

UNIVERSITÉ D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

2/71

1EX

THESE DE FIN D'ETUDES

PROBLEMES POSES PAR L'ANALYSE
DE LA SILICE ET DE LA CHAUX
DANS LE MINERAI DE L'OUENZA
UTILISE A EL-HADJAR

Proposé par

**La Société Nationale
de Sidérurgie**

Étudié par

C. BAZOUZI

Sous la Direction de

P. VERMANDE

Année Universitaire 1970 - 1971

U N I V E R S I T E D ' A L G E R

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

 HESE DE FIN D'ETUDES



ROBLEMES POSES PAR L' ANALYSE
DE LA SILICE ET DE LA CHAUX
DANS LE MINERAL DE L'OUENZA
UTILISE A EL - HADJAR

Proposé par
La Société Nationale
de Sidérurgie

Etudié par
C. BAZOUZI
Sous la Direction de
P. VERMANDE

 -)NNEE UNIVERSITAIRE 1970 - 1971

C O M M I S S I O N D ' E X A M E N

Président: Mr. QUEMENEUR Dr. ès-Sciences

Examineurs: Mr. VERMANDE Dr. ès-Sciences

 Mr. HALJIAT Dr.-Ingénieur à la S.N.S.

 Mr. CHABERT Ingénieur

 Mme NEZZAL Ingénieur

à mes parents

et

à ma femme

Que Monsieur VERMANDE trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Mes remerciements vont également à MM. HADJIAT, chef de la division métallurgique et HALJ REHJEM, chef du laboratoire central du complexe sidérurgique d'El Hadjar, pour leur aide; et à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à ma formation.

BAZOUZI Chérif

P L A N D E L A T H E S E

- INTRODUCTION
- I PRÉSENTATION DU COMPLEXE SIDÉRURGIQUE D'EL HADJAR
- II PRÉSENTATION DU PROBLÈME
- A/Importance des teneurs en silice et en chaux dans un minerai de fer pour l'élaboration de la fonte
- 1- Influence de l'indice de basicité sur la fusibilité
- 2- Influence de l'indice de basicité sur la fluidité
- B/Présentation du problème
- C/Interprétation
- III ANALYSE DE LA SILICE - différentes méthodes utilisées
- A/Dosage de la silice dans le minerai
- 1- Insolubilisation chlorhydrique
- 2- Méthode au carbonate double de Na et K **Perchlorique**
- 3- Attaque chlorhydrique, insolubilisation ~~chlorhydrique~~
- 4- Fusion alcaline sur minerai cru
- 5- Interprétation des résultats
- B/Dosage de la silice dans l'aggloméré
- 1- Insolubilisation chlorhydrique
- 2- Fusion alcaline sur l'aggloméré
- 3- Interprétation des résultats
- C/Etude statistique - comparaison des 4 méthodes
- 1- Evaluation de la précision de chaque méthode
- 2- Comparaison des résultats moyens
- D/Fidélité des résultats donnés par les agents de laboratoire du complexe
- E/Bilan de la silice au niveau de l'agglomération
- 1- Bilan d'après les analyses des agents du laboratoire
- 2- Bilan d'après nos mesures
- IV DOSAGE DE LA CHAUX - différentes méthodes utilisées
- A/Dosage de la chaux dans le minerai
- 1- Manganinémie
- 2- Complexonémie
- 3- Absorption atomique
- 4- Interprétation
- B/Etude statistique - évaluation de la précision de chaque méthode
- C/Fidélité des résultats donnés par les agents
- D/Calcul de l'indice de basicité
- E/Bilan de la chaux au niveau de l'agglomération
- 1- Bilan d'après les analyses des agents du laboratoire
- 2- Bilan d'après nos mesures par volumétrie
- 3- Bilan d'après nos mesures par absorption atomique
- V CONCLUSION

INTRODUCTION

La S.N.S. El Hadjar nous a demandé d'étudier les problèmes posés par l'analyse de la chaux et de la silice dans le minerai utilisé pour l'élaboration de la fonte .

En effet depuis le démarrage du complexe , on a constaté des variations irrégulières dans les teneurs en chaux et en silice dans le minerai de l'Ouenza , malgré son homogénéisation.

Dans notre étude , après une brève présentation du complexe , nous nous proposons d'analyser la chaux et la silice dans le minerai et l'aggloméré au moyen de différentes méthodes standardisées étudiées et approuvées par d'autres laboratoires (Normes Françaises AFNOR et recommandations ISO).

I - PRESENTATION DU COMPLEXE SIDERURGIQUE
D'EL HAJJAR (Annaba)

L'usine sidérurgique d'El Hadjar est située à 11 Km d'Annaba et à proximité des mines de l'Ouenza -Bou Khadra (150 Km).

Elle comprend les unités suivantes:

- Une division fonte
- Une aciérie (en construction)
- Des laminoirs (en construction)
- Une tuberie

I/ LA DIVISION FONTE:

Elle est composée d'une unité de préparation des matières premières, d'une unité d'agglomération et d'un haut fourneau.

--- a --- L'unité de préparation des matières premières:

Son rôle est le concassage, broyage, criblage, et homogénéisation du coke et du minerai. Elle permet de garantir une composition uniforme. Le parc d'homogénéisation est constitué de deux tas (70 000 t au total en 1^{ère} phase, 150 000 t en 2^{ème}). Le débit de l'installation est de 500 t/h . Le minerai provient de l'Ouenza et de Khanguet d'où il est acheminé par voie ferrée . Le coke est importé.

--- b --- L'agglomération:

L'atelier d'agglomération doit assurer la majeure partie de l'alimentation du haut fourneau .L'installation est destinée à agglomérer les fines (0 à 10 mm) produites lors de l'exploitation et du concassage . Le combustible utilisé est du poussier de coke (0-3mm).

Les fines de minerai , le combustible , les additions acides ou basiques (castines ou quartzites), les fines de retour d'agglomération , sont homogénéisées et dirigées sur une chaîne d'agglomération DWIGHT LLOYD de 77 m² (largeur de la chaîne:2,44 m ; épaisseur de la couche:

0,40 m ; vitesse de la chaîne: 1,5 à 5 m/min. L'aggloméré chaud criblé à 6 mm est dirigé vers les bacs accumulateurs du haut fourneau.

--- c --- Le haut fourneau:

Le haut fourneau entièrement blindé , équipé pour une marche en agglomérés chauds ou froids , avec une contrepression au gueulard, à soufflage de vent chaud et injection de fuel aux tuyères , délivre une fonte hématite. Il produit également un gaz (100 000 m³/h à la pression de 1,5 bar et à 500°C) dont l'énergie potentielle sera récupérée ultérieurement par détente dans une turbine (accouplée à un alternateur . Le gaz détendu sera normalement dirigé vers un laveur , ou renvoyé dans le réseau général usine à la température de 300°C , vers la chaudière de la centrale thermique (70 000 m³/h) et vers les cowpers (30 000 m³/h) .

La fonte est coulée en poches tonneaux (110 - 150 t) pour être dirigée vers la machine à couler la fonte en gueuses de 50 kg . Plus tard une partie sera dirigée vers l'acierie.

Le laitier est soit granulé , soit coulé en fosses et emporté par camions.

11.

2/ LA TUBERIE:

L'unité permet la production de tubes de grands diamètres pour le transport des hydrocarbures.

Caractéristiques des tubes produits:

- diamètres: 416 à 1250 mm
- épaisseurs: 5 à 15 mm
- longueurs: 12 à 15 m

La production annuelle moyenne peut aller jusqu'à 110 000 t soit 500 Km environ .

L'unité est dotée de son propre laboratoire d'essais mécaniques et de métallographie . Les analyses chimiques et les essais spéciaux étant effectués au laboratoire central.

3/ LA DIVISION METALLURGIQUE:

Elle comprend deux services essentiels:

--- a --- service laboratoire:

Ses fonctions sont:

- l'analyse des produits de toute nature délivrés à l'usine (minerai, coke, additions, eaux, combustibles, pièces diverses)
- l'analyse des fontes, laitiers, aciers, scories,...
- les essais mécaniques des produits intermédiaires et des produits finis.

Un spectrographe destiné à l'analyse immédiate des produits (coulée d'acier en particulier) vient d'entrer en fonctionnement.

--- b --- Service contrôle qualité:

Il a pour fonction la gestion de la qualité des produits de l'usine. Il a pour tâches essentielles:

- l'intervention dans le cycle de fabrication ; c'est à dire, la traduction des commandes commerciales ou standards de fabrication
 - le respect de ces standards en cours de fabrication
 - le contrôle à réception de matières premières et contrôle des expéditions des produits finaux.
- l'assistance aux différents services de l'usine en liaison avec des problèmes métallurgiques.

II - PRESENTATION DU PROBLEME

A/ IMPORTANCE DES TENEURS EN SILICE ET EN CHAUX DANS UN MINERAL DE FER POUR L'ELABORATION DE LA FONTE:

Le problème industriel de la marche des hauts fourneaux repose sur le principe suivant:

Il faut parvenir à fondre le mélange complexe minéral-gangue à la température la plus basse possible. Ainsi avec une dépense de combustible minimum on élimine les impuretés sous la forme d'un laitier qui surnage au-dessus du métal fondu. Il faut adapter la proportion de ces impuretés pour que le laitier du haut fourneau puisse remplir deux fonctions principales:

- 1 - Le rôle de fondant qui consiste à rassembler tous les éléments de la gangue du minéral et de cendres de coke, en un laitier dont l'évacuation se fasse le plus facilement possible.
- 2 - Un second rôle moins important est l'obtention d'une fonte peu sulfureuse.

Il apparaît donc qu'on a intérêt à faire le calcul du lit de fusion de telle manière que l'on ait un laitier de bonne fusibilité et de bonne fluidité. Le facteur fondamental intervenant dans l'estimation de ces deux qualités essentielles est le rapport : $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$ appelé indice partiel de basicité.

- 1° - Influence de l'indice de basicité sur la fluidité :

D'après le diagramme ternaire $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ on a établi que l'abaissement de la température de fusion est très rapide quand on passe de l'indice $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} = 1,6$ à des indices "acides" de l'ordre de 0,9. La différence de température est de l'ordre de 400°C. Au contraire pour les laitiers acides (indices compris entre 0,8 et 1,2), les variations de température en fonction de l'indice sont beaucoup plus faibles. Il s'ensuit que les changements accidentels dans la composition du minéral n'affectent guère la fusibilité du laitier acide ou "auto-fondant".

- 2° - Influence de l'indice de basicité sur la fluidité:

La littérature (A. Lefèvres -- Leçons de Sidérurgie -- SEDES Paris 1959) montre l'influence considérable de la valeur de l'indice de basicité sur la viscosité . Une faible variation d'indice entraîne une forte variation de la viscosité pour les laitiers "basiques" . Pour les laitiers "acides" la viscosité varie peu quand l'indice change.))



B/ PRESENTATION DU PROBLEME :

D'après ces considérations , on doit s'arranger pour que le haut fourneau marche "en fusion acide" . Or , les analyses faites au laboratoire montrent que le minerai utilisé a un indice de basicité inférieur ou égal à 1 , c'est à dire acide ou autofondant.

Pour illustrer "l'acidité" de ce minerai nous résumons dans le tableau suivant le résultat des analyses de SiO_2 et de CaO dans différents échantillons de minerai reçu à El Hadjar en provenance de la mine de l'Ouenza.

T A B L E A U I

Analyse du minéral de l'Ouonza utilisé
à El Hadjar

code	% R.S.	% SiO ₂	% CaO	I=CaO/RS	I'=CaO/SiO ₂
2LM008	8.40	6.77	3.77	0.45	0.55
2MB006	5.23	4.68	4.84	0.92	1.03
2LBO10	7.62	5.36	6.37	0.84	1.18
2LBO9	8.04	5.92	4.91	0.61	0.82
2MA009	5.29	4.56	3.32	0.63	0.73
2LBO14	8.30	6.58	4.85	0.58	0.74
2LBO12	8.06	5.88	4.01	0.50	0.69
2LA007	8.82	5.64	3.60	0.41	0.64
2LBO16	7.26	5.88	5.25	0.72	0.89
2LBO17	6.47	5.39	3.32	0.51	0.61
2LO07	8.35	6.30	4.43	0.53	0.70
2LO013	7.56	6.62	4.43	0.58	0.67
2MA004	6.87	4.41	3.04	0.44	0.68
2LA001	7.33	5.03	4.43	0.60	0.88
2MBO18	5.83	4.78	3.18	0.55	0.66
2CA003	6.92	5.86	3.87	0.56	0.66
2MA015	5.70	4.35	2.21	0.39	0.50
2CBO13	8.71	4.49	4.29	0.49	0.95
2MA014	5.86	4.28	2.49	0.42	0.58
2LA016	5.84	4.97	4.94	0.85	0.98
2MBO15	6.19	4.36	2.77	0.45	0.63
Moyenne				0.60	0.73

Guide

R.S ? *rapport siliceux*

Variation de l'indice de saturation CaO/SiO₂.

Nous remarquons que l'indice de basicité varie beaucoup selon les minerais .Pour palier à cet inconvénient l'usine est pourvu d'un parc d'homogénéisation qui permet de réduire l'hétérogénéité chimique du minerai.Ce minerai ,une fois homogénéisé passe à l'unité d'agglomération.Le but du traitement est d'obtenir par un chauffage à 1100°C en présence de coke :

--Un minerai "aggloméré " plus résistant à la compression et contenant moins de poussières .

--Un minerai pré-réduit et plus riche par suite de l'élimination de l'eau et du CO₂.

Théoriquement les indices de basicité du minerai et de "l'aggloméré obtenu à partir de ce minerai ,doivent être très voisins.

Examinons les résultats suivants pour vérifier cette affirmation.

T

TABLEAU II
+++++

Etude de la variation de l'indice de basicité entre le minerais
et l'aggloméré correspondant

Tableau IIA: Indice de basicité du minerais

N°	Attaque acide Résidu siliceux			Attaque Acide fusion alcaline ===SiO ₂ pure ➤		
	%R.S.	%CaO	I	%SiO ₂	%CaO	I
1	5,10	4,35	0,87	3,67	4,80	1,31
2	5,00	4,45	0,89	3,81	4,45	1,17
3	5,01	4,43	0,89	4,06	4,45	1,70
4	4,60	4,575	0,99	3,52	4,70	1,33
5	5,31	4,48	0,85	3,96	5,10	1,28
6	5,20	4,55	0,88	3,63	4,70	1,29
7	4,90	4,51	0,92	3,84	4,80	1,25
8	4,95	4,48	0,90	4,00	5,00	1,25
9	4,865	4,48	0,92	3,75	4,80	1,28
10	5,06	4,53	0,89	3,70	4,70	1,27
Moyenne			0,90			1,25

Tableau II B : Indice de basicité de l'aggloméré

N°	Attaque acide Résidu siliceux			Attaque acide fusion alcaline SiO ₂ pure		
	%R.S.	%CaO	I	%SiO ₂	%CaO	I
1	3.73	6.62	1.77	3.07	7.00	2.28
2	4.21	6.44	1.53	3.75	6.80	1.81
3	3.45	7.19	2.08	3.50	7.60	2.16
4	3.87	6.48	1.68	3.32	6.95	2.10
5	3.63	7.68	2.10	3.30	7.70	2.32
6	3.81	6.48	1.70	3.53	6.80	2.06
7	3.66	6.55	1.79	3.62	6.80	1.87
8	3.95	6.75	1.70	3.50	7.20	2.06
9	3.73	6.35	1.70	3.56	6.90	1.94
10	3.82	6.55	1.72	3.33	6.80	2.05
Moyenne			1.78			2.06

C/ INTERPRETATION:

Ces résultats mettent bien en évidence l'anomalie suivante: partant d'un minerais dont l'indice est voisin de 1, on obtient un aggloméré d'indice basique, presque égal à 2.

Cette augmentation brusque de l'indice peut provenir de plusieurs phénomènes qui se conjuguent, et de plusieurs facteurs que nous allons analyser dans la suite de notre étude.

- 1° l'apport de chaux par le coke
- 2° l'invalidité des méthodes d'analyse
- 3° erreurs d'analyse dues aux agents de laboratoire

Signalons enfin, qu'en attendant une solution à ce problème les exploitants ajoutent du sable (quartzites) au niveau de l'unité d'agglomération (1,5 % environ) pour abaisser l'indice et avoir une marche acide du haut fourneau.

Nous examinerons successivement :

- l'analyse de la silice
- l'analyse de la chaux

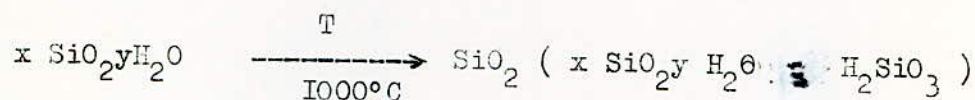
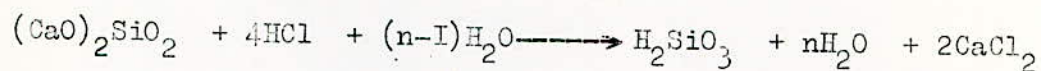
III - DOSAGE DE LA SILICE
différentes méthodes utilisées

A/ DOSAGE DE LA SILICE DANS LE MINÉRAI:

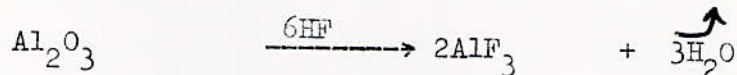
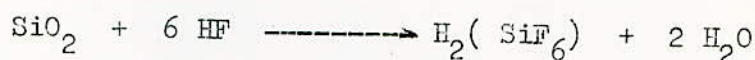
---1°--- Insolubilisation chlorhydrique:

Le minéral est assez bien dissous par simple attaque chlorhydrique. Toutefois il est conseillé d'ajouter quelques gouttes de HNO_3 pour attaquer les éléments difficiles à oxyder. On insolubilise ainsi la silice. Mais la silice ainsi obtenue peut contenir divers éléments tels que : Mg, Ca, Fe et surtout Al (silico-aluminates). Pour cela après calcination du résidu siliceux il est plus rigoureux de traiter celui-ci par HF, volatiliser la silice et déterminer celle-ci par différence.

Réactions probables:



Attaque fluorhydrique:



Résultats:

T A B L E A U III
Dosage de SiO₂ par la double attaque chlorhydrique

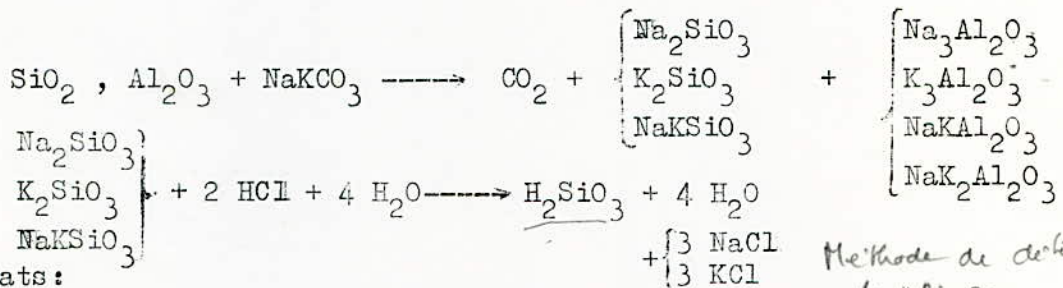
N°	% RS Al ₂ O ₃ + SiO ₂	% Impuretés [Al + Mg + Ca + Fe]	% SiO ₂
1	3,46	0,78	2,68
2	3,36	0,78	2,58
3	3,48	0,78	2,70
4	3,42	0,78	2,66
5	3,48	0,82	2,66
6	3,36	0,77	2,59
7	3,40	0,73	2,67
x	3,42	0,78	2,64

---2°--- Méthode au carbonate double de potassium et sodium:

Nous avons dit dans le paragraphe précédent que le minerai contient une bonne teneur en silico-aluminates insolubles.

Pour déterminer la teneur en SiO_2 pure, on a effectué une attaque fluorhydrique. Mais il n'échappe à personne que l'acide fluorhydrique est peu commode, surtout pour un travail de routine. C'est ainsi que certains auteurs préfèrent effectuer une fusion au carbonate sur le résidu siliceux à 1000°C environ, pour libérer toute la silice. En effet avec un excès de carbonate double de sodium et de potassium, les silico-aluminates se décomposent à haute température et se transforment en silicates et aluminates alcalins facilement attaqués par l'acide chlorhydrique.

Réactions:



Résultats:

Méthode de détermination de H_2SiO_3 .

T A B L E A U IV

Dosage de SiO_2 par la méthode du carbonate double de K et Na

N°	% R.S.	% Impuretés	% SiO_2
1	4,07	0,68	3,39
2	4,09	0,40	3,69
3	4,13	0,64	3,49
4	4,16	0,86	3,30
5	4,13	0,77	3,36
6	4,16	1,06	3,10
7	4,27	0,75	3,52
moyenne	4,15	0,75	3,41

SiO_2 > SiO_2
 NaKCO_3 HF.

---3°--- Attaque chlorhydrique, insolubilisation perchlorique:

L'emploi d'acide perchlorique permet de détruire en partie les silico-aluminates et de solubiliser la silice.

Résultats:

T A B L E A U V

N°	% R.S.	% impuretés	% SiO ₂
1	3,15	0,39	2,76
2	3,39	0,70	2,69
3	3,09	0,38	2,71
4	3,13	0,42	2,71
5	3,13	0,29	2,84
6	3,28	0,67	2,61
7	3,25	0,43	2,82
moyenne	3,20		2,73

Destruction partielle des silico-aluminates

Matrice de impuretés.

Fe - Mg -

résultats entachés d'erreur.

---4°--- Fusion alcaline sur minéral cru:

T A B L E A U VI

N°	% R.S.	% Impuretés	% SiO ₂
1	3,38	0	3,38
2	3,39	0	3,39
3	3,48	0	3,48
4	3,39	0	3,39
5	3,48	0	3,48
6	3,43	0	3,43
moyenne	3,41	0	3,41

Méthode de détermination de SiO₂

H.F.

Les méthodes de détermination de SiO₂ par différences (colorimétrie). complexe bleu ou colorimétrie

---5°--- Discussion des résultats:

Les méthodes (1) et (3) donnent sensiblement les mêmes résultats en SiO_2 et en résidu siliceux. Les méthodes (2) et (4) donnent des teneurs plus fortes en SiO_2 . On remarque que les teneurs en SiO_2 données par les méthodes 2 et 4 sont du même ordre que les teneurs en résidu siliceux données par les méthodes 1 et 3. D'après la littérature [I.A. Voinovitch - Analyse des silicates; KERMAN - Editions scientifiques (1962) 7], il semblerait que par les méthodes 1 et 3, on perd de la silice par filtration sous forme de gel colloïdal. C'est cette remarque qui nous a incité à faire une série d'analyses par la méthode 4. En effet par fusion (1100°C) directement sur l'échantillon, nous pensons que la silice s'agglomère mieux et on évite ainsi la formation de silice colloïdale qui passe à travers le filtre \checkmark

Le fait que les teneurs des méthodes 1 et 3 en résidu siliceux soient les mêmes que celles de SiO_2 données par 2 et 4 peut s'expliquer en considérant que cette **perte de la silice colloïdale est compensée par** les impuretés introduites par les silico-aluminates insolubles.

Donc, à priori les résultats donnés par la méthode 1 en résidu siliceux correspondent en gros à la teneur réelle de SiO_2 dans l'échantillon. Ces constatations sont illustrées par la manipulation N° 2. En effet, nous pensons que lors de l'évaporation à sec, pour limiter les pertes en silice colloïdale, il est bon de prolonger le temps de chauffage, une fois l'échantillon complètement séché. Pour cette manipulation N°2, nous avons continué le chauffage (120°C) pendant 14h environ. Le résultat confirme assez bien nos prévisions. Etant donné la durée du chauffage, on devrait récupérer la totalité de la silice ce qui est confirmé par la teneur de 4,15% du résidu siliceux qui est largement supérieure à la teneur du résidu siliceux (3,42 %) donnée par la méthode 1. Enfin après fusion alcaline sur ce résidu siliceux on obtient bien une teneur en silice pure (3,41%) correspondant à celle donnée par la méthode 4 et au résidu siliceux donné par les méthodes 1 et 3.

B/ DOSAGE DE LA SILICE DANS L'AGGLOMERE: <

Etant limités par le temps et considérant les conclusions précédentes, nous n'avons utilisé que deux méthodes pour analyser la silice et le résidu siliceux dans l'aggloméré :

---1°---

l'insolubilisation chlorhydrique (voir méthode 1 tableau VII)

---2°---

fusion alcaline directement sur l'aggloméré (méthode 2 tableau VII)

T A B L E A U V I I

N°	M E T H O D E I			M E T H O D E II		
	% RS	% Impur.	% SiO ₂	% RS	% Impur.	% SiO ₂
1	6.26	0.30	5.96	6.20	0	6.20
2	6.43	0.28	6.15	6.07	0	6.07
3	6.34	0.27	6.07	6.19	0	6.19
4	6.05	0.28	5.77	6.23	0	6.23
5	6.38	0.31	6.07	6.20	0	6.20
6	6.18	0.27	5.91	6.15	0	6.15
7	6.17	0.31	5.86	6.18	0	6.18
moynne	6.30		5.97	6.17		6.17

Interpretation des résultats:

Notons que la teneur en silico-aluminates dans l'aggloméré est moins importante que dans le minerai. En fait ceci est prévisible étant donné le traitement thermique que subit le minerai dans l'agglomération. La température de l'agglomération est suffisante pour

détruire les liaisons insensibles à l'attaque acide . Pour cette même raison , la silice s'agglomère mieux , ce qui fait que la perte en silice colloïdale est moins importante dans l'aggloméré.

C/ ETUDE STATISTIQUE:

Résumé des paramètres statistiques utilisés:

Probabilité : $P = \frac{\text{nombre de cas favorables}}{\text{nombre total de cas possibles}}$

Moyenne arithmétique: $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$

Variance : $\gamma = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$

Ecart type : $\sigma = \sqrt{\gamma}$

Ecart type moyen ou erreur type : $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Erreur relative sur le résultat moyen : $\delta = \frac{\sigma_m \cdot t}{\bar{x}} \cdot 100$

t étant un coefficient donné par les tables de Fischer

L'étude statistique a essentiellement pour but :

- L'Evaluation de la précision (exactitude) de chaque méthode
- La comparaison des résultats donnés par chaque méthode.

---1°--- Evaluation de la précision de chaque méthode:

Evaluation de la précision d'une méthode:

La précision est une grandeur caractéristique de la dispersion des résultats autour de la moyenne.

La fidélité est mesurée par K fois l'écart type ; K dépend à la fois du nombre de mesures , et de la valeur choisie pour la probabilité . Dans le cas le plus général , on adopte la probabilité de 95% , soit P=0,05 .

On calcule

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

La table de Fischer fournit un coefficient t pour :

N = n-1 et P = 0,05

On détermine aussi un intervalle de confiance à 95% . La valeur moyenne a 95% de chances de se trouver dans les limites :

$$x = \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t$$

conduisant à une erreur relative sur la valeur moyenne de :

$$\delta \% = \frac{\sigma_m \cdot t}{\bar{x}} \cdot 100$$

Exemple de calcul : Analyse du résidu siliceux dans le minéral par la méthode 1 (tableau III)

moyenne arithmétique : $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{23,96}{7} = 3,42$

écart type : $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{644 \cdot 10^{-4}}{6}} = 5,2 \cdot 10^{-2}$

écart type moyen : $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{5,2 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{7}} = 1,97 \cdot 10^{-2}$

La table de Fischer donne :

pour $N = n - 1 = 6$ \Rightarrow $t = 2,447$
 $P = 0,05$

Toute mesure à 95% de chance de se trouver dans les limites $x \pm \sigma_m \cdot t$ c'est à dire :

$$x \pm 5,2 \cdot 10^{-2} \cdot 2,447 = x \pm 0,13$$

$3,38 \leq x \leq 3,46$

De même la valeur moyenne vraie a 95% de chance de se trouver dans les

limites $\bar{x} \pm \sigma_m \cdot t$

c'est à dire $3,42 \pm 1,97 \cdot 10^{-2} \cdot 2,447 = 4,8 \cdot 10^{-2}$

$$3,37 \leq \bar{x} \leq 3,47$$

ce qui conduit à une erreur relative de :

$$\delta = 100 \cdot \frac{\sigma_m \cdot t}{\bar{x}} = 100 \cdot \frac{4,8 \cdot 10^{-2}}{3,42} = \pm 1,4 \%$$

T A B L E A U VIII
Résumé des calculs

N°	1	2	3	4	5	6	7	\bar{x}, \bar{y}	σ	σ_m	$\pm \sigma t$	$\pm \sigma_m t$	$\delta \%$
R.S. x	3,46	3,36	3,48	3,42	3,48	3,36	3,40	3,42	0,052	0,02	0,13	0,05	1,4
SiO ₂ y	2,68	2,58	2,70	2,64	2,66	2,59	2,67	2,65	0,017	0,02	0,11	0,05	1,6

---2°--- Comparaison des résultats moyens :

Ce chapitre traite de la comparaison des résultats obtenus par plusieurs méthodes différentes sur une même substance.

Désignons par :

K / le nombre de séries

n / le nombre de résultats de chaque série , chaque série comportant obligatoirement le même nombre de résultats

x / le nombre de résultats individuels

y / un terme correctif

$$y = \frac{(\sum x)^2}{K \cdot n}$$

$T_1 + T_2 + \dots + T_n$ = la somme des résultats individuels de chacune des K séries.

Les calculs sont rassemblés dans le tableau suivant:

21
T A B L E A U IX

1	2	3	4
Constituants	Somme des carrés des écarts	Nombre de degré d'indépendance	Variances
Variation totale	$A = \sum (x)^2 - y$	$Kn - 1$	$V_l = \frac{A}{K \cdot n - 1}$
Variation des traitements	$B = \frac{T_1^2 + T_2^2 + \dots + T_n^2}{n}$	$K - 1$	$V_t = \frac{B}{K - 1}$
Variation de l'erreur expérimentale	$A - B$	$K(n - 1)$	$V_c = \frac{A - B}{K(n - 1)}$

Puis on calcule $F_{\text{exp}} = \frac{V_t}{V_c}$

La table de Snedcor donne F.

Si F_{exp} est supérieur, l'expérience est significative. Dans ce cas on poursuit l'examen. On compare les moyennes de chaque série entre elles et on les classe suivant qu'elles sont ou non, différentes les unes des autres d'une manière significative.

Pour ce faire, on calcule :

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{2 \cdot V_c}{n}}$$

et on recherche la valeur de t dans la table de Fischer pour une valeur donnée de P (en général 0,05) et $N = K(n - 1)$. Cette valeur se trouve dans la colonne N°3 du tableau ci-dessus. On calcule ensuite

$$d = t \cdot \sigma_d$$

et on compare les résultats.

Il nous est apparu que cette comparaison est grandement facilitée lorsqu'on groupe judicieusement les résultats en un tableau

Comparaison des quatre méthodes:

Chacune des 4 méthodes d'analyse donne 7 résultats

$$n = 7$$

$$K = 4$$

Les moyennes en silice pure sont les suivantes

$$\bar{x}_1 = 2.65\%$$

$$\bar{x}_2 = 2.73\%$$

$$\bar{x}_3 = 3.34\%$$

$$\bar{x}_4 = 3.41\%$$

Nous résumons les résultats sur le tableau suivant:

I	2	3	4
Constituants	Somme des carrés des écarts	Nombre de degrés d'indépendance	Variance
Variation totale	$A = \sum (x_i)^2 - y$ $= 262,3 - 259$ $= 3,3$	$(K \cdot n - 1)$ $= 4 \cdot 7 - 1 = 27$	$V_T = \frac{2,3}{27} = 0,1225$
Variation des traitements entre les séries	$B = \frac{\sum T_i^2}{n} - y$ $= \frac{1835}{7} - 259$ $= 3$	$K - 1 = 3$	$V_t = 3/3 = 1$
Variation de l'erreur expérimentale	$A - B$ $= 3,3 - 3$ $= 0,3$	$K(n-1) = 24$	$V_o = \frac{0,3}{24}$ $= 0,0125$

On calcule $F_{\text{exp}} = \frac{V_t}{V_o} = \frac{I}{0,0125} = 80$

La table de Snedcor donne $F = 3,01$ pour $P=0,05$

Donc:

$F_{\text{exp}} > F$

L'expérience est significative, on en poursuit l'examen.

On calcule :

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{2 \cdot V_o}{n}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 0,0125}{7}} = 0,06$$

On recherche la valeur de t dans la table de Fischer :

pour $\left. \begin{array}{l} P=0,05 \\ N=K(n-1) \end{array} \right\} \longrightarrow t = 2,064$

On calcule

$$d = t \cdot \sigma_d = 0,124$$

On compare les résultats en les groupant sous forme de tableau:

T A B L E A U IX

N° Moyennes des séries →		I	2	3	4
↓	Moyennes →	2.65	2.73	3.36	3.41
I		+	+		
2		+	+		
3				+	+
4				+	+
moyenne - d		2.52	2.61	3.24	3.28
moyenne + d		2.77	2.85	3.48	3.53

La colonne et la ligne N°2 comportent les résultats moyens classés par ordre croissant . La colonne et la ligne N°1 comportent les N° des séries L'avant dernière ligne comporte les résultats moyens (-d) de la ligne N°2 .La dernière comporte les résultats moyens (+d) de la ligne N°2 Dans la colonne N°3 , on pointe une croix en face de chaque résultat moyen de la colonne N°2 compris entre 2,52 et 2,77 , c'est à dire en face des séries I et 2 .

Dans la colonne 4 , on pointe une croix en face de chaque résultat moyen de la colonne N°2 compris entre 2,65 et 2,85 c'est à dire en face des séries I et 2 , et ainsi de suite...

Chaque groupe de croix ainsi constitué est ensuite inscrit dans un cadre Conclusion:

Les séries 1 et 2 donnent des résultats qui ont 95% de chances d'être identiques et différents des résultats des séries 3 et 4.

La cause de ces différences a été interprétée dans notre étude à la page .16.

D/ FIDELITE DES RESULTATS DONNES PAR LES AGENTS DE LABORATOIRE

Il est intéressant de mentionner ici les résultats donnés par les différents agents de laboratoire d'El Hadjar pour un même échantillon de minerais (celui que nous avons étudié) . Ainsi nous pouvons voir si leurs mesures sont dans les limites admises par le calcul statistique. Afin que les échantillons soient analysés dans les mêmes conditions qu'habituellement, nous l'avons introduit avec un faux code au sein des minerais de routine. Cela a amené les agents à l'analyser sans aucune attention particulière et nous pourrions considérer que les résultats sont entachés des mêmes erreurs qu'habituellement.

Résultats:

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
RS	4,54	4,35	4,40	4,36	4,37	4,48	4,46	4,56	4,50	4,30	4,31	4,40	4,53	4,55	4,52	4,52	4,52
S;0 ₂	3,51	3,60	2,29	2,24	2,48	3,60	3,77	3,76	3,41	3,51	3,60	3,07	2,30	3,76	2,74	3,51	3,69

Moyenne :

$$\bar{x} = 3,24\% \text{ SiO}_2$$

Valcur la plus forte: 3,76%

Valcur la plus faible: 2,26%

$$\text{Limites calculées : } 3,37 \ll \bar{x} \ll 3,47$$

Nous remarquons que pratiquement toutes les mesures des agents de laboratoire sont à l'exterieur de la "fourchette" admise. Donc nous avons ici une source d'erreur à ne pas négliger.

E/ BILAN DE SILICE AU NIVEAU DE L'AGGLOMERATION:

Tenant compte de la perte au feu, des additions de fondant et de coke à l'agglomération, la teneur en silice dans le minerai, doit être la même que celle de l'aggloméré correspondant. Dans notre cas la perte au feu est environ de 10% et on a additionné 1,5% de quartzites (titrant 96% de SiO₂) à l'agglomération, soit une addition de 1,44% de SiO₂

Bilan:

(% SiO ₂) Minerai	100 - [(SiO ₂) Aggloméré - 1,44] = 0
(100 - Perte au feu)	

$$\frac{3,44}{90} \cdot 100 - [5,97 - 1,44] = - 2,8\%$$

Nous voyons que notre bilan "ne boucle pas". La cause de cette différence est que l'aggloméré et le minerai ne se correspondent pas. En effet pour nous préparer ces échantillons on a procédé comme suit:

on a fait un prélèvement de minerai du tas constitué à l'intention de l'agglomération, on a évalué 24 H environ pour que le tas en question passe sur la chaîne d'agglomération.

Donc un jour après l'envoi du minerai dans les silos de l'agglomération, on nous a prélevé l'échantillon d'aggloméré.

Or, nous pensons que ce temps de passage est aléatoire puisqu'il dépend de la marche du haut fourneau. Et comme celle-ci est irrégulière on est automatiquement conduit en erreur. De plus la chaîne d'agglomération est alimentée par une série de silos lesquels sont remplis de minerais à partir de 2 tas différents et d'une manière aléatoire. Finalement il est pratiquement impossible de dire avec précision qu'à tel minerais correspond tel aggloméré.)

Pour palier cela, nous avons pensé qu'il serait plus intéressant de faire notre bilan sur une période beaucoup plus grande ; soit une vingtaine de jours, pour réduire l'incertitude due au temps de passage du minerais dans l'agglomération; ce que nous résumons dans le tableau suivant; pour nos mesures nous avons utilisé la double attaque chlorhydrique suivie d'une volatilisation par l'acide fluorhydrique; c'est d'ailleurs la méthode que nous avons conseillée aux agents de laboratoire)

TABLEAU XIII

Minerai de reprise			Aggloméré Echantillon moyen	
Date	% SiO ₂ [•]	% SiO ₂	% SiO ₂ ^{••}	% SiO ₂
1 - 3 - 71	5,40	5,25 <i>faits par x exclusion</i>	7,70 <i>mesure par pétromètre</i>	7,06
2	3,80	4,26	7,21	7,62
3	6,18	6,18	7,94	7,44
4			7,77	7,89
5	6,22	6,23	7,60	8,14
6	5,23	5,00	7,54	8,26
7	4,74	5,21	7,80	7,92
8	5,32	5,39	7,72	7,10
9	5,15	5,05	7,66	7,06
10	4,99	5,39	7,27	7,47
11	5,42	5,30	7,24	7,68
12	4,19	5,31	7,69	7,96
13	5,29	5,38	8,00	8,22
14	5,37	4,38	8,31	8,63
15	4,20	6,90	8,10	7,55
16	6,70	7,26	8,49	8,71
17	7,35	6,27	9,66	9,50
18	6,40	6,42	9,43	8,89
19			9,27	9,51
20	6,14	6,06	8,66	9,23
Moyenne	5,39	5,51	8,03	8,09

--- teneurs données par les agents de laboratoire :

--- en général on effectue six prélèvements d'aggloméré par jour.

Pour les résultats des agents nous avons fait une moyenne journalière.

Bilan:

Addition de sable : 15.5 Kg/tonne de minerai

Teneur du sable en silice : 96%

Addition de coke : 6,3%

Teneur en SiO_2 dans le coke : 4%

Perte au feu : 10%

*les teneurs en silice
du sable et du
coke - ?*

I/ Bilan d'après les analyses des agents de laboratoire

$$\frac{(\% \text{SiO}_2) \text{ du minerai}}{100 - \text{Pertes au feu}} \times 100 - ((\% \text{SiO}_2) \text{ d'aggl.} - \% \text{SiO}_2 \text{ add.}) = 0$$

$$5,99 - (8,09 - 1,74) = -0,36\%$$

II/ Bilan d'après nos mesures.

$$\frac{5,51}{0,9} - (8,09 - 1,74) = -0,09\%$$

IV - ANALYSE DE LA CHAUX PAR DIFFERENTES METHODES

A/ DOSAGE DE LA CHAUX DANS LE MINERAI:

--- 1° --- Dosage par permanganométrie:

Cette méthode est relativement longue , mais assez précise si elle est menée soigneusement . Toutefois elle présente quelques difficultés . Les modes opératoires qui comportent la précipitation de l'oxalate de calcium en milieu alcalin sont délicats , car on obtient des grains très fins difficiles à filtrer et ayant des propriétés absorbantes rendant le précipité impur particulièrement en présence de manganèse .

En présence de Fe III , Al III , Mn II , en milieu suffisamment acide et en présence d'un excès d'ions oxalate , les hydroxydes des éléments indiqués ci-dessus ne précipitent pas par suite de la formation de complexes . Le pH doit être de $4 \pm 0,3$

-Réactions :



-Résultats :

T A B L E A U I

N°	1	2	3	4	5	6	\bar{x}
% CaO	5,44	5,50	5,80	4,95	4,95	5,30	5,30

--- 2° --- Dosage de la chaux par complexométrie :

La méthode dite à l' E.D.T.A. (acide éthylènediaminé-tétracétique) est utilisée au laboratoire car elle est rapide et permet de doser la chaux

et la magnésie en même temps . nous savons que l'N.D.T.A. complexe la plus part des métaux bi et trivalents en milieu alcalin d'après la réaction :



La fin de la réaction est signalée au moyen d'un indicateur de concentration
 Exemple: le noir Euriochrome T est rouge en présence de Mg^{++} et bleu en son absence (à pH 10) .Donc, pour cela , il est nécessaire de séparer les hydroxydes de Al, Fe, Ti, Mn qui gênent le dosage du calcium et du magnésium.
 A cet effet on choisit la double précipitation à l'ammoniaque en présence d'un oxydant : le persulfate d'ammonium . La totalité du calcium et magnésium passe dans le filtrat .

-Résultats: T A B L E A U II

N°	I	2	3	4	5	6	\bar{x}	Indicateur
% CaO	5,50	5,50	5,08	4,95	4,95	5,30	5,21	Fluorexon ?
	I	2	3	4	5	6	\bar{x}	
	5,30	5,28	5,35	5,18	5,30	5,20	5,27	H.S.N ?

--- 3° --- Dosage de la chaux par absorption atomique:

L'analyse des éléments métalliques par spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique qui a fait ses preuves depuis quelques années . Elle présente un intérêt certain pour sa rapidité et sa facilité de mise en oeuvre . Toutefois , il est bon de signaler quelques difficultés rencontrées avec cette méthode ; notamment les interférences analytiques : elles sont de deux types et elles peuvent être contrôlées dans une certaine mesure en choisissant convenablement le dispositif d'échantillonnage . Ces deux types d'interférence sont :

- Les interférences chimiques
- Les interférences d'ionisation

Les interférences chimiques résultent habituellement d'une dissociation incomplète des composés dans lesquels l'élément recherché est engagé . Quand la dissociation est incomplète certains composés sont moins dissociés que d'autres , et les résultats analytiques pour de nombreux métaux peuvent dépendre des autres éléments auxradicaux présents dans la solution . La mise en oeuvre d'une flamme à plus haute température résoud souvent de tels types d'interférences . Par exemple les chercheurs utilisaient une flamme air - gaz de houille et rencontraient un grand nombre d'interférences chimiques pour le fer . En utilisant une flamme air - acétylène la plupart de ces interférences ont disparu .

Les interférences chimiques du silicium et de l'aluminium sur le calcium disparaissent dans la flamme protoxyde d'azote - acétylène , et il est composé de calcium sont complètement dissociés . Cependant on introduit , en travaillant avec des flammes très chaudes , une interférence du second ordre : ionisation .

Les interférences d'ionisation se rencontrent quand une proportion substantielle des atomes de l'échantillon sont ionisés . En effet ces derniers absorbent à des longueurs d'onde différentes : de tels atomes sont perdus pour la détermination . Puisque le degré d'ionisation dépend de la température , de la flamme , les conditions de combustion ont un effet réel sur la détermination des éléments aisément ionisables . Les interférences d'ionisation sont normalement éliminées par l'addition d'un large excès d'un élément plus facilement ionisable . Par exemple pour le calcium , l'addition d'une quantité importante de potassium règle le problème . *référence -*

Résultats:

T A B L E A U III

N°	I	2	3	4	5	\bar{x}
% CaO	3.96	3.50	3.74	3.50	3.50	3.62

--- 4° --- Interprétation:

On remarque que les deux méthodes volumétriques classiques donnent les mêmes résultats . Par contre l'absorption atomique donne une teneur nettement inférieure . Ce résultat peut s'expliquer par le phénomène d'interférence .

- a - Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'aluminium et le silicium interfèrent avec le calcium . Ceci se confirme par le fait que notre minerai contient une proportion importante de silico-aluminates (voir chapitre III) . Ces silico-aluminates masquent-ils une proportion de calcium en formant un complexe que l'attaque acide n'arrive pas à dissocier ?

Il serait intéressant d'analyser le résidu que donne l'attaque fluorhydrique par la méthode 1 de l'analyse de la silice (voir chapitre III) .

- b - Nous pourrions éliminer cette interférence en utilisant une flamme protoxyde d'azote - acétylène , tout en sachant que cette flamme introduit l'interférence d'ionisation . Il faudrait faire quelques manipulations pour voir l'importance de ces deux types d'interférence , et essayer de les réduire avec un excès de potassium par exemple . Malheureusement nous n'avons pas de protoxyde d'azote à notre disposition .

- c - Enfin une partie du calcium ne se transforme - t - elle pas en CaO (composé réfractaire qui échappe à l'analyse par absorption atomique) ?

Ici aussi l'utilisation de la flamme protoxyde d'azote - acétylène pourrait vraisemblablement nous donner un résultat plus vrai .

→ T = 3000°C

Température de formation de CaO
1100 à 1200°C

AB/ ETUDE STATISTIQUE:

EVALUATION DE LA PRECISION DE CHAQUE METHODE:

Photométrie à flamme { propane - air 1900°C

C₂H₂ - air 2300°C

Nous avons repris le même calcul que pour la silice (chapitre III) .

Nous nous limiterons donc à rassembler les résultats dans un tableau .

T A B L E A U IV

	Manganimétrie	Complexonétrie		Absorption Atomique
		Fluoroxon	H.S.M.	
Moyenne des mesures	5,32	5,21	5,27	3,62
limites pour la mesure	$4,52 \leq x \leq 6,10$	$4,55 \leq x \leq 5,87$ $5,10 \leq x \leq 5,44$		$3,05 \leq x \leq 4,19$
limites pour la moyenne	$4,99 \leq \bar{x} \leq 5,65$	$4,95 \leq \bar{x} \leq 5,48$ $5,20 \leq \bar{x} \leq 5,34$		$3,36 \leq \bar{x} \leq 3,88$

Interpretation:

Nous remarquons que parmi ces méthodes , la complexométrie donne les résultats les plus précis quand on utilise comme indicateur le H.S.N. "Acide 2- Hydroxy-1 (2-Hydroxy-4 Sulfo-1 Naphtylazo) 3-Naphtolique" . En fait cet indicateur est très sensible , mais malheureusement instable . Il est conseillé de le préparer au moment même de son utilisation et en quantité juste suffisante . Nous pensons que pour un travail de routine , le fluorexone est préférable , car pour un manipulateur expérimenté cet indicateur donne des résultats assez reproductibles.

C/° FIDELITE DES RESULTATS DONNES PAR LES AGENTS DE LABORATOIRE:

Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour la silice (Chapitre 3) .

Méthode utilisées: Manganimétrie

Résultats:

T A B L E A U V

N°	I	2	3	4	5	6	7	8	9
% CaO	5.05	4.78	4.63	5.23	6.16	4.05	6.02	3.92	5.04
N°	10	11	12	13	14	15	16	17	
% CaO	4.83	4.90	4.90	3.92	3.96	5.13	5.04	5.02	

Nous avons déterminé par le calcul statistique que pour cette méthode les mesures ont 95 % de chances de se trouver dans les limites indiquées au tableau IV

$$4.52 \leq x \leq 6.10$$

x étant la mesure donnée par chaque individu .

Pratiquement tous les résultats sont dans les limites déterminées ci-dessus contrairement à la silice

Remarque:

Signalons que les résultats sont beaucoup plus étalés que dans le cas de la silice . En effet les dosages de la chaux par volumétrie sont beaucoup plus pénibles à mener avec précision .

Pour la manganimétrie la solution de $KMnO_4$ que nous avons utilisée est trop concentrée . Il suffit d'une goutte en excès pour voir un changement appréciable dans la teneur de la chaux . De plus, les agents ne peuvent pas utiliser une solution de permanganate trop diluée , car elle devient instable et il faudrait ^{en faire} la doser avant chaque utilisation, ce qui constitue une perte de temps dans un travail de routine.

Pour la complexonétrie , l'appréciation du virage est assez difficile pour un manipulateur inexpérimenté . Ce sont là les principales sources d'erreur qui nous conduisent à une fourchette étalée .

D/ CALCUL DE L'INDICE DE BASICITE : DISCUSSION

Pour notre échantillon nous avons ;

$$i = \frac{\% CaO}{\% SiO_2} = \frac{5,20}{3,40} = 1,54.$$

Dans ce cas nos analyses correspondent bien aux prévisions des exploitants

Mais si nous considérons les échantillons qui nous ont servi pour le bilan silice , les indices ne sont pas toujours basiques .

En effet, l'indice moyen est de $5,51/5,51 = 1$. D'après ce résultat , les exploitants n'auraient pas à ajouter du sable au niveau de l'agglomération puisque le minerai à agglomérer est déjà auto-fondant . Or, il se trouve que, non seulement ils ajoutent du sable (1,5%) , mais ils arrivent à fabriquer un aggloméré autofondant ($i_{moy} = 8/8,09 = 0,99$) (!!!) . Il se trouve aussi qu'avec cet aggloméré , la marche du haut fourneau est régulière et correspond bien à un lit de fusion autofondant. Le bilan chaux ~~qui~~ qui suivra, illustre bien cette anomalie.

E/ BILAN DE LA CHAUX AU NIVEAU DE L'AGGLOMERATION:

Les teneurs en chaux dans le coke (- 0,3 %) et dans le sable (-1 %) ajoutées au niveau de l'agglomération sont négligeables . Donc l'équation de bilan sera de la forme :

$$\frac{(\% \text{ CaO})_{\text{minerai}}}{100 - \text{perte au feu}} \cdot 100 - (\% \text{ CaO})_{\text{aggloméré}} = 0$$

Rappelons , que comme pour la silice , le bilan a été fait sur 20 jours

TABLEAU VI (% CaO par manganimétrie)

Date	teneurs données par les agents		nos résultats	
	minerai	aggloméré	minerai	aggloméré
	% CaO	% CaO	% CaO	% CaO
1	6,62	6,75	4,74	7,30
2	5,54	7,56	5,86	7,58
3	6,05	7,09	6,00	7,56
4		7,34		7,84
5	5,57	7,77	4,74	7,45
6	5,88	7,60	4,89	7,84
7	4,20	7,45	3,48	7,88
8	5,15	7,71	5,06	7,60
9	5,69	7,64	5,58	7,60
10	5,18	8,07	4,47	8,96
11	5,30	7,77	5,72	9,36
12	5,80	8,36	5,75	9,10
13	5,09	8,13	6,80	8,84
14	4,67	8,85	5,61	9,24
15	5,16	8,90	6,00	7,88
16	5,72	9,59	7,06	9,50
17	5,66	8,88	5,75	9,50
18	5,58	9,46	6,53	9,36
19		9,16		10,05
20	5,86	9,03	6,16	9,50
moyenne	5,37	8,09	5,51	8,00

Bilan d'après les équipes:

$$\frac{5,37}{0,9} - 8,09 = - 2,12 \%$$

Bilan d'après nos mesures :

$$\frac{5,51}{0,9} - 8,00 = - 1,86 \%$$

--- 2° --- Bilan d'après l'absorption atomique:

T A B L E A U VII

date	Minerai	Agglonéré
I	4.34	5.53
2	4.90	5.46
3	5.18	5.60
4		5.11
5	4.48	4.76
6	4.48	5.74
7	3.15	5.60
8	3.85	7.00
9	4.20	7.14
10	4.83	7.00
11	4.48	7.14
12	4.69	7.14
13	4.55	7.00
14	4.55	6.86
15	5.06	5.46
16	4.90	6.72
17	4.48	7.14
18	4.48	7.50
19		7.64
20	4.55	7.00

Bilan :

$$\frac{4,5}{0,9} - 6,3 = - 1,3 \%$$

Interprétation:

Ces résultats montrent qu'on trouve plus de chaux dans l'aggloméré que ce à quoi on pourrait s'attendre d'après les analyses du minerai.

- soit la teneur en chaux dans l'aggloméré est trop forte
 - soit la teneur en chaux dans le minerai est trop faible
- Admission aux fins
→ l'aggloméré*

Il semble que ce soit la deuxième hypothèse la plus vraisemblable .

D'où peut provenir ce résultat par défaut ?

- de la perte par effervescence lors de l'attaque par HCl ; dans ce cas on retrouverait les mêmes pertes dans l'aggloméré puisque les méthodes d'analyse sont les mêmes pour le minerai et l'aggloméré .

*Formation
de
silicates?
minéraux!*

- du fait que l'attaque acide soit incomplète et que le résidu siliceux contient encore de la chaux . †

- de l'apport de chaux par le coke et par le sable .

Or, les teneurs en chaux dans le coke et dans le sable sont respectivement de l'ordre de 0,3% et de 1 à 2% ; ces 3 erreurs possibles sont insuffisantes pour boucler le bilan chaux accusant un défaut de 1,5 à 2% .

La bonne marche du haut fourneau confirme l'exactitude des analyses de l'aggloméré ; l'erreur ne peut donc provenir que de l'analyse de chaux dans le minerai.

C O N C L U S I O N

1°/ L'analyse de la silice par quatre méthodes différentes conduit à des résultats cohérents . Le bilan silice au niveau de l'unité d'agglomération est parfaitement équilibré . Ces conclusions nous permettent d'avancer que les erreurs constatées sur le calcul de l'indice de basicité ne résident pas au niveau de l'analyse de la silice .

2°/ Parmi les méthodes que nous avons utilisées , nous proposons l'insolubilisation chlorhydrique (voir annexe : modes opératoires) pour le travail de routine. Celle-ci présente l'avantage d'être relativement rapide , de plus elle nécessite des produits courants et pas dangereux. Mais cette manipulation n'est intéressante que si on l'arrête au niveau de la détermination du résidu siliceux . Dans ce cas nous avons vu que la teneur en silico-aluminates dans le résidu siliceux est importante (0,8% pour le minerai que nous avons étudié) et varie beaucoup avec le type de minerai (de 0,7 à 1,5%) . Il semble aussi, qu'il y ait perte de silice sous forme de silice colloïdale au moment de la filtration. Pour notre minerai cette silice qui passe à travers le filtre compense exactement l'excès introduit par les silico-aluminates. Malheureusement notre échantillon présente un cas bien particulier.

Nous conseillons une étude plus approfondie de l'influence de ces deux facteurs sur la détermination exacte de la silice afin de fixer un coefficient correctif qui donnerait directement la teneur en silice pure à partir du résidu siliceux . Pour cela, il faudra suivre le minerai après homogénéisation sur une période assez longue afin d'avoir des résultats significatifs, ce qui nous a été matériellement impossible à réaliser .

3°/ Analyse de la chaux:

L'étude statistique montre que les différentes méthodes d'analyse ne sont pas très fidèles. Le bilan chaux au niveau de l'agglomération accuse un défaut de 1,5 à 2% en pourcentage absolu .Si nous nous basons sur les données de l'exploitation - qualité de la fonte et du laitier en fonction des analyses du laboratoire - l'analyse de la chaux dans le minerai donne un résultat par défaut . Par contre la teneur dans l'aggloméré semble correspondre à la réalité . C'est donc le dosage de la chaux dans le minerai cru qui semble donner des valeurs incorrectes .

Il nous semble que des séries d'analyses menées parallèlement par voie humide et par différentes méthodes physiques d'analyse (spectrographie, spectrophotométrie d'absorption atomique, fluorescence X) permettraient de limiter et peut être de comprendre les erreurs actuelles .Ceci est d'autant plus possible que la S.N.S. dispose déjà à El Hadjar d'une partie de cet appareillage .

A N N E X E:

MODES OPERATOIRES

I/ ANALYSE DE LA SILICE DANS LE MINÉRAI, AGGLOMÉRÉ ET LAITIER:

1) Double attaque chlorhydrique:

- peser 1 à 2,5 g de l'échantillon
- bien dissoudre dans HCl concentré (20 cc)
- ajouter quelques gouttes d' HNO_3
- évaporer à sec jusqu'à disparition des odeurs de HCl
- continuer le chauffage 15 à 20 min pour que le résidu soit bien sec
- après refroidissement, laisser le résidu en contact avec 5 ml d'HCl une ou deux minutes puis ajouter 10 ml d'HCl
- réévaporer à sec dans les mêmes conditions que précédemment
- ajouter 15 ml d'HCl et 10 ml d'eau chaude, chauffer doucement sans faire bouillir
- filtrer sur filtre rapide (rouge)
- bien laver (5 fois) avec HCl 1/1 puis avec de l'eau chaude (5 fois)
- placer le filtre dans un creuset en platine taré, calciné à 1000°C (15 min) et reprendre la tare après refroidissement. La différence des deux pesées représente la masse du résidu siliceux. Soit M_1 .
- humecter le résidu obtenu avec quelques gouttes d'eau et 5 gouttes d' H_2SO_4 . Ajouter environ 5 ml d' HF , évaporer à sec (sans faire bouillir) sur bain de sable et parfaire la calcination au moufle à 1050°C pendant 15 min environ. Laisser refroidir le creuset et peser. Soit M_2 , la masse du creuset et du résidu après volatilisation de la silice.

Expression des résultats:

Soit : E la masse de la prise d'essai

M_1 la masse du creuset et de la silice impure

M_2 la masse du creuset et du résidu après volatilisation de la silice

$$\text{teneur en silice (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{E} \cdot 100$$

2) Méthode au carbonate double de Na et K:

Méthode voisine à la recommandation ISO : R.311/8/63

- peser 1 à 2,5 g de l'échantillon

- dissoudre dans 20 cc d'HCl concentré
- évaporer à sec , jusqu'à disparition des odeurs d'HCl
- continuer le chauffage 15 à 20 min
- après refroidissement , ajouter 15 ml d'HCl et 100 ml d'eau chaude , chauffer doucement , sans atteindre l'ébullition , jusqu'à ce que la solution devienne claire
- filtrer sur filtre rapide (rouge)

Garder le filtrat.

- bien laver (5 fois) avec HCl I/I puis avec de l'eau chaude (5 fois)
- placer le filtre dans un creuset en platine taré. Calciné à 1 000°C (15 min) et reprendre la tare après refroidissement. La différence des deux pesées représente la masse du résidu siliceux.
- ajouter au résidu 4 à 6 g de carbonate double de Na et de K .Mélanger intimement le carbonate et le résidu .Recouvrir le tout avec une couche de carbonate .Mettre au four (1 000°C) pendant 45 min
- Lorsque la fusion limpide est obtenue , refroidir .
- placer le creuset en platine dans un becher contenant 50 ml d'eau chaude après dissolution des sels , nettoyer le creuset avec 20 ml d'HCl I/I .Le liquide de rinçage est ajouté dans le becher .Ajouter la solution ainsi obtenue au filtrat précédent et évaporer à sec jusqu'à disparition des odeurs d'HCl.
- continuer l'opération comme au 1° .

3) Attaque chlorhydrique et insolubilisation perchlorique:

- peser 1 g d'échantillon , le faire passer dans un becher à 400ml forme basse
- attaquer avec 30 ml d'HCl , évaporer presque à sec
- ajouter 40 ml d'HClO₄ .Couvrir partiellement le becher avec un verre de montre . Chauffer jusqu'à apparition de fumées blanches .Recouvrir totalement le becher , poursuivre le chauffage jusqu'à clarification de l'atmosphère à l'intérieur. Maintenir à ce stade pendant 20 min .Retirer le becher de la plaque et laisser refroidir librement .
- reprendre par environ 100 ml d'eau chaude . Agiter pour dissoudre les sels, puis laisser déposer pendant qq minutes .
- filtrer sur un filtre sans cendre . Laver le becher et le filtre d'abord 4 à 5 fois avec HCl chaud , puis à l'eau bouillante jusqu'à élimination to-

-tate de l'acide .

Transferer le filtre dans un creuset en platine . Sécher et calciner par chauffage modéré (sur la plaque chauffante) puis porter au four (1000°C) pendant au moins 30 min .Laisser refroidir et peser .

Faire l'évaporation fluorhydrique comme au I° .

4) Fusion alcaline sur échantillon " cru " :

- peser 1g de l'échantillon dans un creuset en platine .
- ajouter 5 à 6 g de carbonate double de Na et K et mélanger intimement l'échantillon et le carbonate . Recouvrir le tout avec une couche de carbonate.
- mettre au four à 1000°C pendant une heure ou une heure et demi .
- lorsque la fusion est limpide, refroidir .
- placer le creuset dans un becher contenant 50 ml d'eau chaude .Après dissolution des sels nettoyer le creuset avec 20 ml d'HCl I/I . Le liquide de rinçage est ajouté dans le becher .Evaporer à sec et continuer l'opération comme au I°.

II- DOSAGE DE LA CHAUX:

1°) Dosage de la chaux et de la magnésie par complexométrie:

- peser 0,25 g dans un erlen de 250 cc
- dissoudre dans 30 ml d'HCl
- précipiter complètement les hydroxydes avec NH_4OH
- ajouter une spatule de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, faire bouillir et filtrer
- dissoudre le filtrat avec HCl I/2 chaud .
- reprécipiter les hydroxydes avec NH_4OH .
- ajouter du persulfate d'ammonium , faire bouillir qq minutes et filtrer (après refroidissement) dans une fiole de 250 ml .

Dosage de CaO et MgO:

- prendre dans un erlen de 250 ml 100ml du filtrat précédent
- ajouter 30 ml de KOH à 20%
- ajouter qq cristaux d'indicateur (muréxyde ou fluorexon)
- titrer avec de l'EDTA jusqu'au virage de l'indicateur

Dosage de MgO:

- prendre dans un erlen 100 ml du filtrat précédent
- ajouter 30 ml de la solution tampon ($\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_4\text{OH}$) (68 g de NH_4Cl 570 ml d' NH_4OH à 25% 400 ml H_2O) .

- ajouter qq gouttes de Noir Euriochrome T
- titrer avec de l'EMTA jusqu'au virage au bleu-vert.

Le titre en chaux s'obtient par simple différence:

2) Dosage de la chaux par manganimétrie:

- prise d'essai de 1 g
- même attaque chlorhydrique qu'au II-1)
- filtrer dans une fiole de 250 ml .
- compléter à 250
- prendre 100 cc du filtrat ainsi obtenu.
- précipiter les hydroxydes avec NH_4OH
- redissoudre avec HCl I/I .
- ajouter 15 ml d'acide acétique et de l'acétate d'ammonium à 10% jusqu'à obtention d'une coloration rouge brique.
- ajouter 2 spatules d'oxalate d'ammonium .Faire bouillir pendant 10 min
- laisser reposer sur plaque douce ; l'oxalate de calcium se dépose (15 à 20 min) .
- filtrer à chaud (filtre moyen)
- bien laver (10 fois) avec de l'eau chaude
- remettre le filtre dans le becher initial .
- ajouter 40 ml d'eau bouillante et 10 ml d' H_2SO_4 à 20% .
- chauffer jusqu'à 70°C environ.

Titrer à chaud avec le permanganate de potassium jusqu'à apparition de la coloration violette persistante.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 A. LEFFEBVRE : Leçons de sidérurgie SELES Paris 1959
- 2 C. CHAUSSIN et G. HILLY: Métallurgie
- 3 G. CHARLOT: Méthodes de la chimie analytique
- 4 V. ALEXIEV: Analyse quantitative
- 5 J.M. LEVERT: La complexométrie au service de l'analyse des silicates - Industries chimiques belges 5/69
- 6 NORMES AFNOR:
N.F. A 06092 (Aout 62) - Dosage de la chaux
N.F. A 06100 (Nov 54) - Dosage gravimétrique de la silice
- 7 RECOMMANDATIONS ISO R 311 Méthodes d'analyse chimique du minerai de manganèse - détermination de la silice - 1^{ère} ed. 7/63
- 8 VOINOVITCH Analyse des silicates
Editions scientifiques Hermann 1962
- 9 PERKIN ELLER Cours d'absorption atomique
- 10 Y. LACROIX Analyse chimique .Interprétation des résultats par le calcul statistique
Masson et C^{ie} 1962

