente aussi, ce qui explique l’effet de H2SO4 sur la dissociation des fluosilicates.

Pour aller plus loin, afin de remédier à ce problème d’encrassement, d’autres possibilités doivent être prises en considération et supportées par des études approfondies, notamment : l’arrondissement des coins de la cuve d’attaque, l’augmentation de la vitesse d’agitation, l’utilisation de phosphate ayant un taux de fluor réduit (mélange de différents types de phosphate ) ainsi que l’amélioration du mode d’alimentation ( distribution des points d’alimentation de l’acide sulfurique ).

##### 3ème partie :

##### 

##### Introduction

##### Dans le but de permettre à l’étudiant de prendre contact avec le monde des entreprises, de tester ses possibilités d’adaptation personnelle et de mettre en application toutes les connaissances acquises lors des études, et pour avoir une formation professionnelle, on doit chercher le complément pratique de la théorie dans le monde du travail.

##### Une telle occasion m’était offerte par le groupe OCP, notamment le service PCI/PR qui ma permis d’effectuer ce stage ou j’ai appris plusieurs informations théoriques et pratiques concernant les travaux de l’atelier.

Dans cette partie, je vais essayer d’organiser toutes les informations obtenues lors de cestage.

**I.LES ANALYSES CHIMIQUES :**

Les analyses chimiques effectuées au laboratoire local de l’atelier phosphorique sont des critères pour garantir la qualité de l’acide produit.

**I.1.la densité :**

**But :**

La détermination de la densité de la pulpe de phosphate et de la bouillie.

**Principe :**

Détermination de la densité d’un liquide par plongée du densimètre adéquat dans la solution pour les acides et par pesée pour la bouillie et la pulpe.

**Mode opératoire :**

* **Densité de la pulpe de phosphate et de la bouillie :**
  + Homogénéiser la solution à analyser.
  + Remplir l’éprouvette par l’eau et déterminer son poids (soit meau).
  + Vidanger l’éprouvette.
  + Remplir l’éprouvette par la solution de sorte qu’elle ne déborde pas et déterminer ensuite son poids (soit me).
  + Vidanger et rincer l’éprouvette.
* **Densité des acides :**
  + Homogénéiser la solution à analyser.
  + Rincer l’éprouvette par la solution (acides 5%,20% ou 54% P2O5) de sorte que l’acide ne déborde pas.
  + Plonger le densimètre avec précaution dans l’éprouvette.
  + Recommencer l’opération avec un autre densimètre si le ménisque du liquide se trouve hors de la zone graduée du densimètre précède.
  + Eviter que le densimètre touche les parois de l’éprouvette pour ne pas fausser la mesure.
  + A l’équilibre du densimètre, lire la valeur de la densité.
  + Plonger ensuite un thermomètre et lire la température.
  + Rincer le densimètre et le thermomètre à l’eau brute.
  + La valeur lue est indiquée en précisant les T°C.

**Remarque :**

Les mousses en surface de la solution dans l’éprouvette doivent être éliminées pour effectuer une bonne lecture.

**Résultats**:

La densité de la pulpe de phosphate et la bouillie est donnée parla formule suivante :

d = ρe/ρeau

d= (me/v)/(meau/v) = me/meau

me : masse de la solution.

meau : masse de l’eau

**Calculs :**

**d1  d2 d3  dm** Densité de la bouillie 1,552 1,550 1,548 1,550

Densité de pulpe 1,760 1,770 1,772 1,76733

Densité du filtrat à 70°C 1,283 1,280 1,282 1,28167

Acide faible tel quel 1,024 1,025 1,023 1,024

Acide moyen 1,192 1,190 1,193 1,19167

Acide produit 1,290 1,288 1,287 1,28833

**Remarque :**

La densité des acides est directement lue dans le densimètre.

**I.2. Dosage de l’acide sulfurique libre :**

**But :**

Détermination de l’acide sulfurique libre par volumétrie.

**Principe** :

Dosage volumétrique des ions SO42- en excès dans l’acide H3PO4 par une solution titrée de chlorure de baryum (Bacl2) en présence d’un indicateur coloré (sulfonazo III).

**Mode opératoire :**

Filtrer le contenue du pot d’échantillonnage de bouillie (à l’aide du vide acheminée du filtre à bouillie ou par l’intermédiaire de la pompe à vide).

* Analyser la densité du jus obtenu.
* Pipeter 2cc de la solution à titrer.
* Introduire dans un erlen-meyer de 250cc, les 2à 5g de la solution à titrer (filtrat, bouillie ou acides) à 1mg prés (soit v = 2cc)
* Ajouter 10cc d’acétone.
* Ajouter 3 gouttes de l’indicateur coloré Sulfonazo III (environ 1cc)
* Compléter le volume à environ 100cc avec l’eau distillée.
* Lire la valeur indiquée sur la burette contenant le Bacl2 (valeur de référence).
* Verser quelques gouttes de bacl2 jusqu’au début de variation de la couleur.
* Ajouter environ 5 à 10 CC d’acétone.
* Compléter le titrage avec le Bacl2 jusqu’au virage bleu persistant.
* Lire de nouveau la valeur indiquée sur la burette contenant le Bacl2( valeur finale).
* Faire la différence pour déterminer la tombée de la burette (VB)

**Résultats du dosage :**

**Bacl2 + H2SO4 BaSO4 + 2HCL**

**Expression des résultats :**

VB : volume de Bacl2 versé en (g/l).

VA : volume prélevé de la solution à titrer.

P.E : prise d’essai en (g).

On a l’équation du dosage :

nacide = nbase

2. CA.VA = NB.VB.10-3

2.(nA/VA).VA = NB.VB.10-3

2.(mA/MA) = NB.VB.10-3

 mA = (MA.NB.VB.10-3)/2

mA VP.E

X 1000

 X = (1000.mA)/VP.E

**H2SO4 libre en g/І = (1000.M A .NB.VB.10-3) / (2.VP.E)**

**A.N :** MA=98 g/mol

NB0.2N

VB 6.2 ml

VP.E  2 ml

D’ où : H2SO4 libre en g/1  4.9 ×VB

**Calculs :**

1 2 3 Moyenne (g/l)

VB 6 5.8 6.3 6.03

H2SO4 29.4 28.42 30.38 29.40

**I.3. Taux de solide par centrifugation :**

**But :**

Détermination du pourcentage du taux de solide existant dans l’acide phosphorique.

**Principe** :

L’acide est centrifugé, les matières solides retenues sont lavés afin d’éliminer

L’acide phosphorique d’imprégnation, séchées puis pesées.

**Mode opératoire :**

* + Peser le tube à centrifuger préalablement séché.
  + Bien homogénéiser l’échantillon à d’ H3 PO4.
  + Remplir 2/3 du tube par la solution à la centrifuger.
  + Placer les tubes remplis dans la port tubes.
  + Centrifuger à 300 tr/min prendrant 30min.
  + Eliminer le surnageant.
  + Répéter l’opération du lavage 3 fois.
  + Sécher le précipiter à l’étuve de 60°C jusqu' à poids constant 2heures
  + Laisser refroidir dans un dessiccateur.
  + Peser.

**Résultats:**

mP.E : masse en gramme de la prise d’essai.

msolide : masse en gramme de la solide insoluble

mP.E  m solide

100 % solide

%solide = msolide /mP.E ×100

**Calculs :**

**Taux de solide dans l’acide phosphorique 54%.**

Rang d’essai 1 2 3 Moyenne

%Solide 0.51 0.54 0.55 0.53

**I.4.Analyse granulométrique du phosphate**

**(Phosphate brut) :**

**But:**

Détermination du pourcentage de la granulométrie du phosphate brut.

**Principe :**

Tamisage à l'aide des tamis dont le diamètre des mailles s’étend de 160 μm à 40 μm

Par voie sèche.

**Mode opératoire:**

* Rassembler les tamis dans l’ordre des mailles de haut en bas.
* Peser environ 100g d’échantillon et mettre sur le tamis supérieur.
* Frapper les tamis jusqu au passage complète des tamis inférieurs au tamis en haut.
* Répéter la même opération pour chaque de tamis.

**Résultats:**

mi : le poids de l’échantillon résultant sur le tamis .

méchantillon : masse en g de l'échantillon prélevé.

méchantillon mi  avec i =1; 2; 3,4.

100% %Retenue Par tamis

%Retenue par tamis = (mi / m échantillon) ×100

**Calculs :**

**Granulométrie du phosphate:**

> 500 μm >160 μm > 80 μm > 40 μm

1 13.42 68.33 93.91 98.26

2 13.87 64.96 92.94 99.05

3 12.66 67.45 94.64 97.77

Moyenne 13.316 66.913 93.830 98.360

**I.5.Analyse granulométrique du phosphate broyé**

**(Pulpe de phosphate):**

**But**

Détermination du pourcentage de la granulométrie de la pulpe de phosphate.

**Principe :**

Tamisage à l’aide des tamis dont le diamètre des mailles s’entend de 160 μm à 40 μm par voie sèche.

**Mode opératoire:**

* Peser environ 10 g de l’échantillon moyen, mettre dans un plateau en aluminium.
* Laisser au dessiccateur infra –rouge (105± 5) °C pendant 40 min.
* Rassembler les tamis dans l’ordre des grandeurs des mailles de haut en bas.
* Peser environ 150g de l’échantillon moyen sur le tamis supérieur.
* Mettre le couvercle et on secoue les tamis pendant 10 min.
* Ensuite, enlève le tamis supérieur; et secouer à nouveau les autres de manière à chasser l’eau résiduelle.
* Enfin, procéder à l’étuve des différents tamis à une température de 80°C pendant 2 heures.

**Expression des résultats:**

P1: le poids de la prise d’essai.

P2 : le % H2O de l’échantillon moyen étuvé dans le dessiccateur infrarouge.

P3 : la quantité de phosphate sec contenue dans la prise d’essai.

P4 : le poids de l’échantillon résultant sur le tamis (refus du tamis)

P' 4: le refus du tamis ramené à100%.

On a 100 % 100% –P2

P1 P3

Donc P3 = P1 /100 × (100% -p2)

On a aussi P3  P4

100% P’

D’où : P’ = (P4/ P3) ×100

**Calculs :**

**Granulométrie de la pulpe :**

> 500 μm >160 μm > 80 μm > 40 μm

1 1.58 68.33 39.14 75.74

2 1.72 39.17 66.25 75.82

3 1.72 38.92 65.15 75.24

Moyenne 1.6733 39.0766 65.8133 75.60

**II-L'INCERTITUDE DES ANALYSES CHIMIQUES:**

Toutes les mesures que l'on effectue sont entachées d'une certaine erreur. Cette erreur est due au matériel d'une part; et d'autre part l'expérimentateur.

Notre travail consiste à évaluer l'incertitude des analyses affectées au laboratoire local.

**II.1.l'incertitude sur la détermination de la densité:**

**Résultats:**

**Pour la pulpe**

**Etape Description L'incertitude**

On remplie la fiole

1 Jaugée par la ΔVfiole jaugées=0.4ml

Bouillie

2 On mesure le poids Δmbalance=0.2mg

De l'échantillon

**L'incertitude totale : 0.001**

**Calculs:**

On a : D= (me/meau)=(me/v)/(meau/v)

C.à.d : D= (me/v)/ρeau

La dérivée conduit à :

D(d) = 1/ ρeau x [(v.dme-me.dv/v2) ]

D(d) = 1/ ρeau x [(dme/v)-(me.dv/v2) ]

Ce qui nous amène à la relation entre les incertitudes:

Δ(d) = 1/ ρeau x [(Δmbalance /v)+(me. ΔVfiole jaugées /v2)

**A.N:** ρeau= 1g/ml ; v=1000ml ; me = 1.550kg

ΔD = 0.001

**Résultats:**

**Pour la bouillie**

**Etape Description L'incertitude**

1 On remplie l'éprouvette ΔV éprouvette=0.5ml

par la bouillie

2 On mesure le poids Δmbalance=0.2mg

De l'échantillon

**L'incertitude totale : 0.001**

**Calculs:**

On trouve La même équation :

Δ(d) = 1/ ρeau × [(Δmbalance /v)+(me. ΔVéprouvette/v2)]

**A.N:** ρeau = 1g/ml ; v=1000ml ; me = 1.76733kg

* + ΔD = 0.001

Δd (d± Δd)

Bouillie 0.001 (1.550±0.001)

Pulpe 0.001 (1.76733±0.001)

Filtrat à 70ºC 0.01 (1.28±0.01)

Acide faible 0.01 ( 1.02±0.01)

Acide moyen 0.01 (1.19±0.01)

Acide produit 0.01 (1.28±0.01)

Récapitulation des résultats

**II.2.L'incertitude sur le dosage de l'acide sulfurique libre:**

**Résultats :**

**Etape Description L'incertitude**

1 On remplie l'éprouvette ΔVPipette=0.015ml

par la bouillie

2 On mesure le poids ΔVburette=0.049ml

De l'échantillon

**L'incertitude relative totale : 0.02**

**Calculs:**

On a la relation suivante:

H2SO4 libre en g/l = x = (Macide.NB.VB)/2.VP.E (\*)

La relation (\*) peut être traduite en logarithmes par:

Log x = log(Macide.NB.VB)-log(2.VP.E)

Log x = (logMacide+logNB+logVB)-(log2+logVP.E)

La dérivée conduit à :

dx/x = (dNB/NB)-(dVB/VB)-(dVP.E/ VP.E)

Ce qui nous amène à la relation entre les incertitudes:

Δx / x = (ΔNB / NB) + ( ΔVB / VB )

**A.N :**  ΔNB = 0.001N

ΔVpipette = 0.015ml ; Vpipette = 2ml

ΔVburette = 0.049ml ; VB = 6.033ml

 Δx / x = 0.02

**II.3. L'incertitude de l'analyse granulométrique du phosphate:**

**Résultats :**

**Etape Description L'incertitude relative**

1 On mesure le poids de l’echantillon Δm/méchantillon = 0.0016

2 On mesure le poids résultant de la Δm/m1 = 0.0012

1ère tamis

3 On mesure le poids résultant de la Δm/m2 = 0.0015

2ème tamis

4 On mesure le poids résultant de la Δm/m3 = 0.0012

3 ème tamis

5 On mesure le poids résultant de la Δm/m4 = 0.002

4ème tamis

L'incertitude relative total **:** ΔT/T = 0.0075

**Calculs :**

* + **Incertitude sur la moynne:**

Ona : méchantillon=(méchantillon1+méchantillon2+ méchantillon3)/3

=(1/3).( méchantilloni)

Donc

Δm / méchantillon = 3.( Δm/ méchantilloni)

On fait la même chose pour Δm / mi

* + **Incertitude relative total:**

On a la relation suivante:

Retenue par tamis=R= (mi / méchantillon) 100

Log R = log mi – logméchantillon + log 100

Donc ΔRi/Ri = .(Δmbalance /mi) + (Δmbalance /méchantillon) ;

i = 1, 2, 3et4

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 500m | 160m | 80m | 40m |
| ΔRi/Ri | 0.0028 | 0.0031 | 0.0028 | 0.0036 |
| Ri | 13.3166 | 66.9133 | 93.830 | 98.360 |
| ΔRi | 0.037 | 0.207 | 0.263 | 0.354 |
| (Ri ± ΔRi ) | 13.316 ± 0.073 | 66.913 ± 0.207 | 93.830 ± 0.263 | 98.360 ± 0.354 |

Alors que l'incertitude relative total est :

ΔT/T = (Δmbalance/m1) + (Δmbalance/m2) + (Δmbalance/m3) + (Δmbalance/m4)+

(Δmbalance/méchantillon)

**A.N :** Δmbalance = 0.2mg  ΔT/T =0.0075

**II.4.L'incertitude de l’analyse granulométrique du phosphate broyé:**

**Résultats :**

**Etape Description L'incertitude relative**

1 On mesure le poids de Δmbalance/méchantillon=0.0015

L’échantillon

2 On mesure la perte en masse Δminfra-rouge/mH2O = 0.01

dans le Dessiccateur infra-rouge

3 On mesure le poids résultant de la Δmbalance/m1 = 0.0015

1ème tamis

4 On mesure le poids résultant de la Δmbalance/m2 = 0.0062

2ème tamis

5 On mesure le poids résultant de la Δmbalance/m3 = 0.0045

3ème tamis

6 On mesure le poids résultant de la Δmbalance/m4 = 0.0032

4ème tamis

L'incertitude relative total **:** ΔT/T = 0.0216

**Calculs:**

On a : P3 = (P1/100)×(100-P2) (\*)

et P4 = P4×(100/P3) (\*\*)

La relation (\*) peut être traduite en logarithmes par:

Log p3 = log (P1/100) + (100-P2)

Log p3 = log P1-log100 +log (100-P2)

La dérivée conduite à:

dP3/ p3 = dP1/ P1- dP2/ (100-P2)

Ce qui nous amène à la relation entre les incertitudes :

ΔP3/ p3 = ΔP1/ P1+ ΔP2/ (100-P2) (i)

La même chose pour la relation (\*\*) on trouve:

ΔP4/ p4 = ΔP4/ P4+ ΔP3/ P3 (ii)

Avec : ΔP1/ P1 = Δmbalance/méchantillon

ΔP2 = ΔDdessicateur infra-rouge

ΔP4/ P4 = Δmbalance/mi ; i = 1,2,3et4

La relation (i) et (ii) devient :

ΔP3/ p3 = (Δmbalance/ méchantillon) + ΔDdessicateur infra-rouge/ (100-mH2O)

Donc : ΔP4/ p4 = Δmbalance/mi)+ ΔP3/ P3 ; i = 1,2,3et4

**A.N :** ΔDdessicateur infra-rouge = 0.01

Δmbalance = 0.2mg

  ΔP3/ P3 = 0.0062 or P3 =80.09g

 ΔP3/ = 0.496g

P3± ΔP3 = (80.09 ± 0.496)

**A.N :**

500m 160m 80m 40m

ΔP4/ p4 0.0077 0.0124 0.0107 0.0094

P4 () 1.6733 39.0766 65.8133 75.60

ΔP4 () 0.0128 0.484 0.7041 0.7106

(P4 ± ΔP4) 1.6733 ± 0.0128 39.076 ± 0.484 65.8133 ± 0.7041 75.60 ± 0. 0.7106

Alors que l'incertitude relative total est :

ΔT/T = (Δmbalance/m1)+ (Δmbalance/m2)+ (Δmbalance/m3)

+ (Δmbalance/m4)+ ΔP3/P3

 ΔT/T =0.0216

**II.5.L'incertitude sur la détermination du taux solide:**

**Résultats:**

**Etape Description L'incertitude relative**

1 On pèse le poids de Δmbalance/mtube vide=0.082

la tube vide

2 On pèse le poids de Δmbalance/mP.E=0.075

L'acideH3PO4

3 On pèse le poids du solide Δmbalance/msolide=0.012

**L'incertitude relative total : 0.169**

**Calculs :**

On a : solide = (msolide / mP.E) × 100

Log S = logmsolide – logmP.E + log 100

Donc ΔS/S = (Δmbalance /msolide) + (Δmbalance /mP.E)

**A.N :** Δmbalance = 0.2mg

 ΔS/S = 0.001

Or S = 0.53  ΔS = 0.0007 

S ± ΔS = (1.53 ± 0.0007)

Alors que l'incertitude relative total est :

ΔT/T = (Δmbalance / msolide)+ (Δmbalance/mP.E) +(Δmbalance/mtube)

* + ( ΔT/T) = 0.001

# Conclusion

L’interprétation des résultats ne devient possible que si les l’exactitude et la précision des résultats sont connues.

A cet écart, il suffit de considérer les erreurs systématiques ou celles susceptibles d’être corrigées. Il faut donc prendre en considération les limitations instrumentales et chimiques et les approximations théoriques.