**SOMMAIRE**

**PARTIE I : PRESENTATION DU GROUPE OCP**

1. Présentation de l’OCP …………………………………...………………..……...4

1.1 Historique……………………………………………………………...4

1.2 Statut juridique du groupe …………..……………………...………….5

1.3 personnel du groupe…………………………………………………....5

1.4 relations extérieurs……………………………………………………..5

 présentation de complexe IMACID…………………………………………………7

 1. atelier utilités………………………………………………………………………8

 2.1 une centrale thermoélectrique……………………………………….…8

 2.2 l’atelier des traitement des eau………………………………………....8

 2. atelier sulfurique...…………………………………………………………...........8

 3. atelier phosphorique………………………………………………………………8

**PARTIE II : APERÇU SUR LES ATELIERS PHOSPHORIQUES**

 description de l’atelier phosphorique………………………………………….…….11

 processus de fabrication de l’acide phosphorique…………………………….……..13

1. broyage de minerai…………………………………………………………..…...14

2. attaque de phosphate…………………………………………………………..…14

3. section filtration……………………………………………………………..……15

4. système des lavage des gazes……………………………………………….........15

5. concentration de l’acide produit……………………………………..…………..16

**PARTIE III : AMELIORATION DU PERFORMANCE DE L’ATELIER DE CONCENTRATION**

lntroduction……………………………………………………………………….....19

1. cycle de concentration……………………………………………………………20

2. analyse de la marche de l’atelier de concentration…………………………...…..22

 2.1 les arrêt du à l’encrassement ………………………………………………...22

3. notion sur l’encrassement…………………………………...……………………25

 3.1 la corrosion…………………………………………………………………..26

 3.2 L’encrassement biologique …………………………………………………..26 3.3 L’encrassement par réaction chimique ……………………………………...27

 3.4 L’entartrage ……………………………………………………………...27

 3.5 L’encrassement particulaire……………………………………………..27

 4. l’effet de l’encrassement sur les performances thermiques d’un échangeur…….28

 5. Paramètre de marche…………………………………………………………….34

 5.1 Paramètre principaux……………………………………………………. 34

 5.2 Paramètre secondaire……………………………………………………..35

6. les causes de problème d’encrassement…………………………………………35

 6.1 Les réactions de précipitations………………………………………. ….35

 6.2 La solubilité……………………………………………………………….41

 6.3 Le taux de solide……………………………………………………. ……45

 6.4 La dépression……………………………………………………….. …...45

 6.5 La température………………………………………………………........46

7. l’influence de l’encrassement sur les concentrateurs……………………………46

 7.1 Au niveau de l’échangeur de chaleur……………………………….........46

 7.2 Au niveau de bouilleur…………………………………………………...46

 7.3 Au niveau de condenseur…………………………………………………46

8. bilan massique……………………………………………………………………47

 8.1 Évaluation des pertes de P2O5 ……………………………………….......48

**PARTIE IV : SOLUTIONS PROPOSEES**

1. amélioration de la qualité de l’acide 29% entrant à la concentration ……..……..50

2. diminution du taux de solide …………………………………………… ……...51

2.1 Changement de niveau de soutirage des bacs……………………………51

2.2 Refroidissement de l’acide……………………………………………....52

3. inhibiteur d’encrassement……………………………………………………..…52

4. diminution de la longueur de la conduite reliant le bouilleur et le laveur …..…..52

Conclusion générale………………………………………………………………...55

5) Allengement de la conduite qui méne les gazs vers le condenseur……..………………..56

**Introduction générale**

La réaction d’attaque du phosphate par l’acide sulfurique généré des dépôts durant tout les étapes de transformation de phosphate à l’acide phosphorique 54% P2O5  (l’attaque-filtration et la concentration), l’accumulation de ces dépôts entraîne des pertes de P2O5 non négligeable.

Le présent projet de fin d’études s’articule autour des axes suivants :

Dans la première partie, nous avons jugé primordiale de décrire, tout d’abord, le procédé de fabrication de l’acide phosphorique, dés l’étape de broyage de phosphate, jusqu’à l’étape de stockage de l’acide concentré 54% P2O5.

Ensuite, afin de positionner le problème, nous avons mené une étude bibliographique sur l’encrassement et leur effet sur le performance d’un échangeur tubulaire, puis nous avons déterminé la nature et l’origine de ces incrustations dans l’équipements de concentration, notamment, l’échangeur de chaleur, le bouilleur et le condenseur, et nous avons expliciter l’influence de ces incrustations sur la production.

Enfin, nous avons proposé des solutions pour réduire les effets de ce problème et assurer la bonne marche de l’unité de concentration.

#### GROUPE OCP

**1. Historique du groupe OCP**

 L'Office Chérifien des Phosphates fut crée au 7 août 1920 par dahir, le dahir réservera à l'état tous les droits de recherche et d'exploitation du phosphate, ainsi que le monopole des ventes de ce minerai sur le marché. L'exploitation effective du minerai ne fut entreprise qu'en 1921 dans la région de Oued Zem. Dés cette période, l'OCP a connu une très vive expansion sans relâche grâce à la qualité du minerai extrait et à l'apprésentation des pays demandeurs.

 Malheureusement, cette expansion fut interrompue brusquement à cause de la chute des prix sur le marché mondial, ce qui conduira l'état ainsi que l'OCP à revoir leur qualité jusqu'à ce temps basé sur les entrées en devises issues en vue d'éviter d'autres crises.

 L'OCP a commencé une très large industrialisation avec son activité et a crée des usines pour les dérivées du phosphate (acide phosphorique, fertilisants, etc…), ce qui constituera le noyau du groupe OCP.

 Cependant, en ces dernières années, l'activité a repris grâce au dynamisme que connaît le groupe actuellement, et en développement du partenariat avec les pays importateurs manifestes en créant des entreprises mixtes, et comme cité avant, grâce à la diversification de l'activité pour passer de l'extraction pure et simple du pays et au faible coût d'exploitation.

 Le groupe OCP livre aux cinq continents de la planète; ses exportations représentent 25 à 30% du commerce international du phosphate et de ses dérivés présents dans cinq zones géographiques du pays (3 sites d'exportations minières: Khouribga-Youssoufia, Boucraa-Laayoun et deux sites de transformation chimique: Jorf lasfar et Safi qui constituent un vecteur de développement régional et national important.

 1920 : Début de l'extraction du phosphate à boujniba (Khouribga.

 1930 : Ouverture d'un nouveau centre de production de phosphate (Youssoufia)

 1950 : Mise en ouvre de la méthode d'extraction en découverte à Khouribga.

 1960 : Développement de la mécanisation du souterrain à Youssoufia.

 1965 : Démarrage de Maroc phosphore I-II à Safi.

 1970 : Création de la structure organisationnelle intégrant l'OCP et ces entreprises filiales.

 1980 : Partenariat industriel en Belgique: Démarrage du site de Jorf lasfar avec Maroc phosphore III-IV.

 1990 : Exportation des nouveaux projets de partenariat industriels de renforcements des capacités.

 2000 : Démarrage d'une unité de flottation de phosphate à Khouribga.

**2. Statut juridique du groupe**

 L'OCP est une entreprise semi-polaire de nature commerciale et industrielle. Il emploie environ 30000 personnes à travers tout le Maroc, il est l'élément clé de l'économie Marocaine.

 L'OCP est inscrit au registre de commerce, et a les mêmes obligations fiscales (patente, droits de douane, taxe, impôt sur les bénéficies..) que n'importe quelle entreprise privée. Cependant, il a une gestion financière entièrement indépendante de l'état. Ainsi, chaque année il établit ses prix de revient, son compte d'exploitation, son bilan et participe en budget de l'état.

**3.Personnels du groupe OCP**

▪ Les personnels hors cadre:

* Directeurs
* chef de division
* Chef de service

▪ Les personnels TAMCA et OE.

 Cette catégorie est répartie en cinq groupes professionnels, elle se compose de deux à trois niveaux, et à chaque niveau correspond à une catégorie ou échelle.

Par catégorie, il a lieu d'entendre le personnel OE (ouvriers et employés), et par échelle le personnel TAMCA (techniciens agents de maîtrise et cadres administratifs).

**4. Relations extérieures**

 Dans le cadre de stratégie de développement du partenariat avec des opérateurs étrangers, le groupe se constitue de diverses actions:

-La société ***EMAPHOS*** en coopération avec PRAYON (Belgique) et CFB (Allemagne) pour la réalisation d'une usine de fabrication d'acide phosphorique purifié à Jorf Lasfar.

-La coopération avec la société DRANDE PAROISSE (Rowen France) pour le façonnage de 600000 tonnes de phosphate par an et sa transformation en acide phosphorique (200000 par an à partir de 1997).

-Un protocole d'accord avec la CNCCC (chimie) pour la réalisation d'une usine d'engrais. Ainsi que la totalité de la production phosphatée qui est destinée à l'exploitation soit à l'état brut, soit après conversion en acide phosphorique ou en dérivées solides.

Quatre ports desservent les centres de production:

-Le port de Casablanca, pour le phosphate en provenance de Khouribga.

-Le port de Jorf lasfar pour le phosphate provenant de Khouribga et les produits dérivés fabriqués à Jorf lasfar.

- Le port de Safi pour le phosphate provenant de Youssoufia.

-Le port de Laayoune pour le phosphate provenant de Boucraa.

 La multiplicité de ports d'embarquement apporte une souplesse et une sécurité d'approvisionnement pour les clients, elle constitue un atout supplémentaire pour la satisfaction de leurs besoins. Le groupe entreprend des relations de partenariat avec une trentenaire de pays en tout.

#### IMACID

 IMACID est une société Maroco Indienne (50% Groupe OCP 50% Groupe BIRLA) constitué en 1997, son capital est de 620 millions de dirhams. Ce projet a coûté 2 milliards de DH et il a occupé une surface de 112 500 m2. La commercialisation du produit est répartie comme suit : 2/3 pour le partenaire BIRLA et 1/3 pour les autres marchés.

Ce complexe industriel a démarré en octobre 1999 à proximité du complexe Maroc Phosphore III – IV à Jorf Lasfar, dont la construction du projet a augmenté la capacité de la production d’acide phosphorique à la plate forme de Jorf Lasfer de 25%.

IMACID bénéficie les avantages du site de Jorf Lasfer :

* 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.

Ce complexe permet de produire annuellement 330 000 tonnes P2O5, nécessitant la transformation de :

* + 330 000 tonnes de soufre,
	+ 3 millions m3 d’eau de procédé,
	+ 120 millions m3 d ‘eau de mer,
	+ 1.2 millions de tonnes de phosphates de khouribga.

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 conçu en adoptant le procédé et les technologies les plus innovants en matière d’environnement et d’informatisation :

* 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).

**Le complexe IMACID se compose de 3 ateliers :**

**1. Atelier utilités :**

 **1.1- Une centrale thermoélectrique avec (CTE) :**

* + 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 de marché de l’ensemble du complexe Jorf Lasfar.

 **1.** **2- L’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)

### 2. Atelier sulfurique

 Capacité : 3300 tonnes monohydrate par jour

 Procédé : MONSANTO à double absorption.

## 3. Atelier phosphorique :

 Capacité nominale : 1000 t P2O5 par jour d’acide, qualité

 Marchande 54%

Procédé : PRAYON MARK IV

Système de broyage : broyage humide

Filtration : filtre à cellules basculantes

 Concentration : trois échelons de 440 t P2O5 par échelon, à

 Échangeurs tubulaires de graphite.

## 4. Ressources humaines :

 205 personnes travaillent à IMACID, ils sont répartis comme suit :

 - 26 ingénieurs

 - 179 agents.

## 5. Autres moyens :

* Atelier de maintenance.
* Magasin de pièces de rechanges.

 **PARTIE II :**

 **Aperçu sur les ateliers phosphorique**

**Description de l’atelier phosphorique :**

 **Introduction :**

L’acide phosphorique est le principal dérivé de la chimie du phosphore, il tire son importance du fait qu’il est utilisé dans plusieurs procédés, notamment : les engrais, les détergents, l’alimentation animale, les insecticides, les huiles lubrifiantes, les plastifiants, etc.…

 La principale source du phosphore c’est les minerais phosphatés tels que les phosphates d’aluminium et ceux de calcium d’où on extrait la majeure partie du phosphore et de ses dérivés.

 En général, les minerais phosphatés ont une concentration faible en P2O5 (Pentoxyde de phosphore). Pour être valorisables et utilisables pour la production d’acide, ces minerais doivent être traités et débarrassés de leurs impuretés.

 Il s’agit en fait d’augmenter la concentration en P2O5 et de diminuer celles des autres constituants présents dans les minerais.

 En effet, celles ci influencent sur la qualité de l’acide produit, le choix du procédé, le coût d’entretien des installations de traitement et finalement sur le prix de revient de P2O5 produit.

 Parmi les différentes méthodes de traitement des minerais, on distingue :

\* Le traitement par voie sèche.

\* Le traitement par voie humide.

\* La méthode basée sur l’ajout de l’acide phosphorique.

 En pratique, la fabrication de l’acide phosphorique par voie humide qui consiste à attaquer directement le phosphate minéral par l’acide sulfurique, chlorhydrique et nitrique, fait intervenir les opérations suivantes.

• Broyage du minerai et dosage des matières premières.

• Attaque du phosphate et séparation de l’acide produit.

• Concentration de l’acide.

 **Matière première :**

Pour la production de l’acide phosphorique, on a besoin d’une matière première.

La matière première nécessaire pour la production est :

**1)- Phosphate :**

* **Origine du phosphate :**

 **L**e phosphate utilise à l’unité de production d’acide phosphorique est originaire de lamine de Khouribga, il est dominé « K O9 semi- séché »

* **Analyse chimique :**

La composition est donnée sur le phosphate à 105 c°.

La première analyse correspond au phosphate type.

La seconde analyse établit les limites de composition, tolérances de mesures incluses.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Eléments** | **Type (%)** | **Limites (%)** |
| P2O5CaOF-SiO2 totalAl2O3Fe2O3SO3MgONa2OK2OCO2Cl-C. organique  | 31.1251.153.382.500.400.281.700.450.850.076.500.020.22 | 30.89-31.4650.85-51.453.76-3.902.20-2.800.38-0.500.22-0.301.65-1.750.35-0.500.77-0.910.06-0.086.20-7.000.01-0.030.19-0.25 |

### Humidité = 6% ±1%

**Tableaux1 :** analyse chimique des élément constituant le phosphate

**2)- Acide sulfurique:**

 Les acides utilisés pour la fabrication de l’acide phosphorique sont les grands acides minéraux ; soient les acides nitriques, chlorhydriques ou sulfuriques

Néanmoins, l’acide sulfurique demeure le plus utilisé car non seulement son prix est moindre, mais ces produits de la réaction soient l’acide phosphorique et le gypse peut être séparés facilement et d’autre part l’emploi de cet acide engendre des frais d’entretien moindres.

Concentration  : 96% H2SO4 Minimum

Température : 45 °C

**3)- Eau de production :**

* Ion chlorure : 400 ppm Maximum ;
* Total cations : 285 ppm ;
* Total anions : 660 ppm ;
* Minéralisation : 945 ppm ;
* Matières organiques : 4ppm ;
* Solides en suspension : 10ppm ;
* Température : 32°C ;

**4)- Eau de mer :**

* Température : 22°C Maximum ;

 : 18°C Normale

**5)- Vapeur :**

* Pression : 8,5 bars absolus Maximum ;
* Température : 200°C Maximum ;

**Processus de fabrication d’acide phosphorique :**

L’acide phosphorique produit par voie humide à partir des phosphates naturels et d’acide sulfurique fait intervenir les opérations suivantes :

* Stockage de phosphate semi séché dans un hangar ;
* Broyage du phosphate par voie humide ;
* Attaque du phosphate par l’acide sulfurique ;
* Filtration sous vide ;
* Stockage d’acide 29% P2O5 et décantation ;
* Concentration dans une boucle sous vide ;
* Stockage d’acide 54% P2O5 décantation et clarification ;

**1-Broyage de minerai :**

Suivant l’origine du minerai, il y a lieu de lui subir un broyage. Le minerai de KOLA enrichi par flottation ne demande aucune préparation supplémentaire. Les phosphates d’Afrique du Nord, roches tendres et facilement attaquées, ne demandent qu’un broyage très modéré. Les phosphate de Floride, étant plus durs exigent un broyage plus poussé d’où une plus forte consommation d’énergie.

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 généralement nécessaire.

Le broyage du phosphate pour la fabrication d’acide phosphorique 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 sur broyé conduit au contraire à un degré de décomposition plus élevé, et provoque. Une attaque très poussée, ce qui permet d’augmenter la température et d’obtenir un semi hydrate plus stable.

**2-Attaque du phosphate :**

L’attaque du minerai phosphaté par l’acide est réalisée dans une série de cuves en présence d’une agitation appropriée permettant l’homogénéisation de la bouillie et la maintient en suspension des cristaux formés.

Les réactions qui se produisent (dilution de l’acide sulfurique et attaque du minerai) sont largement exothermiques, comme la température du milieu conditionne la forme cristalline du sulfate de chaux, le contrôle de la température de la cuve d’attaque s’avères important, il nécessite l’élimination des calories en excès moyennant un système d’évocation par sous vide dont l’appareil est le ‘’ Low level flash cooler ‘’ (LLFC).

**3-Section filtration :**

La filtration se fait en trois étapes :

La bouillie d’attaque est alimentée vers l’auge de distribution du filtre horizontal à cellules basculantes sous vide BIRD-PRAYON. Une première partie du filtrat de production, permet le contrôle de la teneur en solide dans la bouillie 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 bouillie 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

Pré secteur

Secteur faible

Secteur moyen

 Secteur fort

**Figure1 :** schéma du filtre

 **4-** **Système de lavage des gazes :**

Le système de lavage des gaz reçoit les gazes fluorés venant de :

* La cuve d’attaque.
* Les cuves de digestion.
* La hotte du filtre BIRD-PRAYON.

Il est destiné à abattre la quantité de fluor rejetée à l’atmosphère.

 Ciel cuve

 d’attaque

 Ciel cuve

 De digestion

Hotte filtre

 Gaz épurés

 Eau

 Lavage des

 gaz

 Eau fluorée

 **Figure2 :** schéma bloc du lavage des gaz de l’attaque filtration

**5-Concentration de l’acide produit :**

L’acide phosphorique préparé par les procédés classique titré 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 54 %. Il convient donc de concentrer cet acide.

Trois procédés sont employés :

* + - L’évaporation directe par barbotage d’air chaud
		- Le chauffage indirect de l’acide suivi d’évaporation sous vide
		- L’évaporation par combustion immergée

Le deuxième procédé est le plus employé surtout lorsqu’on excédent de vapeur basse pression est disponible pour le chauffage de l’acide, vapeur provenant en particulier des ateliers des utilités.

 **Figure3 : Schéma récapitulatif des processus de fabrication de P2O5**

**Stockage soufre**

**Stockage phosphate**

**Soufre**

 **Phosphate**

**Production acide sulfurique et vapeur** sulfurique

**Broyage phosphate**

**Attaque/ filtration**

**Stockage acide sulfurique**

 **Acide sulfurique**

**Acide phosphorique 29%**

**Acide phosphorique 54% CL**

**Acide phosphorique 54% NCL**

**Concentration**

**Sujet de stage:**

**Analyse de phénomène d’encrassement**

**Amélioration des performances de l’atelier de concentration d’acide phosphorique**

**Introduction**

La fabrication d’acide Phosphorique selon la plupart des procédés par voie humide, permet de

Produire un acide phosphorique à une teneur en P2O5 de 27% à 45% .Cette faible teneur en

P2O5 rend la commercialisation d’acide phosphorique difficile suite aux :

 -Transport inutile d’eau (produit dilué)

 -problèmes liés à la réalisation de certains formules d’engrais.

D’où, la nécessité de concentrer l’acide phosphorique généralement à une concentration de 54% P2O5 et ce pour les raisons suivantes :

 -Réduction du coût de transport.

 -Au-delà de 54% P2O5 ,l’acide devient visqueux ,le taux de solide élevé augmente l’abrasion, l’acide sulfurique libre et le fluor élevés accentuent la corrosion, ce qui nécessitent des matériaux plus nobles et coûteux ;

 -Aux environs de 45%, la corrosivité de l’acide est maximale.

Le fait de concentrer l’acide phosphorique de 27-30 % à 45-54 % P2O5, est une nécessité. C’est ainsi que les unités de concentration représentent une étape importante dans la chaîne de fabrication de l’acide phosphorique. Néanmoins les unités de concentration se heurtent à des limitations de leur capacité de production due principalement aux différents problèmes d’exploitation et aux problèmes liés aux équipements faisant partie de l’installation de concentration telle que : le bouilleur, l’échangeur de chaleur, le laveur condenseur, la pompe d’acide produit, la pompe de circulation.

Le pressent travail a pour objectif :

* la recherche des causes qui affectent la marche des unités de concentration, en appuyant sur le problème d’encrassement.
* la recherche des conditions d’exploitation qui permettent d’améliorer la productivité et la disponibilité des concentrateurs.

**1. Cycle de concentration :**

Trois lignes identiques opérant en parallèle sont prévues pour réaliser la production de l'acide concentré. La description faite ci-après pour la ligne A est applicable aux deux autres.

La concentration de l'acide, par évaporation sous vide, est réalisée dans une boucle de circulation comprenant: un évaporateur, une pompe de circulation, un filtre et un échangeur de chaleur. Le débit en circulation est tel que la différence de température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur soit d'environ 3°C. Le filtre est destiné à protéger les tubes de l'échangeur d'un bouchage possible par des grands morceaux de fluosilicates qui seraient se détacher des parois du bouilleur ou des tuyauteries. L'échangeur est placé suffisamment bas sous le niveau liquide dans l'évaporateur pour éviter que l'ébullition ne survienne ni dans ses tubes ni dans la tuyauterie de sortie. Ceci et le petit Δt permettent de minimiser l'encrassement de l'échangeur est d'avoir un plus long cycle d'opération.

L'acide faible à concentrer est alimenté à la sortie de l'échangeur où il se mélange au grand débit d'acide surchauffé par l'échangeur de quelques degrés au-dessus de sa température d'ébullition à la pression de travail. Pour une pression absolue définie dans l'évaporateur et une température d'ébullition définie également, correspond une concentration en P2O5. Le débit d'acide faible alimenté sera donc contrôlé par la température de sortie de l'acide concentré.

La niveau d’acide dans le bouilleur est maintenu constant par un trop plein de prolongement vers le bas, ce trop plein qui constitue la colonne barométrique de production, directement raccordé à l’aspiration d’une pompe.

Une addition d'anti-mousse peut éventuellement être faite dans l'évaporateur en cas de formation de mousses.

Les matières évaporées passent dans un séparateur centrifuge PRAYSEP qui sépare les gouttelettes d'acide, les collectes et les renvoie dans la boucle de circulation. Ensuite, elles sont condensées dans le condenseur à contact direct alimenté en eau de mer. L'eau de mer usée coule vers le bac de garde hydraulique d'où par débordement, elle rejoint le canal de retour à la mer. Les incondensables sont extraits du condenseur au moyen de la pompe à vide.

Le débit de vapeur alimenté vers l'échangeur est maintenu constant au cours de la durée du cycle d'opération, grâce à une boucle de régulation de débit. La pression de la vapeur dans la tuyauterie vers l'échangeur augmente progressivement durant le cycle d'opération en fonction des incrustations se produisant dans les tubes de l'échangeur, cette pression est également ajustable en fonction de l'ouverture de la vanne vapeur.



Figure4. Schéma descriptif du procédé concentration d’acide phosphorique

(1): échangeur de chaleur ;

(2) : Bouilleur ;

(3) : pompe de circulation ;

(4) : Pompe à vide ;

(5) : Laveur condenseur ;

**2. Analyse de la marche de l’atelier de concentration**

Les problèmes qui affectent la marche des concentrateurs peuvent être classés en trois catégories principales :

 -la première concentre les arrêts mécaniques dus au disfonctionnements des équipements qui font partie de la boucle de circulation du concentrateur et qui sont :

1.le bouilleur ;

2.le condenseur ;

3.l’échangeur ;

4.le filtre à panier ;

5.la pompe de circulation ;

6. la pompe d’acide produit ;

 -la deuxième représente la fréquence de lavage des concentrateurs suite à l’encrassement prématuré des bouilleurs et des échangeurs de chaleur.

 -la troisième touche en particulier les causes externes telle que le manque des utilités (vapeur,eau de mer,acide 29%) et indisponibilité des bacs de stockage.

**2.1 Les causes d’arrêts mécaniques**

Les tableaux ci-après nous représentent les heures d’arrêt des équipements durant les deux dernières années de fonctionnements. Les bases de calcul sont relevées à partir des bilans annuels de l’atelier.(tableaux annexe II)

**Evaluation chiffré de perte en P2O5 du à l’encrassement pour l’année2004 :**

**Echelon A**

|  |  |
| --- | --- |
| **Process*** lavage
* travaux de procède (nettoyage condenseur+boucle)
* travaux de procède (nettoyage bouilleur)
* vidange et remplissage (acide et eau)
* autres
 | 387,42176,8569,55182,5017,58 |
|  total | 833,90 |

**Tableaux 2 :** les heures d’arrêt pour l’échelon A pour l’année 2004

La production instantanée, sur 24heures pour un échelon est 474 T P2O5/24H

Donc 34,74\*474=16 466 Tonnes de P2O5 par jour

16 466\*500 DH =**8 233 000 DH/an**

avec 34.74 est le nombre des heures total diviser par 24 heures et 500 est le prix d'une tonne de l’acide 54% moins le prix d'une tonne l’acide 29%

**Echelon B**

|  |  |
| --- | --- |
| **Process*** lavage
* travaux de procède (nettoyage condenseur+boucle)
* travaux de procède (nettoyage bouilleur)
* vidange et remplissage (acide et eau)
* autres
 | 371,17193,0846,92204,2017,10 |
|  Total | 832,47 |

**Tableaux 3** : les heures d’arrêt pour l’échelon B pour l’année 2004

Donc 34,68\*474= 16 438 Tonnes P2O5

16 438\*500 =**8 219 000 DH/an**

**Echelon C**

|  |  |
| --- | --- |
| **Process*** lavage
* travaux de procède (nettoyage condenseur+boucle)
* travaux de procède (nettoyage bouilleur)
* vidange et remplissage (acide et eau)
* autres
 | 386,38194.9075,75188,3820,05 |
|  Total | 865,47 |

**Tableaux 4.** Les heures d’arrêt pour l’échelon C pour l’année 2004

36 \* 474=17 064 Tonnes P2O5

17 064\*500=**8 532 000 DH/an**

**Total des trois échelons :**

8 233 000 +8 219 000 +8 532 000= **25 283 000 DH/année 2004**

**Evaluation chiffré de perte en P2O5 du à l’encrassement pour l’année 2005:**

**Echelon A**

|  |  |
| --- | --- |
| **Process*** lavage
* travaux de procède (nettoyage condenseur+boucle)
* travaux de procède (nettoyage bouilleur)
* vidange et remplissage (acide et eau)
* autres
 | 206,1782,0847,50106,337,5 |
|  Total | 449,58 |

**Tableaux 5**: les heures d’arrêt pour l’échelon A pour l’année 2005

18,73\*474=8 878 Tonnes P2O5

8 878\*500=**4 439 000 DH/an**

**Echelon B**

|  |  |
| --- | --- |
| **Process*** lavage
* travaux de procède (nettoyage condenseur+boucle)
* travaux de procède (nettoyage bouilleur)
* vidange et remplissage (acide et eau)
* autres
 | 195,25115,4335,5884,756,00 |
|  Total | 437,02 |

**Tableaux 5**: les heures d’arrêt pour l’échelon B pour l’année 2005

18,20\*474=8 626.8 Tonnes P2O5

8 626.8 \*500=**4 313 400 DH/an**

 **Echelon C**

|  |  |
| --- | --- |
| **Process*** lavage
* travaux de procède (nettoyage condenseur+boucle)
* travaux de procède (nettoyage bouilleur)
* vidange et remplissage (acide et eau)
* autres
 | 211,97110,4328,0099,332,80 |
|  Total | 452,53 |

**Tableaux.6** : les heures d’arrêt pour l’échelon C pour l’année 2005

18,85\*474=8 349.9

8 349.9\*500=**4 174 900 DH/ans**

**Total des trois échelons :**

4 439 000 +4 313 400 +4 174 900= **8 932 200 DH/année 2005**

il en résulte de ses tableaux que le problème d’encrassement a des effet énorme sur la production annuelle, même si on voit une diminution importante des perte en P2O5 dans l’année 2005 par rapport à l’année 2004,cette diminution est du à l’augmentation de cycle de production des échelon (300 heures ou lieu de 175 heures).ce qui amène à la nécessité de traitement de ce phénomène.

**3. Notions sur l’encrassement**

L’encrassement qui, sous sa forme la plus générale, peut être défini comme l’accumulation d’éléments solides indésirables sur une interface, affecte un grand nombre d’opérations industrielles. Selon la classification établie en 1978 par Epstein [*Epstein 1978*], il existe cinq grands types d’encrassement différents :

- La corrosion ;

- l’encrassement biologique ;

- l’encrassement par réaction chimique ;

- l’entartrage ;

- l’encrassement particulaire ;

Quel que soit le phénomène d’encrassement considéré, il est plus ou moins critique selon la nature des fluides employés et/ou la conception des échangeurs. Dans les situations réelles d’encrassement, il est bien évident que ces différents mécanismes interagissent ou se superposent de manière plus ou moins complexe.

**3.1 La corrosion**

L’encrassement par corrosion est le résultat d’une réaction chimique ou électrochimique entre la surface de transfert de chaleur et le fluide en écoulement [*Laque et Copson* *1963*]. Les produits qui se forment et s’accumulent sur la surface créent l’encrassement.

Il s’agit là d’un mécanisme de corrosion *in situ*. Lorsque l’encrassement est dû à des produits de corrosion générés *ex situ*, l’encrassement correspondant est de type particulaire. Il existe différents types de corrosion :

- la corrosion uniforme caractérisée par une perte d’épaisseur régulière mais dont la vitesse n’est pas forcément proportionnelle au temps ;

- la corrosion par piqûres où l’attaque est limitée à des zones de très petites surfaces ;

- la corrosion fissurante à l’échelle microscopique intergranulaire ou transgranulaire ;

- la corrosion sélective où seul un élément d’un alliage subit une attaque sélective ;

**3.2 L’encrassement biologique**

L’encrassement biologique est dû au développement de micro-organismes qui créent un film encrassant au contact de la surface d’échange [*Duffau et al 1991*]. Il peut être causé par trois grands types de micro-organismes :

- les bactéries dont le développement est dû à un apport nutritif de type hydrocarbures ;

- les algues dont le développement est dû à la présence d’énergie solaire avec photosynthèse ;

- les champignons dont le développement est dû aux changements des conditions ambiantes telles que l’humidité, la température ou le pH.

Dans certains cas extrêmes, il peut même être caractérisé par l’apparition de coquillages.

**3.3 L’encrassement par réaction chimique**

L’encrassement par réaction chimique est dû à la présence d’une réaction chimique au voisinage d’une surface d’échange [*Lund et Sandhu 1981*]. Les produits solides ainsi formés s’y déposent. Il s’agit le plus souvent d’une réaction de polymérisation qui implique la formation d’un dépôt de haut poids moléculaire. Les vitesses de telles réactions chimiques dépendent fortement de la température, de la pression, de la concentration et de la présence d’éléments catalyseurs. Toutefois, la vitesse globale du mécanisme de dépôt dépend aussi de la dynamique des phénomènes de surface et de transfert.

**3.4 L’entartrage**

L’entartrage d’une surface d’échange est généralement associé à la production d’un solide cristallin à partir d’une solution liquide [*Rodier 1971*]. Il dépend donc fortement de la composition des eaux industrielles. L’entartrage se matérialise par une formation d’incrustations adhérentes et dures sur les surfaces d’échanges généralement métalliques. Pour qu’il y ait entartrage, deux conditions doivent être remplies :

- la limite de solubilité du sel contenu dans l’eau doit être dépassée ;

- la vitesse de dépôt doit être suffisamment rapide.

 **3.5 L’encrassement particulaire**

Il s’agit du dépôt puis de l’accumulation, sur les surfaces d’échange, de particules transportées par l’écoulement de fluides industriels tels que :

* l’eau des chaudières contenant des produits de corrosion ;
* l’eau des tours de refroidissement ;
* les écoulements gazeux chargés de particules tels les résidus solides de combustion, ou les poussières résultant de l’incinération de déchets ménagers.

Toutefois, les types d’encrassement les plus fréquemment rencontrés dans l’industrie sont l’encrassement particulaire et l’entartrage [*Epstein 1983*].

Nous nous focalisons notre étude a l’encrassement chimique qui est majoritaire dans l’atelier de concentration d’acide phosphorique.

**4. Effets de l’encrassement sur les performances thermiques d’un échangeur tubulaire**

Phénoménologiquement, l’encrassement est un problème transitoire de chaleur et de masse qui nécessite l’action simultanée de plusieurs processus complexes. Epstein [*Epstein 1983*] a décomposé les mécanismes d’encrassement selon 5 événements séquentiels :

- L’initiation comme étant le temps nécessaire avant la formation du dépôt sur une surface propre. Il faut signaler que, dans la grande majorité des études expérimentales traitant de l’encrassement particulaire sur des tubes d’échangeurs [*Glen et al 1992, Grillot 1989, Grillot et Icart 1997*], la phase d’initiation du processus d’encrassement n’est pas détectée.

- Le transfert de particules à la paroi selon différents mécanismes : diffusion brownienne, impaction inertielle, thermophorèse, ou diffusion turbulente (Figure I.6).

- L’adhésion des particules sous l’effet des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques ou capillaires.

- Le réentraînement des particules déposées dû aux forces de cisaillement s’exerçant sur le dépôt, à l’érosion ou à l’écaillage.

- Le vieillissement du dépôt caractérisé par un changement de texture et une usure dudit dépôt.

De ces cinq mécanismes, le transport à la paroi est celui qui a été le plus étudié



 **(1) : Impaction inertielle**

 **(2) : Diffusion browienne**

 **(3) : thermophorése**

 **(4) : Projection turbulente**

 **Figure 5**: Mécanismes de transfert de particules à la paroi

Il dépend fortement de la nature de l’écoulement et de la taille des particules. En effet, le diamètre des particules joue un rôle important dans la détermination du régime de transport à la paroi. L’interaction entre les particules et l’obstacle se trouvant dans l’écoulement est généralement caractérisée par le nombre de Stokes *Stk*. Ce nombre est un paramètre sans dimension qui dépend du diamètre de la particule et qui rend compte de sa facilité à suivre l’écoulement. Il s’écrit comme le rapport entre les forces d’inertie et de traînée auxquelles est soumise la partic

****

où *Ls* est la dimension caractéristique de la surface de collecte.

Ainsi, une classification des différents régimes de dépôt a été établie :

- Si *Stk* < 0,004, les particules sont de taille inférieure ou égale au micromètre et le dépôt est contrôlé par le phénomène de diffusion brownienne. La thermophorèse s’ajoute lorsqu’il existe un gradient de température entre le fluide et la paroi ;

- Si 0,004 < *Stk* < 0,125, le dépôt se fait par les fluctuations turbulentes de l’écoulement, les particules sont encore de petites dimensions ;

- Si *Stk* > 0,125, l’impaction inertielle contrôle le transport des particules puisque les effets de la turbulence de l’écoulement s’atténuent pour des particules de grandes dimensions.

D’autre part, un travail considérable a déjà été réalisé dans le domaine de la modélisation des phénomènes de dépôt. Le Tableau I.3 présente une liste chronologique, loin d’être exhaustive, des modèles de dépôt proposés dans la littérature pour l’encrassement particulaire :



**Tableau 8 :** Quelques modèles de dépôt liés à l’encrassement particulaire

Ces modèles laissent tous apparaître que le flux de dépôt est fonction de la concentration de particules dans l’écoulement.

En revanche, beaucoup moins d’attention a été portée sur la détermination de méthodes prédictives de l’encrassement sur les surfaces d’échange. En effet, très peu d’équations existent pour prédire les résistances d’encrassement et les pertes de charge des échangeurs de chaleur sous conditions encrassantes.

Kern et Seaton [*Kern et Seaton 1959*] ont proposé un modèle simple décrivant l’évolution des résistances d’encrassement telle que :

****

Où *d* est la densité de flux massique de dépôt considérée comme constante, et *r* est la densité de flux massique de réentraînement proportionnelle à *Rd.*

En intégrant l’équation ( I.10), il vient :

 ****

 *Ou Rd\** est la résistance d’encrassement asymptotique et *A* une constante qui est fonction des propriétés du système.

Ce type de comportement est caractéristique des dépôts fragiles s’écaillant facilement sous l’influence des forces de cisaillement provoquées par le passage du fluide. Le comportement asymptotique de cette résistance a été observé de nombreuses fois dans des situations d’encrassement particulaire. Dans la pratique, les courbes expérimentales présentent une évolution en dents de scie due au réentraînement d’une partie du dépôt par paquets.

Lorsque la densité de flux massique de dépôt *d* est constante et qu’il n’y a pas de réentraînement, ou lorsque la différence entre *d* et *r* est constante, alors la résistance d’encrassement s’écrit :

****

Où *C* représente le taux d’accroissement de la résistance d’encrassement.

Ce type de comportement caractérise les dépôts dits durs et adhérents.

La Figure I.7 représente les différents types d’évolution de la résistance d’encrassement en fonction du temps :



Figure.6 : Evolution de la résistance d’encrassement en fonction du temps

Dans un échangeur classique constitué d’un fluide chaud et d’un fluide froid séparés par une paroi (Figure I.8), le transfert de chaleur du fluide chaud vers le fluide froid peut être décomposé comme suit :

- convection fluide chaud – paroi (coefficient d’échange convectif *hext* supposé constant)

- conduction à travers la paroi (de conductivité thermique d’épaisseur *e*, et de surfaces externe et interne *Sext* et *Sint* )

- convection paroi fluide froid (coefficient d’échange convectif *hint* supposé constant)

Le flux de chaleur *p* transmis du fluide chaud au fluide froid s’écrit alors :

 ****

Où *T* est la différence moyenne de température entre les fluides chaud et froid.

Le coefficient d’échange global (*hg*)*p* en conditions propres rapporté à la surface extérieure est alors obtenu par :



****

Ce coefficient d’échange global correspond à l’inverse d’une résistance thermique *Rp*.



Figure.7 : Schématisation du problème

Au bout d’un certain temps de fonctionnement de l’échangeur, la paroi d’échange se recouvre d’un film d’encrassement. Ces dépôts ont une conductivité thermique faible et constituent des couches isolantes supplémentaires s’opposant à l’échange. En considérant que le coefficient d’échange convectif *(hext)p* ne varie pas avec l’encrassement, le coefficient d’échange global *(hg)d*, ou en d’autres termes la conductance, en conditions encrassantes rapporté à la surface extérieure est alors obtenu par :

 ****

En soustrayant les équations ( I.14 ) et ( I.15 ) il vient :

 ****

Les effets de tels dépôts peuvent alors être déterminés en connaissant les valeurs de la résistance d’encrassement et du coefficient d’échange global 

Dans le but de quantifier les effets de l’encrassement sur le transfert de chaleur, une approche alternative [*Miller 1967*] a été proposée. Elle consiste à définir un paramètre de dégradation des échanges *H* comme une fonction des coefficients d’échange globaux en conditions propres et en conditions encrassantes tel que :

****

**Conclusion**

Cette partie est une étude bibliographique assez générale mais non exhaustive sur les échangeurs de chaleur ainsi que sur les différents types d’encrassement. Il met en évidence que la perspective de l’encrassement des surfaces d’échange est un frein non négligeable à la récupération d’énergie.

**5. Paramètres de marche :**

 **Paramètres principaux**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| -Pression absolue : levide(56-64 Torr)(On le maintient constant 61 Torr) | -Vide poussé | -Débit d’eau de mer élevé.-Problème de vanne casse vide. | -Diminution de T°c.-Pertes de P2O5 par entraînement.-Pertes de vapeur secondaire.  | -Régler le débit d’eau de mer.-Contrôle de la vanne casse vide PCV016. |
|  | Vide faible | -Problème au niveau de la pompe à vide.-Faible débit d’eau de mer.-Problème de vanne casse vide. | -Augmentation de T°c.-Déclanchement de l’échelon.-Problème au niveau de la concentration de l’acide produit.  | -Contrôle de l’ampérage de la pompe à vide.-Régler le débit d’eau de mer.-Contrôle de la vanne casse vide. |
|  Température(70-90 °C) | T°c élevé | -Problème au niveau du vide.-Débit élevé de la vapeur secondaire.-Débit faible de l’acide 29%. | -Augmentation de la T°c de la boucle.-Déclanchement de l’échelon.-Problème au niveau de la concentration de l’acide produit. | -Régler le vide.-Régler le débit de la vapeur secondaire.-Régler le débit de l’acide 29%. |
| Densité acide produit (1635 - 1670) | faible | Problème au niveau de l’attaque filtration | -Le titre du P2O5 diminue.-Diminution de la pression de la boucle.-Diminution de l’ampérage du P01.-Augmentation de la consommation de la vapeur et des utilités | Réglage du titre au niveau de l’attaque filtration. |

**Tableau 9** : paramètre de marche principaux

 **Paramètres secondaires :**

**Niveau de bouilleur :** [30-90%], on le maintient toujours constant à une valeur de 60% une augmentation de niveau entraîne une augmentation de pression et de température donc des problème de la concentration d’acide produit.

**Ampérage de la pompe de circulation pp01 :** [35-300A] une augmentation d’ampérage implique une augmentation de pression de pompage de la pompe ce qui indique Le débouchage de filtre à panier et l’encrassement du bouilleur .donc la nécessité d’un nettoyage mécanique.

**Pression au refoulement de pp01 :** [1,3-3bar] il indique le niveau d’encrassement dans le bouilleur.

**Pression d’encrassement :** [1,2-6bar] il indique le niveau d’encrassement dans l’échangeur de chaleur.

**Débit de l’eau de mer :** [150-1180m³/h] cet eau est utilisé pour la création de vide et pour le lavage des gaz dans le laveur donc il dépens à la pression absolue

**Débit de sortie de l’acide produit 54% :** [10-45%] dépens de la cadence et la production journalière.

 **6- Les causes de problème d’encrassement :**

**6.1 Les réactions de précipitations :**

Les phosphates naturels formes principalement de fluorapatite de formule générale [Ca3 (PO4)2]. CaF2 ont pour réaction principale d’attaque par l’acide sulfurique.

Ca3 (PO4)2 + 3 H2SO4 + 6H2O3  3Ca SO 4**.** 2 H2O +2H3PO4+ Chaleur

 Cette réaction principale peut se diviser en deux phases :

* **Phases de dissolution du phosphate :**

 Ca3 (PO4) 2 + 4 H+  3 Ca2+ + 2 H2PO4-

 H2PO 4- + H+  H3PO4

* **Phase de cristallisation du sulfate de calcium :**

 Ca2+ + SO42- +2 H 2O [CaSO4, 2H2O]

Lorsque le rapport H3PO4 / H2SO4 dans le milieu réactionnel est élevé, on considère que cette réaction globale s’effectue en deux étapes :

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

 Ca3 (PO4)2 +4 H3PO4 3 CaH 4(PO4)2

* La réaction entre le phosphate monocalcique et l’H2SO4 pour former l’acide phosphorique et le gypse :

 3 CaH4 (PO4)2 + 3 H2SO 4 + 6 H2O 2CaSO4 .2 H2O +6 H3PO4

la qualité de l’acide porte sur la teneur en P2O5 et celle des impuretés, or, ces dernières ont une influence directe sur la marche de la concentration, puisque c’est l’acide produit qui est affecté, lors de sa fabrication, par des réactions secondaires et parasites. Donc il est nécessaire de connaître la nature de ces impuretés, ainsi que leurs effets durrant les différentes étapes de la production.

L’analyse d’un échantillon représentatif du phosphate utilisé, nous donne une idée sur les impuretés majeurs présentes, et qui sont :

Aluminium, fer, magnésium, calcium, sulfate, fluor, silice, carbonates de calcium et matières organiques.

**Aluminium (Al3+) :**

 Il déduit de l’effet négatif du fluor sur la cristallisation, en le fixant sous forme de AlF , et influe favorablement sur la taille des cristaux du gypse. La fixation du fluor par l’aluminium, empêche également les fines particules de CaF2 il a l’avantage de réduire la corrosion des équipements par le fluor.

 A défaut d’alumine Al2O3, il est conseillé d’ajouter AlPO4.

Cependant, à des teneurs qui dépassent 3% en alumine, on peut avoir une influence défavorable sur :

* La clarification de l’acide concentré.
* Augmentation de la densité
* Augmentation de la viscosité du milieu

**Fer (Fe3+) :**

Comme l’aluminium, le fer est présent en Fe2O3 dont plus que la moitié passe en solution dans l’acide produit.

Une teneur élevée en Fe2O3 entraîne :

* Une consommation de l’acide phosphorique concentré et précipitation sous forme de phosphate ferreux et ferrique cristallisés dérivant ainsi sur les pertes en P2O5.
* Une réduction importante du rendement chimique et filtrabilité du gypse pour des phosphates contenant plus que 2% de Fe2O3
* La formation des dépôts solides lors du stockage.

**Magnésium (Mg2+)**

Il passe entièrement avec l’acide au cours de sa fabrication, une partie précipite sous forme de MgSiF6. 6H2O, après refroidissement de l’acide lors du stockage et la clarification. Le magnésium est une impureté indésirable à des teneurs élevées, les réductions de filtrabilité et du rendement chimique sont importantes. En plus, il y a augmentation importante de viscosité de l’acide, et par suite augmentation des pertes de charges dans les conduites. Ceci influence sur les performances des pompes et agitateurs…

**Calcium et sulfate (CaO et SO3) :**

Il est impossible de considérer leurs effets séparément, comme les ions Ca2+ et SO3 sont liées par l’équilibre :

 **Ca2+ + SO4 CaSO4**

La cristallisation s’opère dans un excès de SO4 , si à la place les ions Ca2+ sont en excès, on obtient des cristaux minces entraînant une mauvaise cristallisation .

D’autre part, une teneur élevée en CaO , conduit à une consommation excessive d’acide sulfurique, au même titre qu’une diminution de SO3 dans le phosphate .

**Fluor (F-) :**

Une teneur élevée en CaF2 provoque une grande consommation d’acide sulfurique pour former l’acide fluorhydrique selon la réaction :

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

Celui-ci , en plus de sa haute corrosivité , se combine avec la silice et donne des complexes fluorés qui bloquent les processus de cristallisation du gypse. Ces réactions font augmenter considérablement la température.

**Silice (SiO2) :**

La silice se trouve généralement sous forme de quartz ou dans l’argile présent avec la roche du phosphate (silice active ou silice réagissant).

Le fluor réagit avec la silice pour former l’acide H2SiF2 qui pour effets :

* L’amélioration de la cristallisation.
* La diminution du taux de solide et de la teneur en CaO dans l’acide produit.

La silice permet de limiter la corrosion causée par l’élément fluor, toute fois un excès de silice, s’il n’a pas de conséquences défavorables sur la réaction, peut entraîner l’abrasion du matériau.

Carbonate de calcium et matières organiques :

 En plus des consommations excessives d’acide sulfurique, les carbonates sont responsables du dégagement du gaz carbonique. Qui, à son tour, engendre avec les matières organiques (formation des mousses) un blocage de la croissance des cristaux de gypse.

Les réactions provoquées par les impuretés contenues dans le phosphate :

* si le phosphate est riche en CaCO3, il y a décomposition du carbonate avec formation de sulfate de calcium.

#####  CaCO3 + H2SO4 + H2O CaSO4. 2H2O + CO2

L’acide fluorhydrique agit sur la silice en donnant soit l’acide fluosilicique, soit le tétra fluorure de silicium selon les réactions suivantes :

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

 **4 HF + SiO2 SiF4 + 2 H2O**

 **-** le phosphate contient en plus de Na2O et K2O qui réagissent avec l’acide fluosilicique selon les réactions suivantes :

 **H2SiF6 + Na2O Na2SiF6 + H2O**

 **H2SiF6 + K2O K2SiF6 + H2O**

* la majorité des oxydes métalliques (Fe2O3, Al2O3, MgO, CaO) passent en solution et dégrade partiellement l’acide phosphorique selon les réactions :

 **Fe2O3 + 2 H3PO4 2FePO4.H2O + H2O**

 **Al2O3 + 2H3PO4 2AlPO4.H2O + 3 H2O**

 **3 MgO + 2 H3PO4 Mg3 (PO4)2 + 3 H2O**

 Avec l’acide sulfurique les oxydes métalliques réagissent selon :

 **Fe2O3 + 2H2SO4 Fe2 (SO4)3 + 3 H2O**

 **Al2O3 + 2H2SO4 Al2 (SO4)3 + 3 H2O**

 **MgO + H2SO4 MgSO4 + H2O**

 **Nature du dépôt**

Sur la base des résultas d’analyse, de la matière encrassante des bouilleur et des échangeurs de chaleur, qui ont été effectué a laboratoire du CERPHOS révèle ce qui suit :

|  |  |
| --- | --- |
|  Eléments |  % dans le dépôt |
|  O F- Na Mg Al Si P S K Ca |  34,64 31,76 0,26 5,12 5,35 0,11 3,85 8,38 0,10 10,41 |
|  Total |  100 |

**Tableau 10** : analyse chimique de dépôt collectés de l’unités de concentration

L’analyse diffractométrique montre la présence des espèces chimiques cristallisées

* l’anhydride (CaSO4 )
* la ralstonite (Na 1,2 Mg 1,2 Al 0.8 (F1OH)6 H2O )
* le gypse Ca SO4,2H2O

Les propositions de ses espèces sont :

|  |  |
| --- | --- |
|  Espèces  |  % dans le dépôt |
|  Anhydride Ralstonite gypse |  35,5 60,6 3,9 |
|  Total |  100 |

**Tableau 11** : analyse chimique des espèces chimique cristallisés

**Interprétation :**

Nous avonsreprésenté dans ses deux tableaux les différents éléments qui sont à l’origine de l’encrassement dans les concentrateur avec leur pourcentage dans le dépôt, et on voit que l’oxygène el le fluor occupent la majorité de la masse de dépôt, donc il s’agit principalement de fluosilicates de sodium et de potassium

Et des oxydes métalliques.

**6.2 La solubilité :**

On peut déduire que la faible teneur en P2O5 et augmentation de température favorisent la solubilité des impuretés. Le facteur solubilité des impuretés reste prédominant dans la désursaturation et emmagasine plus d’impuretés qu’il faut.

Ce qui engendre des dépôts au niveau des tubes de l’échangeur de chaleur ainsi que les paroi de bouilleur.

Lors de la concentration de l’acide, les constantes de solubilité de différents composés diminuent. Il s’agit essentiellement du Na2SiF6, K2SiF6 et du CaSO4 (qui en plus va changer de forme cristalline ; de gypse il passe en hémihydrate). Cela a pour conséquence la production de solides qui vont en partie s’incruster sur les parois.

Les constatations suivantes peuvent être faites :

* La solubilité des fluosilicates diminue avec la teneur en P2O5.
* La solubilité du fluor diminue également lorsque la teneur en P2O5 de l’acide augmente.



**Figure 8 : Solubilité de K2SiF6 (%) dans l’acide phosphorique en fonction de la température**

****

**Figure9 : Solubilité de Na2SiF6 (%) dans l’acide phosphorique en fonction de la température**

****

**figure10 : Solubilité des fluosilicates (%) de sodium et de potassium**

**dans l’acide phosphorique**

Ces incrustations, si elles sont trop importantes, gênent la bonne marche de l’installation. Il faut donc les enlever régulièrement. Cela s’effectue par un lavage régulier à l’eau ou à l’acide sulfurique dilué. Ce lavage est prévu pour durer 12 h par semaine. Afin d’éviter l’arrêt ou la diminution de capacité de la section attaque, la capacité instantanée des concentrations a été prévue pour pouvoir effectuer ces arrêts pour nettoyage. Elle est de 1422 T P2O5 / 24h.

Afin de réduire ces arrêts pour nettoyage, différents principes ont été suivis lors de la conception de l’installation. Il s’agit :

* De placer l’échangeur sous une charge hydrostatique suffisante: elle a pour objet d’éviter l’ébullition de l’acide dans les tubes. En effet, en cas d’ébullition, les surconcentrations locales qui se forment accélèrent le processus d’incrustation. De plus, les vibrations qui sont engendrées risquent de briser les tubes.
* D’introduire l’acide dilué à la circulation d’acide concentré après passage dans l’échangeur. Cela permet :
* D’une part d’éviter de déposer les sels apportés par l’acide faible directement sur les tubes de l’échangeur.
* D’autre part d’éviter la mise en ébullition de l’acide car l’acide à évaporer est « déjà concentré ».
* D’assurer un grand débit de circulation d’acide concentré pour maintenir une faible différentielle de température Δtac sur l’évaporateur. Cela permet :
* D’une part d’augmenter la vitesse dans les tubes ce qui diminue la vitesse d’incrustation ;
* Cela permet également de travailler avec une faible différence de température entre l’entrée et la sortie de l’échangeur ; ce qui diminue la vitesse d’incrustation.

Les incrustations peuvent également être limitées en travaillant avec 1% de solides dans l’évaporateur. Ces solides ont un double rôle. D’autre part ils servent de germes lors de la précipitation des impuretés et d’autre part ils nettoient l’échangeur lors de leur passage (par érosion).

La concentration en acide phosphorique influence la solubilité de l’acide fluosilicique et des fluosilicates.

**6.3 Le taux de solide :**

L’augmentation du taux de solide dans l’acide à l’entrée de la boucle de concentration, constitue un ensemencement favorisant la cristallisation par la croissance des cristaux.

En effet les sels formés lors de la concentration tendent à se déposer sur les cristaux déjà existants sur les parois des équipements. Donc, au fur et à mesure que la taille des cristaux est grande, le phénomène de l’encrassement est plus lent.

D’autre part, le solide introduit crée une turbulence minimisant le filament laminaire qui se trouve tout proche des parois et qui accentue le collage des dépôts.

**6.4 La dépression :** (le sou vide)

Le sous vide ou la pression absolue qui sert à aspirer les gazes accumuler dans le bouilleur vers le laveur condenseur aspire avec lui des gouttelettes d’acide qui restent coller sur les paroi de bouilleur et provoquent ainsi le dépôt de solide,

**6.5 La température des parois :**

La température des parois de bouilleur et de condenseur contribue dans la formation de dépôt puisque les gazes dégagées de l’acide concentré se condensent et se cristallisent sur ses parois.

**7. L’influence de l’encrassement sur les concentrateurs :**

 **7.1 Au niveau de l’échangeur de chaleur :**

Augmentation de la surface d’échange et de la résistance thermique implique -une augmentation de pression d’encrassement

* diminution de transfert thermique
* augmentation de consommation de vapeur
* la nécessité de nettoyage implique perte au niveau de production
* débouchage et condamnation des tubes

**7.2** **Au niveau de bouilleur**

Diminution du volume utile implique une augmentation de pression dans le bouilleur

Les cristaux qui se forment sur les parois de bouilleur tombent et passent par une conduite à l’aide de la pompe de circulation vers le filtre ce qui engendre :

* Colmatage de filtre
* Augmentation de pression de refoulement de la pompe de circulation
* Augmentation de l’ampérage de la pompe donc la puissance fournit

Donc arrêt immédiat de l’échelon pour le lavage et le nettoyage mécanique

 **7.3** **Au niveau de condenseur :**

Dans le condenseur l’encrassement se fait principalement a l’entrée de vapeur vannant du bouilleur au condenseur ou elle rencontre une température très basse et l’eau de mer ce qui favorise la condensation et le dépôt de solide sur les parois ce qui engendre.

 - Diminution de temps utile

 - augmentation de pression dans la conduite reliant le bouilleur par le condenseur

 - la nécessité de nettoyage

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Entrée échelon****(kg/h)** | **Pourcentage****%** | **Sortie échelon (kg/h)** | **Pourcentage****%** | **Remarques** |
| **P2O5** | **19790** | **30,10** | **19750** | **54** | **Augmentation de 23,90%** |
| **Solides** | **397** | **0,6** | **976** | **2,6** | **Augmentation de 2%** |
| **SO3** | **1315** | **2** | **1347** | **3 ,50** | **Augmentation de 1,50%** |
| **F** | **1183** | **1,80** | **169** | **0,46** | **Baisse de****1,34%** |
| **impuretés** | **1972** | **3,00** | **1111** | **2,98** | **Baisse de 0,02** |
| **H2O** | **34853** | **63,01** | **6557** | **17,83** | **Baisse de 45,18** |
| **Débit liquide****Débit total** | **65746****66143** | **99,39****100** | **36574****37550** | **97,4****100** | **Baisse de 1,99** |

**8. Bilan massique pour la ligne A :**

**Tableau 12** : Bilan massique pour la ligne A

**La matière évaporées :**

Débit totale : 28593 kg/h

P2O5 : 40 kg/h

F : 1014 kg/h

 (SiF4 833 Kg/h)

 (HF 427kg/h )

H2O : 28996 kg/h

**Interprétation :**

On remarque une diminution de taux d’impuretés et de taux de fluor dans la sortie par rapport à l’entrée .pour les impuretés une partie se solidifier en participant dans l’augmentation de taux de solide dans l’acide concentré,et l’autre partie se solidifier sur les tubes de l’échangeur de chaleur et sur les parois de bouilleur.pour le fluor, la majorité de sa masse forme des cristaux de fluosilicates et se dépose sur les paroi des concentrateurs, par contre l’autre partie s’échappe vers l’atmosphère .

 **8.1 Evaluation des pertes de P2O5**

D’après le bilan de masse effectue sur la ligne A on peut généralisée pour les trois ligne :

On a pour les trois échelon 40\*3 = 120 kg/h c.à.d 2,88 tonnes/jour équivalent à

1051,2 tonnes/ans.

on sait que le prix d’un tonnes de P2O5 est de 3000 DH donc,

1 051,2\*3000 = **3 153 600 DH/ans**

 **Conclusion**

L’encrassement est un problème vécu par toutes les industries de monde, et leur effet est néfaste sur la production, plusieurs recherche ont été effectuer dans se domaine, mes les solutions trouvés quelques soit leur effet ne peuvent pas limités complètement ce problème, mes il peuvent accroître la durée de cycle de l’échelon et assurer sa bonne marche.

 **Partie VI :**

 **Solutions proposées**

**1) Amélioration de la qualité d’acide 29% entrant à la concentration :**

La qualité d’acide 29% produit dépend étroitement de la qualité du phosphate valorisé et les conditions de service des unités d’attaque filtration et celles du stockage d’acide 29%. Pour le choix du phosphate adéquat pour les unités de l’atelier phosphorique on doit se baser sur les rapports des impuretés sur la teneur en P2O5 qui doivent être aussi minimum possible.

(FeO3 + MgO ) / P2O5; Al2O3 / P2O5; SiO2 / P2O5 et CaO/ P2O5.

le profil de l’acide 29% P2O5  est le suivant :

|  |  |
| --- | --- |
| phosphate | Acide dilue 29% |
| 30,82 < % P2O5<31,2951,25 <% CaO <51,756,61 <% CO2 <6,882,31 <% SiO2<2,881,64 <% SO3 <1,810,37 <% MgO <0,430,38 <% Al2O3 <0,460,25 <% Fe2O3 <0,293,33 <% F- <3,920,82 <% Na2O <0,961,10 <% H2O <1,38Cl- <257 ppmC.Org<2000 ppm | 28,5 < % P2O5<28,700,40 <% CaO <0,510,50 <% SiO2 <0,540,20 <% MgO <0,420,20 <% Al2O3 <0,230,24 <% Fe2O3 <0,260,90 <% F- <0,970,17 <% Na2O <0,22% K2O <0,05H2SO4<22,4 g/lCl- <479 ppmC.Org<400 ppm |

**Tableau 12** : le profil de l’acide 29% P2O5

 Des mesures ont été prises visant l’amélioration de la qualité d’acide à l’entrée des échelons de concentration, à savoir :

- l’alimentation de unité phosphorique par une qualité de phosphate stable, dont le profil des principaux éléments sont :

 P2O5>31%

 0,3 < SiO2 <0,4%

 3%< F< 3,5 %

* il faut mettre des consignes de la conduite visant l’amélioration de la teneur de l’acide 29%
	+ unité d’attaque filtration

 - La densité de l’acide produit doit être comprise entre 1285-1290

 - La tenue de toiles filtrantes doit être correcte.

* unités de stockage d’acide 29%

 - Contrôle de la densitéd’acide à l’entrée de l’unité. La valeur admise est de 1285

 - Suivre la marche des pompes à boues.

 - Optimisation de temps de séjour de désursaturation et de décantation

**2) Diminution du taux de solide**

 **2.1) changement de niveau de soutirage des bacs :**

le soutirage de l’acide 29% qui alimente les concentrateurs se fait du fond des bacs intermédiaire ce qui permet non seulement le soutirage de l’acide mais aussi du solide en particulier le gypse et la silice non réactive qui se déposent au fond du bac. Ces éléments entre dans la boucle du concentrateur provoque ce qui suit :

* l’encrassement des tubes de l’échangeur
* bouchage des tubes
* augmentation de taux de silice
* adsorption au niveau de bouilleur

A noter que le solide en question contient des impuretés non saturés, leur désursaturation se termine dans la boucle des échelons de concentration.

Pour remédier à ce phénomène il y a lieu d’augmenter la hauteur du niveau du soutirage par rapport au fond du bac de 1 à 1,5 m ce qui permet d’alimenter les concentrateurs en acide pauvre en taux de solide.

**2.2) refroidissement de l’acide :**

Un refroidissement au niveau du désursaturateur à l’acide d’une simple agitation, la solubilité donc diminue et les impuretés telles que les fluosilicates commencent à se précipiter. Il faut que la capacité de désursaturateur soit grande pour que le volume soit grand ainsi que le temps de séjour de désursaturation,donc une bonne optimisation de désursaturateur conduit à un bon refroidissement, cette étape doit être suivit par une décantation.

 Elle se favorise encore plus avec l’ajout des floculants. Ce qui déduit une quantité de boues à faire recycler vers la cuve d’attaque

**3) inhibiteurs d’encrassement**

Comme il a été déjà signalé les impuretés dans l’acide phosphorique proviennent essentiellement du phosphate. Elles favorisent la formation de dépôts dans les équipements des concentrateurs rendant leur élimination très délicate par un simple lavage à l’eau chaude.

Les inhibiteurs d’encrassement ont pour objectif la diminution de la vitesse de précipitation au niveau de la boucle de la concentration. Ce sont des substances chimiques ayant pour rôle d’empêcher la précipitation des impuretés contenues dans l’acide.

Les inhibiteurs d’encrassement sont certes, une solution au problème d’encrassement des équipements de la concentration. Cependant, les expériences dans ce domaine restent rares et nécessitent le choix de l’inhibiteur adéquat qui peut inhiber la formation de fluosilicate responsable de l’encrassement,le choix de la dose à utiliser, sans changer les caractéristiques de l’acide .

**4) diminution de la longueur de la conduite reliant le bouilleur et le laveur condenseur :**

Les gazes sortant du bouilleur se refroidissent pendant leur passage vers le condenseur cet échange thermique entre les gazes et la conduite qui est sous la pression de l’air ambiant établit un gradient de température entre la sortie de bouilleur et l’entrée de condenseur, ce qui favorise la cristallisation des fluosilicates et leur dépôt sur les paroi de condenseur, avec le lavage par l’eau de mer et la chute de température le dépôt se fait d’une manière très rapide. Pour réduire ce dépôt il faut que la longueur de la conduite reliant le bouilleur et le condenseur soit le minimum possible pour que la différence de température soit le minimum possible, cette solution ne peut pas être réaliser car l’installation et déjà faite, mais comme le complexe de production d’acide phosphorique IMACID et en cours de construction des nouvelle échelon de concentration pour augmenter la production,elle peut être très bénéfique pour réduire l’encrassement dans le condenseur .

**5) Allongement de la conduite qui amène les gaz vers le condenseur:**

 Le problème d'encrassement dans le condenseur ce fait essentiellement à l'entrée du condenseur au les gaz chauds venant du bouilleur rencontre une température très basse ce qui favorise le dépôt du fluosilicate, d’où on trouve le dépôt sur la porte d'entrée des gaz et le paroi juste à coté , pour remédier à ce problème, nous avons pensé à changer la position de la conduite des gaz,et de l'allonger vers le milieu de la condenseur ou la pulvérisation et le débit de l'eau de mer est maximal, donc l'eau de mer va entraîner tout les gaz sortant du conduite et méme les cristaux qui sont déjà formés,

Le schémas suivant montre la réalisation de cette solution :

L'eau de mer

Conduite des gazs venant de bouilleur

condenseur

 **Figure 11**: allengement du conduite qui améne les gazs vers le condenseur

**Conclusion générale**

Notre étude était basée sur l’amélioration de la marche de l’unité de concentration en identifiant tous les facteurs qui favorise l’encrassement de l’échangeur,le bouilleur,et le condenseur,ce problème qui influence sur la production et la marche normale de l’unité.

Pour ce faire, nous avons analysé tous les paramètres de marche de l’unité de concentration afin de trouver les causes principales de l’encrassement et d’essayer à trouver des solutions bénéfiques pour réduire les effets de ce problème,

nous avons effectué des recherche sur la nature des dépôt et on a réussit à savoir les éléments constituant ce dépôt, afin de trouver des élément pour les inhiber, mais l’ajout des autre élément chimique à le risque d’affecter la qualité de l’acide produit, donc cette solution est très limités tant qu’il n y a pas des résultas exactes et satisfaisantes,reste des solutions telle que l’amélioration de la qualité de l’acide 29% qui alimente l’échelon, et l’amélioration de la qualité de phosphate venant de minerai, la diminution de taux de solide par le changement de soutirage de bac qui alimente le circuit de concentration, et la bonne refroidissement de l’acide dans le desursaturateur,la diminution de longueur du conduite reliant le bouilleur et le condenseur…, solutions très simple et qui vont sûrement contribuer à la réduction des effets de l’encrassement sur les pérformances de l'atelier de concentration .

Malgrés tout les éfforts déployés durant les deux mois de stage à IMACID L’encrassement demeure encore un phénomène mal compris et demande des études approfondie afin de pouvoir trouver des solutions efficaces.

Annexe I