Table de matières

Introduction 1

La première partie 2

I. Présentation de la société Holcim 3

I.1 Historique 3

I.2 Cadre juridique 5

I.3 Situation de la cimenterie HOLCIM dans le marché national 5

I.4 Organigramme de Holcim Maroc Ras El Ma 6

II. Généralités sur le ciment 6

II.1 Qu'est ce que le ciment 6

II.2 Matières premières 7

II.3 Produits du ciment 7

II.4 Différentes voies de fabrication du ciment 7

II.5 Description du procédé utilisé à Holcim Fès 8

III. Contrôle qualité des produits cimentiers 13

III.1 Aperçu sur les analyses du laboratoire contrôle qualité 13

La deuxième partie 17

I. La fluorine, ses propriétés et son rôle sur le ciment 18

I.1 C'est quoi la fluorine ? 19

I.2 Caractéristiques physico-chimiques de la fluorine 19

I.3 Les types de la fluorine et ses Origines 20

I.4 Pourquoi on utilise la fluorine dans la cimenterie Holcim 20

I.5 Les minerais associés à la fluorine 21

II. Analyse quantitative de la fluorine par potentiométrie 21

II.1 Principe de la potentiométrie 22

II.2 Protocole expérimentale d'analyse de la fluorine 23

III. Validation de la nouvelle méthode d'étalonnage 25

III.1 Etalonnage d'ionomètre par le mélange cru 25

III.2 Etalonnage d'ionomètre par le fluorure de sodium NaF 26

III.3 Les critères de validation de la nouvelle méthode NaF 27

III.4 Résultats 30

III.5 Interprétation des résultats obtenus 31

Conclusion 32

Introduction

L’industrie mondiale du ciment se focalise de plus en plus sur le perfectionnement de la productivité par la minimisation des coûts de fabrication du clinker (produit semi-fini) et du ciment tout en maintenant la qualité du produit final.

Ce perfectionnement est concrétisé par l’utilisation d’outils de production plus performants et par un suivi continu et constant de la qualité des produits fabriqués. Une autre démarche consiste à améliorer la composition du mélange de matières premières.

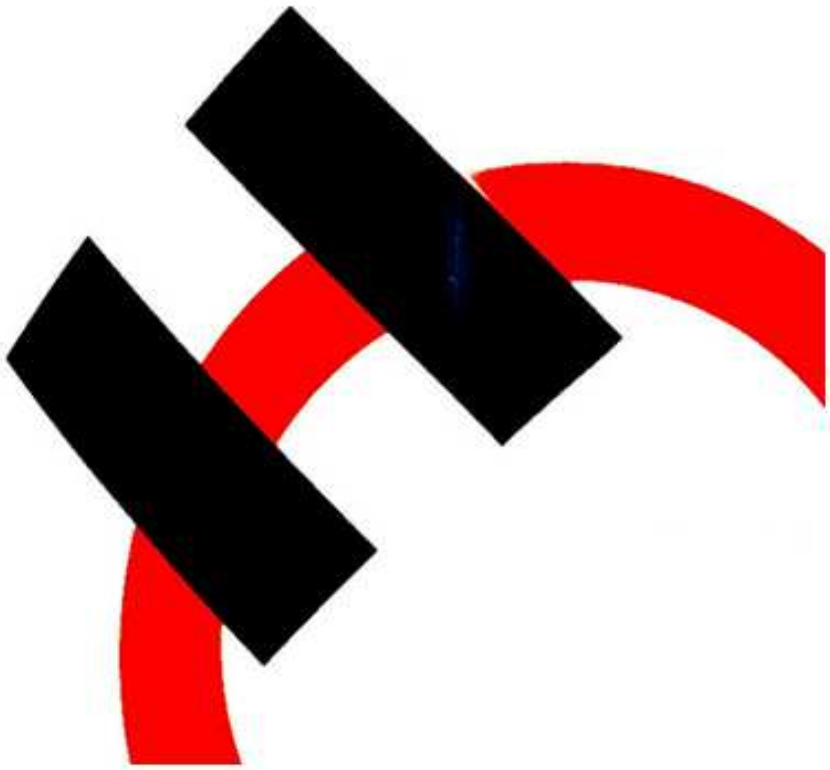
En effet, l'ajout des minéralisateurs (à faible quantité) dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de cuisson (ensemble des réactions aboutissant au clinker) et donc de réduire les dépenses énergétiques tout en maintenant la qualité du clinker fabriqué.

Actuellement le laboratoire accorde une nette importance à la validation et à l’évaluation des méthodes d’analyses, c’est pour cela qu’on s'est penché, dans ce travail, sur l'amélioration de l’analyse de la fluorine qui est un très bon minéralisateur.

Pour atteindre cet objectif, ce manuscrit, est divisé en deux parties. La première partie donne une description générale de la société ainsi que le procédé de fabrication du ciment et le contrôle de sa qualité. La seconde partie présente la partie expérimentale qui nous a permis de valider une nouvelle méthode d'étalonnage tout en se basant sur les critères de validation des méthodes d’analyse.

Aperçu général sur Holcim

Première partie :



Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

I. Présentation de la société HOLCIM

Le nom HOLCIM est simple et facile à retenir : Hol rappelle les origines du Groupe (le village Holderbank), et cime symbolise l'activité du ciment.

I.1 Historique

Ci-dessous quelques dates clés du développement de Holcim au Maroc :

1972 : Les gouvernements marocain et algérien décident de construire une cimenterie à Oujda, sous le nom de la Cimenterie Maghrébine (CIMA). Son capital social est de 75 millions de dirhams, réparti à égalité entre l'Office pour le Développement Industriel (ODI) et la SNMC, organismes représentant respectivement le Maroc et l'Algérie. Le projet CIMA fut mis en veilleuse et placé sous administration provisoire à cause du retrait algérien de l'opération en 1975.

1979 : Mise en service de l'usine d'Oujda qui démarre avec une capacité de production de 1,2 millions de tonnes par an.

1980 : Installation à Fès d'un centre d'ensachage d'une capacité de 500 000 tonnes par an

1982 : Installation à Casablanca d'un centre d'ensachage d'une capacité de 350 000 tonnes par an.

1985 : Création de Ciments Blanc du Maroc à Casablanca.

1989: Installation d'un centre de broyage à Fès d'une capacité de 350 000 tonnes par an.

1990: Début des travaux pour la réalisation d'une ligne complète de production de clinker à Fès et lancement de l'activité BPE avec l'installation d'une première centrale à béton à Fès.

1993 : Démarrage de l'unité de Fès portant la capacité de production globale à 1,9 million de tonnes par an. Prise de contrôle majoritaire du capital de la CIOR par Holcim Ltd dans le cadre du programme de privatisation.

1997 : Installation d'une centrale à béton à Rabat et d'une autre à Casablanca.

1999 : Construction d'une seconde centrale à béton à Casablanca. Mise en service d'un centre de broyage et d'ensachage à Nador. Mise en service des installations de valorisation de

combustibles de substitution à l'usine de Fès Ras El Ma, d'une troisième centrale à béton à Casablanca et d'une autre à Nador.

2001 : Certification ISO 9 001 et ISO 14 001 de la cimenterie de Fès.

2002 : Changement de l'identité visuelle: CIOR devient Holcim Maroc. Démarrage de la nouvelle activité granulats (Benslimane). Début des investissements relatifs à la rationalisation du dispositif industriel de Fès. Certification ISO 9 001 et ISO 14 001 de la cimenterie d'Oujda.

2004 : Extension de la cimenterie de Fès.

2005 : Démarrage du centre d'ensachage et de distribution de Settat.

2006 : Extension du centre de Nador.

2007 : Démarrage de la cimenterie de Settat et de la plateforme de prétraitement de déchets Ecoval.

2008 : Lancement du projet de doublement de capacité de production de l'usine de Fès. Certification ISO 9 001 et ISO 14 001 du centre de Nador.

2009 : Création du premier réseau de distribution des matériaux de construction au Maroc: BATIPRO Distribution. Certification ISO 9 001 et ISO 14 001 du centre de distribution de Casablanca, de la cimenterie de Settat et de la plateforme de traitement de déchets Ecoval.

2010 : Lancement du projet de doublement de la capacité de production clinker de la cimenterie de Fès.

2012 : Doublement de la capacité de production clinker de l'usine de Fès.

Holcim Maroc est un groupe cimentier national présent dans différentes régions du pays et disposant d'une capacité de production de 4,5 millions de tonnes. Parmi ses activités :

- **Ciment :** En exploitant trois cimenteries (Oujda, Settat, Fès), un centre de broyage, d'ensachage et de distribution (Nador) et un centre d'ensachage et de distribution (Casablanca).
- **Béton :** Avec 10 centrales (Fès, Nador, Settat, 2 à Rabat, 2 à Tanger et 3 à Casablanca).
- **Granulats :** En exploitant une carrière dans la région de Benslimane.
- **Ecoval :** Plateforme de prétraitement des déchets dans la région d'El Gara à 40 Km de Casablanca.

- **Batipro distribution :** Premier réseau de distribution de matériaux de construction au Maroc initié par Holcim Maroc.
- **Mateen :** Société de promotion immobilière lancée en 2007 par Holcim Maroc et deux opérateurs immobiliers marocain et français.

I.2 Cadre juridique

Raison sociale : HOLCIM (MAROC).

Forme juridique : société anonyme de droit privé.

Date de création : 1976 pour une durée de 99 ans.

Activité : production et commercialisation du ciment.

Capital social : 91.000.000 MAD.

Registre commercial : 24713.

N° de production fiscale: 512367.

Affiliation à la CNSS : 1515123.

I.3 Situation de la cimenterie HOLCIM dans le marché national

L'industrie cimentière est l'une des activités industrielles les plus structurées et les mieux répartis sur le territoire national. Elle réalise en moyenne, 46% de la production et 50% de la valeur ajoutée du secteur matériaux de construction.

Le marché national est réparti entre les différents acteurs, avec une prédominance de LAFARGE dans le nord-est, CIMENT DU MAROC dans le sud et HOLCIM dans le nord-est.

I.4 Organigramme de Holcim Maroc Ras El Ma

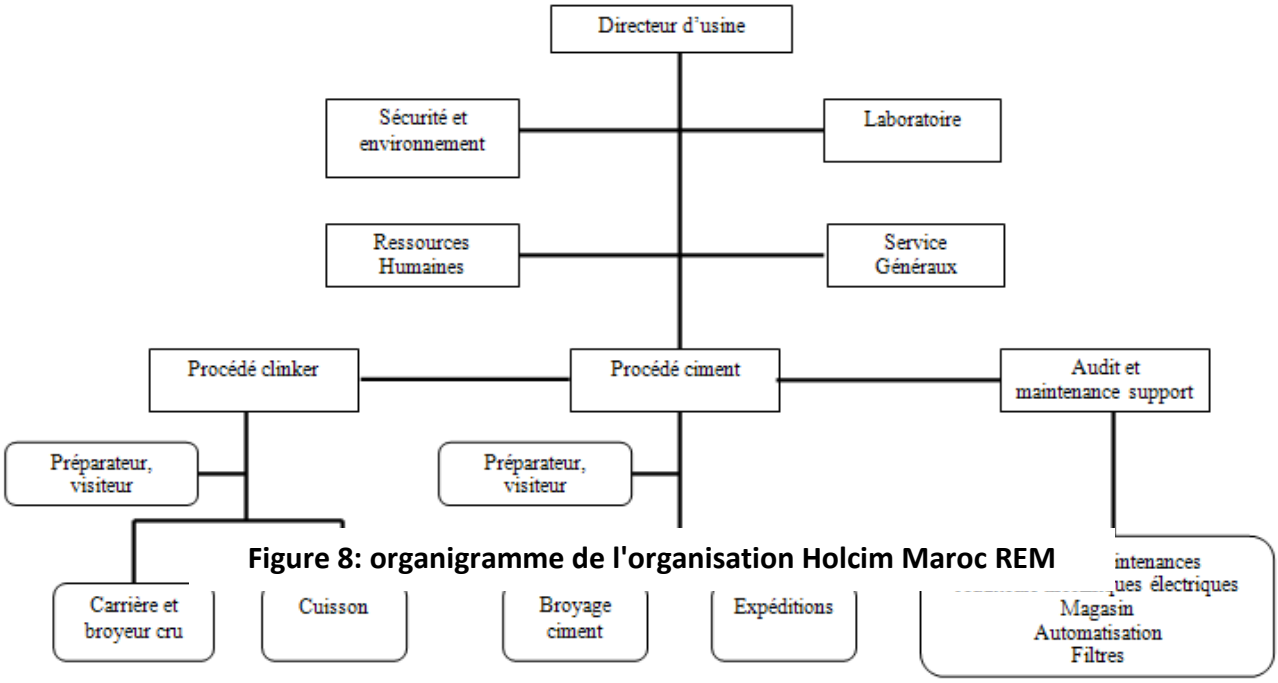


Figure 8: organigramme de l'organisation Holcim Maroc REM

s sur le ciment :

II.1 Qu'est ce que le ciment

Le ciment est un liant hydraulique, et le constituant de base des bétons et mortiers. A la manière d'une « colle », il permet d'agglomérer entre eux les grains de sable et les granulats. Utilisé par les Egyptiens puis les Romains, il est redécouvert au début du XIXème siècle. Le ciment a évolué au fil des décennies, pour devenir, avec Holcim un produit technologique. Cette Poudre minérale utilisé dans différents domaines, principalement comme matériau de construction. Il est fabriqué à partir de la cuisson, le mélange et le broyage de différentes matières premières.

Le mélange du calcaire, l'argile et des additifs tels que les minerais de fer et le sable est appelée « cru », ce dernier sera broyé et porté à haute température (~1450°C) dans un four cylindrique. Les transformations physico-chimiques provoquent la création d'un produit appelé clinker. Par la suite l'ajout de différents éléments tels que le gypse, la pouzzolane et le calcaire nous donne le ciment.

II.2 Matières premières

Les matières premières qui rentrent dans la fabrication du Ciment sont essentiellement le calcaire et l'argile :

- ***Calcaire :*** Le gisement du calcaire se trouve prés de l'usine. Les réserves sont estimées à 600 millions de tonnes, il est aussi utilisé comme matière d'ajout.
- **Argile :** Le gisement est situé à 7 km de l'usine avec une réserve de l'ordre de 200 millions de tonnes.
- **Matière d'ajout : Gypse ;** le gisement est situé à 60 km de l'usine.

II.3 Produits du ciment

HOLCIM commercialise 3 type de ciment qui différent par leurs résistance a la compression :

- **CPJ 35** pour les utilisations courantes, béton non armé. Il est constitué à 67% de clinker, 28% de calcaire et 5% de gypse.
- **CPJ 45** pour les structures porteuses, béton armé fortement sollicité, Sa composition est de 80 % de clinker, 15% de calcaire et 5% de gypse.
- **CPA 55** pour les ouvrages nécessitants des prises rapides et des résistances importantes. Ce ciment est fabriqué selon la demande de la clientèle et sa composition varie.

II.4 Différentes voies de fabrication du ciment

Il existe 4 principaux procédés de fabrication du ciment qui différent entre eux par la nature du traitement thermique utilisé :

- **La voie humide** : la matière première, après son concassage est dévalée dans l'eau, puis broyée en humide. la pate obtenue est homogénéisée, puis alimente le four. cette méthode est abandonnée afin d'économiser l'énergie.
- **La voie semi humide** : la matière est préparée en voie humide, puis séchée avant le four.
- **La voie semi sèche** : la farine crue, sèche, passe d'abord dans un granulateur où elle est humidifiée.
- **La voie sèche** : est la plus utilisée et la plus économique. la matière première, une fois concassée, broyée à sec, et homogénéisée et avant l'entrée au four, elle est chauffée à

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

travers des cyclones (type DOPOL). A l'entrée du four rotatif, la farine à une température de 900 à 1000°C, cette voie est plus rentable et plus optimale au niveau énergétique.

II.5 Description du procédé utilisé par Holcim Fès

Le procédé de fabrication du ciment utilisé à l'usine de Ras El MA est la voie sèche. Elle est repartie en 14 étapes de production :

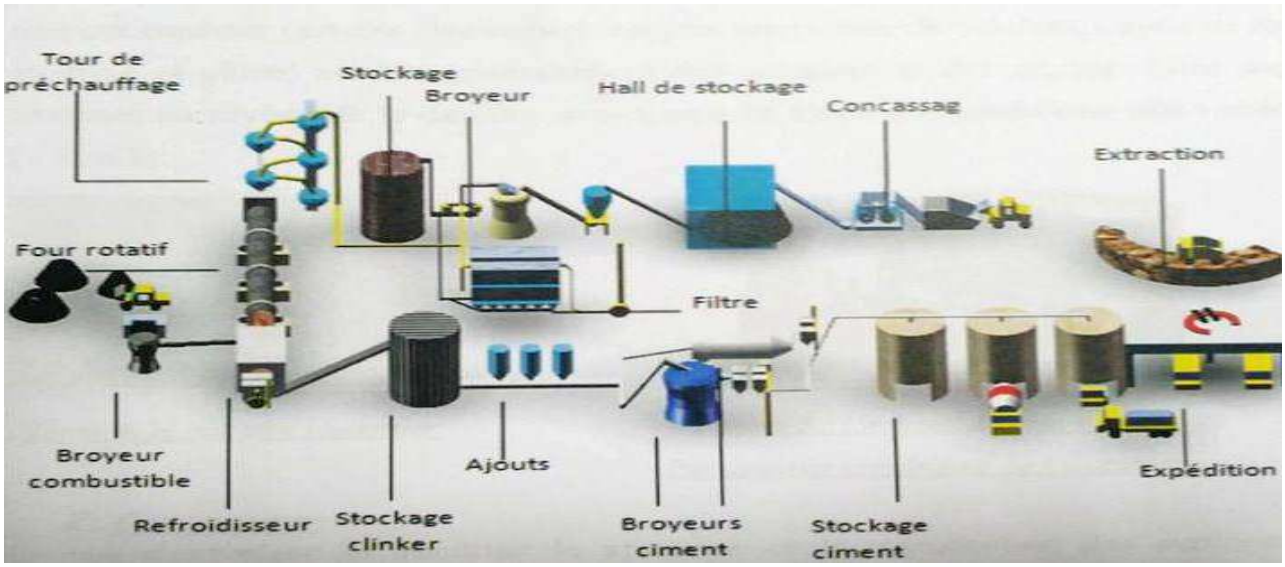


Figure 9 : Procédé de fabrication du ciment

II.5.1 Carrière

L'extraction consiste à extraire les matières premières vierges (comme le calcaire et l'argile), à partir de carrières naturelles à ciel ouvert. Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses à l'explosif ou à la pelle mécanique. Les matières premières après leur extraction sont acheminées par des dumpers au concasseur.

Figure 10 : carrière de calcaire

II.5.2 Concassage

En vue d'optimiser et faciliter le stockage et la manutention des matières premieres, les blocs extraits au niveau de la carrière sont introduits dans un concasseur pour réduire leur dimensions (~ 5 – 10 cm). pour réduire la taille des blocs, le concassage consiste à soumettre les matières premières à des efforts d'impact, de cisaillement ou de compression . le type du concasseur est choisi en fonction du procédé de concassage adopté par la cimentrie.

Figure 11 : l'atelier de concassage

II.5.3 Le dépoussiérage

Le dépoussiérage de l'atelier de concassage est assuré par un filtre à manches qui permet la récupération des matières très fines pour les remettre dans un circuit. Ceci permet à la fois un gain en productivité et une réduction des nuisances engendrées par les poussières aussi bien pour l'installation que pour le personnel .

Figure 12 : cellule de dépoussiérage

II.5.4 Transport des matieres premieres

Le transport et la manutention des matières premières est assuré par des engins mécaniques (pelles mécaniques, chenilles, camions bennes, …) et des équipements de manutention. Les engins mécaniques sont utilisés lors des phases d'extraction et d'alimentation du concasseur et pour le transport des ajouts. Les équipements de manutention (bandes, aéroglisseurs, élévateurs, …) sont utilisès après l'opération de concassage pour transporter les différentes matières entre les installations de l'usine.

On rassemble la matière concassé et la matière échappé lors du déchargement sur la bande de reprise ; Puis la bande de reprise alimente la bande vers le stockage .

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

Au niveau de la bande vers le stockage se trouve une bascule est une sorte de balance qui pèse la matière concassée et qui déclenche un signal si il attient 660Kg.

II.5.5 Pré-homogeneisation

Après le concassage de la matière première, on mélange de façon aussi homogène que possible les composants.

La pré homogénéisation des matières premières est une opération qui consiste à assurer une composition chimique régulière du mélange des matières premières. Des échantillons du mélange des matières premières sont prélevés lors de la constitution des tas dans une station d'échantillonnage, ces échantillons sont analysés et corrigés par le PGNAA, ce mélange est dénommé le crû.

II.5.6 Broyeur cru

Les matières préparées par le procédé du concassage et la pré-homogénéisation doivent être maintenues réduites à la finesse requise pour la cuisson.

Le broyage et le séchage des matières premières se fait dans un broyeur vertical à deux paires de galets avec un séparateur incorporé. Le séchage de la matière est assuré par les gaz chauds en provenance de la tour de préchauffage et du refroidisseur en cas de besoin.

Une quantité d'eau voisine de 4 m^3/h peut être injectée dans le broyeur pour mieux étaler et stabiliser le lit de matière et assurer un bon fonctionnement du broyeur.

La matière fine à la sortie du séparateur est récupérée sous forme de farine dans les cyclones et dans le filtre cru.

Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO_2	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O K_2O	SO_3	P_2O_5	F^-
%	16-26	4 – 8	2 – 5	0 - 3	0-0,5	58-67	1-5	0-1	0,1-0,5	0-1,5	0.116-0.2

Tableau 3: pourcentage des éléments chimiques constituant le cru

II.5.7 Homogénéisation

La farine sortie du broyeur sera introduite dans le silo d'homogénéisation et stockée par le biais de quatre aéroglisseurs. Ce silo dont la capacité de stockage est de 4500 t .

II.5.8 Préchauffage

afin de récupérer la chaleur de gaz sortant du four, la matiére effectue plusieurs boucles dans cinq cyclones montées en série grâce à un élévateur . un ventilateur à la base propulse les gaz chauds et les fait tournoyer dans chaque cyclone assurant ainsi un bon échange thermique.

Ces cyclones servent à déshydrater, chauffer , décarbonater partiellement la matière et aussi ils récupèrent la poussière contenue dans le gaz. On considère que 95 % est ainsi retenue, les 5% restant se dirigent vers un filtre.

II.5.9 La cuisson

Les systèmes des fours sont conçus en cimenterie pour répondre aux exigences chimiques du procédé durant lequel la matière crue est transformée en clinker. Le four rotatif est un cylindre en acier reposant sur des stations de roulement, il est garni intérieurement par des produits réfractaires. Durant la cuisson, le four rotatif est animé d'un mouvement de rotation, la disposition en pente du four permet le mouvement de la matière première qui est injectée de l'autre extrémité par rapport à la flamme de chauffe. Durant ce déplacement, la matière se transforme par cuisson tout en avançant de son état initial jusqu'à ce qu'elle devienne "clinkérisée" à la température de 1450 °C.

Figure 13 : four responsable de la cuisson

II.5.10 Refroidissement

Quand le clinker sort du four, il passe au refroidissement à l'aide de cinq ventilateurs qui propulsent de l'air, ce mode de refroidissement est appelé **Trempe** : c'est un refroidissement rapide pour obtenir un clinker réactif, utilisé afin d'avoir la granulométrie désirée. Le clinker prêt à l'emploi est transféré à un silo de stockage.

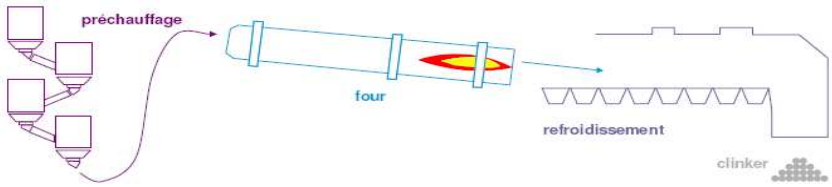


Figure 14 : Schéma illustrant le système de refroidissement.

II.5.11 Ajouts

Après refroidissement et stockage les granulats de clinker sont ensuite broyer avec des ajouts (gypse, calcaire) avec des pourcentages différents selon la qualité souhaitée du ciment (cpj35, cpj45 et cpj55).

II.5.12 Broyage du ciment

Après refroidissement , le clinker se présente sous forme de nodules gris foncés d'environ 2 cm de diamètre. Pour la fabrication du ciment, le clinker est broyé dans un broyeur horizantal à boulets de débit 25 t/h équipé d'un séparateur dynamique , et dans un broyeur verticale de débit 115 t /h .

Selon la qualité du ciment souhaitée et en conformité avec les normes marocaines en peut ajouter dans des proportions bien définies des matieres d'addition telles que le gypse qui est un régulateur de prise, le calcaire, la pouzzolane,et les cendtes volantes.

II.5.13 Stockage et expédition

Le ciment produit est acheminé au moyen des élévateurs à bandes et à godets puis stocké dans des silos en béton.ces silos alimentent par la suite le système d'expédition du ciment en vrac et des ateliers d'ensachage.

III. contrôle qualité des produits cimentiers

Dans une société cimentière, le four est le corps de l'usine, tandis que le laboratoire est le cerveau de l'usine, c'est pour cela que la mission du laboratoire au sein de HOLCIM est très importante.

Le contrôle et l'assurance de la qualité sont intégrés au procédé de fabrication.

Depuis l'extraction des matières premières jusqu'à la livraison, toutes les étapes sont maitrisées en usine, sous le contrôle du laboratoire de la cimenterie.

✓ **Les différents contrôles effectués sont :**

- Un contrôle des matières premières chaque semaine.
- Un contrôle de sortie broyeur à cru chaque heure.
- Un contrôle de la farine chaude 3 fois par jour.
- Un contrôle du clinker chaque heure.
- Un contrôle du ciment chaque 2 heures.

III.1 Aperçu sur les analyses du laboratoire contrôle qualité

III.1.1 La perte au feu

Cette expérience nous permet de déterminer la teneur en H_2O et CO_2 présent dans la farine traitée, qui ont était évacué pendant un traitement thermique dans un four à moufle pendant 20 min.

$$\textbf{P.A.F (\%)} = \frac{(m1+m2-m3)}{m2} * 100$$

m_1: masse du creuset en (g)

m_2 : prise d'essai en (g)

m_3 : poids du creuset +prise d'essai après calcination en (g)

Figure 8 : four à moufle 1000°C

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

III.1.2 Analyse par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse élémentaire qui permet de :

Qualifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Après cette étape nous connaissons les éléments constituant l'échantillon (ex. : Carbone, Fer, Chrome, Nickel,…).

Quantifier les éléments présents (ex. : Carbone 0.02 %, Fer 72,98 %, Chrome 18 % et Nickel 9 %).

Le principe de l'analyse est le suivant : nous excitons l'échantillon avec un rayonnement standard (sollicitation avec un tube à rayon X) et nous analysons le rayonnement propre réémis par l'échantillon.

Figure 9 : Spectroscopie à fluorescence X

III.1.3 La finesse

Son objectif est de déterminer la granulométrie des échantillons. A l'aide d'un courant d'air, on crée une différence de pression entre les 2 niveaux du tamis. Les grains qui passent à travers le tamis sont entrainés par le courant d'air et les grains dont les dimensions sont supérieures aux mailles du tamis constituent donc les refus.

Expression du résultat : $\mathbf{R(\%) = \frac{m2}{m1} * 100}$

Avec $\mathbf{m_1}$: poids pesé avant tamisage en (g)

Figure 10: Tamiseur à courant d'air

m_2 : poids pesé après tamisage en (g)

L'analyse de la finesse nous permet de contrôler le bon fonctionnement des broyeurs.

III.1.4 Détermination de la teneur en chlorure

Le principe repose sur le dosage potentiométrique. Le titrage se fait par une électrode d'argent et une solution d'$AgNO_3$ servant à précipiter les ions chlorures présents dans l'échantillon analysé sous forme d'AgCl selon la réaction suivante :

Figure 11: Titrateur de chlorure

$$AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl + NO_3^-$$

En générale cette analyse se fait dans le laboratoire pour ne pas avoir un bouchage au niveau des cyclones.

III.1.5 La prise

Cet essai a pour but de déterminer le temps de prise pour un ciment, c'est à dire la durée qui s'écoule entre l'instant où le liant (ciment) est mis en contact avec l'eau de gâchage et le début de prise. Cet essai se fait à l'aide de l'aiguille de Vicat. En enfonçant cette aiguille dans un moule tronconique remplit de pâte pure, on mesure ce temps et on le compare aux temps standards.

Figure 12: aiguille de Vicat

III.1.6 Essais de flexion et de compression

L'essai de rupture par flexion permet de déterminer la contrainte de traction par flexion. La rupture est effectuée à l'aide d'un appareil appelé presse, muni d'un dispositif qui casse les moules en détectant la force qu'ils ont supportés en Méga Pascal (MPa).

Pour les deux cas il faut d'abord préparer des moules de béton. Ces moules vont subir des périodes différentes (2 jours, 7 jrs et 28 jrs) dans une humidité constante de 95%.

III.1.7 Détermination de la teneur en fluorine (CaF_2)

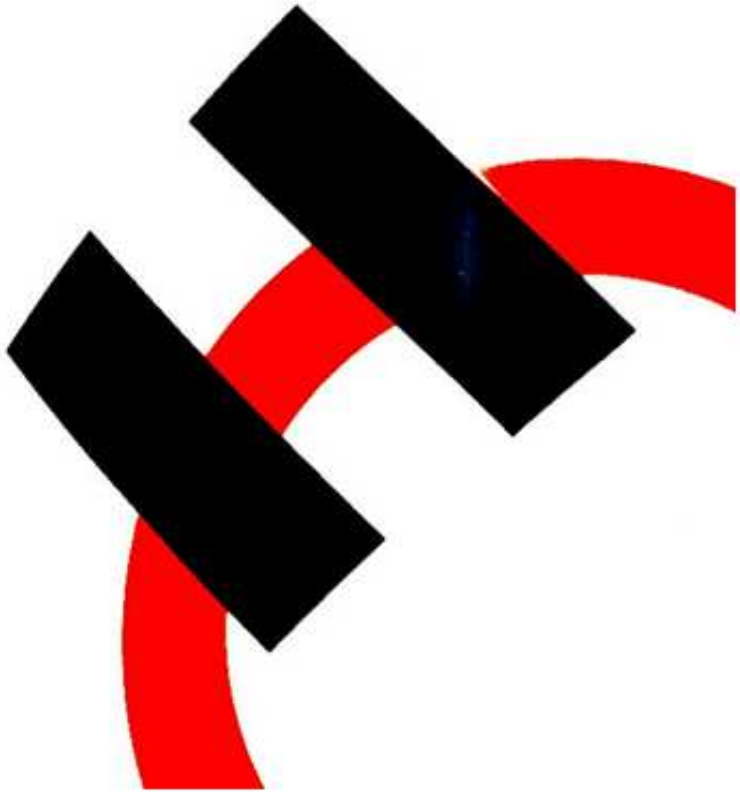
Pour déterminer la teneur en fluorine dans un échantillon (cru, ciment et clinker), on utilise un potentiomètre, après la solubilisation de l'échantillon.

Figure 13: ionomètre/ pH mètre

Et c'est exactement l'analyse qu'on va traiter dans la partie qui suit d'une manière détaillée.

Amélioration d’analyse de fluorine par la validation d’une nouvelle méthode d’étalonnage

Deuxième



e, ses pr .

mondiale du ciment se concentre de plus en plus sur l'optimisation des coûts clinker et par la suite ceux du ciment tout en maintenant la qualité du ciment me marocaine en vigueur.

Cette optimisation est réalisée par l'utilisation de moyens de production plus performants et par un suivi continu de la qualité des produits. Une autre action consiste à travailler sur les matières premières.

L'adjonction des minéralisateurs dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de cuisson d'environ 17 % (1450 °C à 1200 °C) tout en maintenant la qualité du produit fini.

La fluorine comme agent minéralisateur est ajoutée au mélange des matières premières

Dès le 15ème siècle, les fluorures (comme la fluorine CaF_2, la cryolite Na_3AlF_6...) étaient utilisés pour abaisser le point de fusion de divers minerais et les rendre plus fluides.

On peut expliquer le processus complexe de réaction de la fluorine par les deux points suivants :

- En présence de la fluorine, l'anion F^- entre en interaction avec les ions de la surface des solides et la déforme. Cette surface maintenue à un état énergétique élevé abouti à la polarisation, la déformation et le réarrangement des atomes, ce qui augmente l'activité de ces solides soit pour former des nouvelles phases, soit pour provoquer sa fusion.
- En présence de la fluorine, la silice et le carbonate de calcium réagissent pour former la spyrite $[2CaO.SiO_2]_2CaCO_3$, qui favorise la transition entre C_2S (silicate bicalcique ou Bélite) et C_3S (silicate tricalcique ou Alite) à des températures inférieures à la normale.

En général, le minéralisateur accélère une ou plusieurs étapes pendant la clinkerisation (formation de clinker) :

- Accélération de la décomposition du $CaCO_3$.
- Accélération des réactions à l'état solide.
- Augmentation de la quantité de phase fondue.
- Diminution de la température de formation du clinker fondu.
- Influence sur l'activité hydraulique des phases du clinker.

Le ciment produit avec ce clinker est caractérisé par une résistance à la compression plus élevée que celle du ciment ordinaire. Il est donc possible de produire un clinker à une

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

température de cuisson plus basse avec des résistances à la compression comparables à celles du ciment ordinaire.

I.1 C'est quoi la fluorine ?

La fluorine CaF_2, du latin « fluere » signifiant « couler ». Son nom fait allusion à sa fréquente utilisation comme fondant en métallurgie. Elle abaisse le point de fusion de divers minerais et les rendent plus fluides. Elle est réactive aux rayons ultraviolets, son nom a donné le terme "fluorescent".

La fluorite peut être incolore, bleue, verte, violette, rose, jaune, marron. La diversité des couleurs est due à la présence de certaines terres rares comme l'yttrium, europium...

C'est le principal minerai de fluor, elle est utilisée dans la métallurgie de l'aluminium, pour la fabrication d'acide fluorhydrique HF ainsi comme agent fondant et minéralisateur dans les cimenteries.

I.2 Caractéristiques physico-chimiques de la fluorine

Les caractéristiques les plus importantes qui distinguent la fluorine sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Général	
Formule brute	CaF_2
Identification	
Masse formulaire	78,075 g /mol Ca 51,33 %, F 48,67 %,
Couleur	incolore, vert, rose, violet, bleu…
Système cristallin	cubique
Eclat	vitreux
Dureté	4
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	n=1,433-1,435

Fluorescence ultraviolet	oui
Propriétés chimiques	
Densité	3,18
Température de fusion	1403 °C
Propriétés physiques	
Radioactivité	aucune

Tableau 4 : tableau des caractéristiques physico-chimiques de la fluorine

I.3 Les types de la fluorine et ses Origines

En générale il y'a 2 types de fluorine :

La fluorine importé : qui vient d'Italie plus exactement, son avantage c'est que ce type de fluorine est plus riche en CaF_2 (50-60 %) mais l'inconvénient c'est le faite d'humidité élevée c.-à-d. elle consomme plus d'énergie pour être cuite (humidité ≈ 20 %).

La fluorine locale : qui vient de Rissani (une ville du sud-est du Maroc), son avantage c'est que ce type de fluorine n'est pas humide (≈ 0,1%) et l'inconvénient c'est que elle est moins riche en CaF_2 (≈ 45-50 %).

I.4 Pourquoi on utilise la fluorine dans la cimenterie Holcim

La fluorine est Utilisé généralement en métallurgie (comme fondant) et aussi bien en industrie de ciment y compris la cimenterie Holcim et ce pour 2 raisons :

- **Produire un clinker plus réactif :**

- Augmenter la saturation en chaux.

- Maitriser la chaux libre (< 3 %).

- Favoriser la fixation de Soufre dans le clinker.

- **Gain éventuel de la consommation calorifique :**

- Baisse de la température de cuisson.

- minéralisateur.

La stabilité de la marche de la ligne de cuisson est la garantie d'une bonne minéralisation.

I.5 Les minerais associés à la fluorine

On trouve parmi les minerais associés à la fluorine utilisé dans la cimenterie Holcim :

- La barytine (ou baryte) : est une espèce minérale composée de sulfate de baryum de formule $BaSO_4$ avec des traces de Sr, Ca et Pb.
- La galène : il est composé de Pb: 86.60%, S:13.40%,). Elle contient de nombreuses impuretés et souvent de grandes quantités d'argent.
- La pyrite : est une espèce minérale composée de disulfure de fer, de formule FeS_2, pouvant contenir des traces de Ni, Co, As, Cu, Zn, Ag, Au, Tl, Se et V.

II. Analyse quantitative de la fluorine par potentiométrie

Le chapitre précédent a mis en évidence l'importance d'ajout de la fluorine comme agent minéralisateur permettant de baisser la température de cuisson de clinker, améliorer sa qualité, et par la suite réduire les dépenses énergétiques et le coût de la tonne du ciment(utiliser moins de clinker minéralisé (plus réactif) dans le ciment).

La fluorine est la plus chère des matières premières entrant dans la composition du mélange crû, ceci exige beaucoup de soin et de précision au niveau de l'analyse de sa teneur dans les produits intermédiaires à fin de réaliser la qualité souhaitée du produit final.

Le laboratoire contrôle de qualité de la cimenterie Holcim Maroc de Fès REM est équipé d'un ionomètre /pH-mètre destiné à l'analyse de la fluorine. À l'aide de cet appareil on peut mesurer le pH et déterminer l'activité des ions fluorures par titrage potentiométrique.

De toutes les méthodes électrochimiques, la potentiométrie est certainement la méthode la plus fréquemment utilisée. Elle est devenue très importante grâce au développement des électrodes ioniques sélectives (EIS). Le principe revient à créer une pile dans laquelle l'échantillon à analyser intervient de façon que la différence de potentiel obtenue soit en relation avec sa concentration.

II.1 Principe de la potentiométrie

Tout dosage potentiométrique repose sur une mesure de différence de potentiel dans des conditions de courant constant (généralement nul), entre deux électrodes qui plongent dans une solution d'échantillon. Chaque électrode constitue une demi-pile. On distingue :

L'électrode de référence, une électrode Ag/AgCl (un fil d'Ag recouvert d'AgCl baignant dans une solution de KCl) qui forme une demi-cellule électrochimique de référence, dont le potentiel est constant par rapport à celui de la solution échantillon.

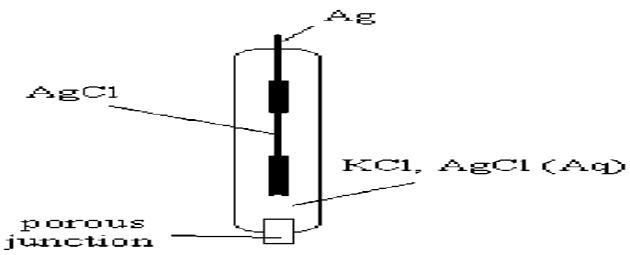


Figure 14 : Schéma montrant une électrode de référence.

Le contact électrique avec la solution s'effectue par l'intermédiaire d'une fine pastille poreuse en verre fritté qui constitue le pont de jonction électrolytique.

Les ions ayant tendance à migrer à travers ce pont, il en résulte un faible potentiel de jonction EJ que l'on diminue en choisissant comme pont salin une solution saturée de KCl.

L'électrode ionique sélective (EIS), encore appelée électrode de travail ou indicatrice comportant une électrode de référence interne (ERI) baignant dans une solution de l'échantillon à analyser (dans notre cas elle s'agit d'une solution des fluorures) et servant de référence. Cette électrode est séparée de la solution échantillon par une membrane sensible aux ions.

L'activité ionique est le nombre des ions effectifs, donc l'EIS est amenée à mesurer l'activité ionique et non la concentration. Pour mesurer la concentration, deux actions seront appliquées :

- Ajout d'une concentration constante d'un électrolyte inerte TISAB.
- Dilution des solutions standards et des échantillons de mesure.

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

II.2 Protocole expérimental d'analyse de la fluorine

Dans un creuset on introduit :

- 0,5 g d'échantillon à analyser.
- 4 g de NaOH (hydroxyde de sodium).

On fait agir NaOH, elle est capable de transformer la fluorine CaF_2 (insoluble dans l'eau) en NaF (soluble dans l'eau).

$$CaF_2 + NaOH \rightarrow NaF + CaFOH$$

Et cela pour pouvoir faire l'analyse des ions fluorures, ceci doit être à une température très élevée.

- Introduire le creuset dans l'étuve à une température égale à 600°C jusqu'à fusion des 2 constituants (5 à 10mn).
- L'attaque à 600 °C permet de transformer la silice SiO_2 en silicate de sodium Na_2SiO_3, et l'alumine Al_2O_3 en aluminate de sodium $NaAlO_2$ selon les 2 réactions suivantes :

$$\mathbf{SiO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O}$$
$$\mathbf{Al_2O_3 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaAlO_2 + H_2O}$$

- Sortir le creuset et l'attaquer directement à l'aide d'un chalumeau jusqu'à ce que le contenu du creuset se colore en rouge (1 à 2 min).
- Laisser refroidir le creuset (entre 2 à 3 min).
- Dans le bécher contenant environ 100 ml (acide citrique=1,5 M), on plonge le creuset refroidi, dès le 1er instant, une réaction se déclenche violemment entre l'acide et le contenu du creuset à l'aide d'une baguette, on complète la mise en solution de la masse contenue dans le creuset. la solution ainsi obtenue est d'une couleur jaune claire.

L'attaque par l'acide citrique vise la complexation des cations Ca^{2+} pour qu'ils ne puissent plus réagir avec les ions fluorures F^- que nous voulons analyser donc formation des citrates de calcium, le plus important c'est qu'il reste des ions F^- en solution.

L'actions violente remarquée lors de la réaction entre l'acide citrique et le contenue du creuset est due essentiellement à la réaction de l'aluminate de sodium $NaAlO_2$ et l'acide.

- Dans une fiole jaugée de 250 ml, on verse la solution obtenue et on complète avec l'eau distillée.

Pour effectuer le titrage des ions fluorures F^- contenus dans la fiole, on procède comme suit :

- Dans le bécher, on mélange :
  - 10 ml d'H_2O distillée.
  - 10 ml de TISAB.
  - 10 ml de la solution renfermée dans la fiole de 250 ml.
- L'ion-meter (titrateur) équipé d'une électrode spécifique aux ions F^- donne la concentration ou le % de F^- dans le mélange précédemment décrit.

Préparation de la solution TISAB:

Pour la préparation de 2 litres de la solution TISAB :

✓ Dans une fiole de 2 litres, on met en solution :

- Environ 1 litre d'eau distillée
- 116 g de NaCl ajouté
- 114 ml d'acide acétique glacial

✓ On ajuste la valeur de pH du tampon à 5,5 avec NaOH de molarité 5 M puis on remplie au trait de jauge à 2 litres avec l'eau distillée

Le pH de la solution tampon doit être maintenu à 5,5 pour éviter la complexation des ions fluorures avec H^+ et surtout pour éviter l'interférence avec l'ion hydroxyde OH^-.

L'ajout d'un même excès d'électrolyte inerte TISAB possédant une force ionique élevée aux échantillons et aux standards vise :

- Que l'effet de la force ionique soit négligeable, donc son ajout garantit une force ionique constante entre les échantillons et les standards.

III. Validation de la nouvelle méthode d'étalonnage

L'analyse du mélange cru et de clinker se fait en se référant à des échantillons standards de même nature. Ces solutions standards sont préparées à partir des échantillons soit du mélange cru soit du clinker dont le pourcentage des ions fluorures est parfaitement connu.

Dans ce sens la création et la validation de la nouvelle méthode nécessite un étalonnage d'ionomètre par la substitution des solutions standards préparées à partir des échantillons dont la teneur en fluorures est parfaitement connue par des solutions standards diluées à partir d'une solution mère concentrée en NaF (fluorure de sodium).

III.1 Etalonnage d'ionomètre par le mélange cru

Les solutions standards vont être préparées comme suit :

- Dans un creuset en Nickel, on met :
    - 0,5g d'échantillon du mélange cru (ces échantillons de cru sont généralement parvenus d'un laboratoire accrédité)
    - 4 g d'hydroxyde de sodium NaOH
- On introduit le creuset dans le four à une température de 600°C jusqu'à la fusion des deux constituants (durée de 10 min)
- On fait sortir le creuset et on l'attaque par le chalumeau jusqu'à ce que le contenu du creuset se colore en rouge (durée de 1 ou 2 min)
- On pose le creuset pour le refroidir
- Dans un bécher contenant environ 100ml d'acide citrique (1,5M), on trempe le creuset refroidi, dés le premier instant une réaction se déclenche violemment entre l'acide et le contenu du creuset
- A l'aide d'une baguette on complète la mise en solution de la masse contenue dans le creuset
- Dans une fiole jaugée de 250 ml on verse la solution obtenue et on complète avec de l'eau distillée.
- Dans un bécher on mélange :
    - 10 ml d'eau distillée

- 10 ml de solution TISAB
- 10 ml de la solution renfermé dans la fiole 250 ml

- A la fin on étalonne le potentiomètre par le standard préparé.

III.2 Etalonnage d'ionomètre par le fluorure de sodium NaF

Pour étalonner l'appareil (potentiomètre) on doit tout d'abord préparer une série de solutions standards.

III.2.1 Préparation des solutions standards

✓ Pour la préparation de la solution mère on aura besoin du NaF.

On sait que : $M_{NaF} = 42\ g.mol^{-1}$; $M_{Na} = 23\ g.mol^{-1}$; $M_F = 19\ g.mol^{-1}$

Donc pour : 42 g de NaF → 19 g de F^-

m' → 5 g de F^-

$$m' = (42 \times 5) / 19 = 11{,}053\ g$$

Donc pour la préparation de 5000 ppm de F^- on aura besoin de 11,053 g de NaF.

✓ Les solutions standards sont préparées comme suit :

- **125 ml** de la solution mère 5000 ppm de F^- dilués avec 125 ml d'eau donneront 250 ml de standard **2500 ppm** (mg/L).
- **75 ml** de la solution mère 5000 ppm de F^- dilués avec 175 ml d'eau donneront 250 ml de standard **1500 ppm** (mg/L).
- **50 ml** de la solution mère 5000 ppm de F^- dilués avec 200 ml d'eau donneront 250 ml de standard **1000 ppm** (mg/L).
- **25 ml** de la solution mère 5000 ppm de F^- dilués avec 225 ml d'eau donneront 250 ml de standard **500 ppm** (mg/L).

III.2.2 Calibration de l'appareil

Les 5 solutions standards de la fluorine : 500-1000-1500-2500 et 5000 ppm se préparent à partir de la solution mère.

Prise d'essai : 10 ml d'échantillon + 10 ml de la solution TISAB + 10 ml E.D.

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

Après avoir préparé les solutions standards de la nouvelle méthode NaF, la vérification des critères de validation s'impose pour s'assurer de la fiabilité de la méthode.

III.3 Les critères de validation de la nouvelle méthode NaF

La validation est une étape qui sert à suivre un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer et d'évaluer la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée. Les critères pouvant être appliqués dans le cas de nos méthodes d'analyse sont les suivants :

III.3.1 La zone de linéarité

Il est important de déterminer les limites de la linéarité parce que dans la plupart des cas lorsque la concentration est à l'extérieur de la zone de linéarité, les résultats obtenus seront inexacts.

Pour vérifié ce critère pour la méthode d'étalonnage proposée, nous avons préparé des solutions standards et nous avons mesuré la potentiel généré entre deux électrodes (référence : EIS et de travail : électrode sélective aux fluorures).

Ce potentiel est relié à la concentration par la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \log(C)$$

Avec :

E_0 : potentiel standard de la chaîne de mesure utilisée.

R : la constante des gaz parfaits (0 ,82 atm.L/mol k).

F : la constante de Faraday (96485C).

T : la température (25C° ou 298 K°).

C : concentration de la solution en (ppm).

n : nombre des électrons.

En analysant ces solutions nous avons pu tracer la courbe d'étalonnage U en fonction de log C .cette courbe présentée dans la figure15 :

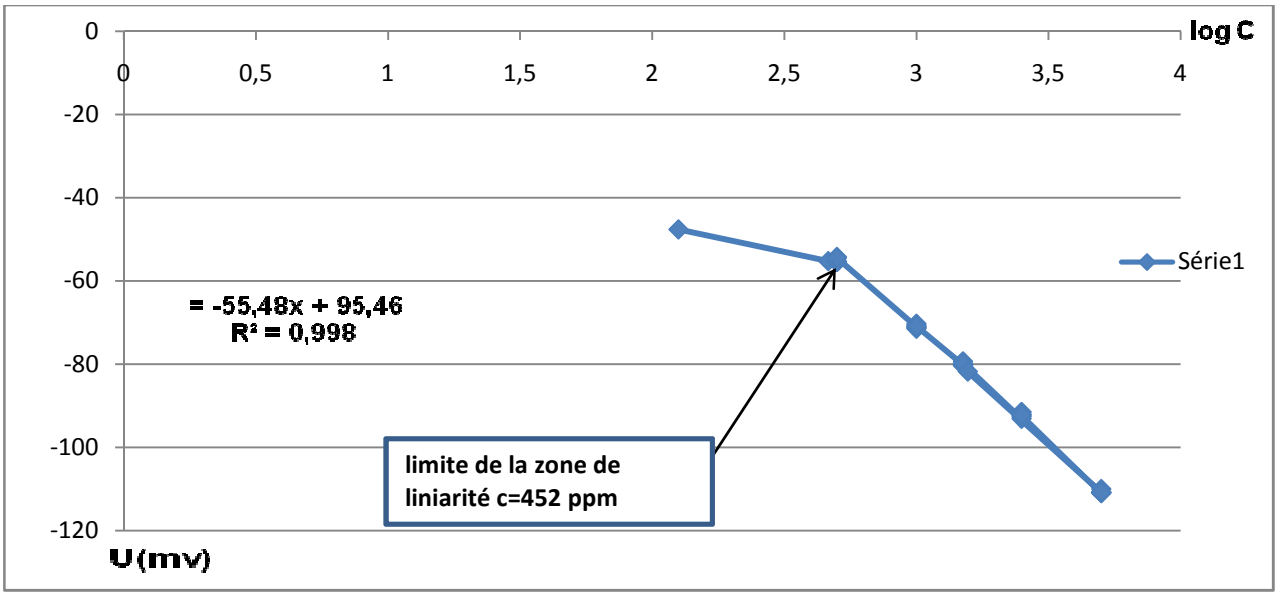


Figure 15 : courbe d'étalonnage de la méthode NaF

Avec :

C : concentration en ppm

U : différence de potentiel en (mV)

Pour l'analyse des échantillons du ciment et ses produits intermédiaires. En effet, étant donné que la concentration de ces échantillons se trouve toujours entre (500 et 5000 ppm), leur réponse instrumentale se trouve toujours dans la zone de linéarité.

Donc l'analyse de cette courbe nous permet de conclure que le critère linéarité est validé pour notre nouvelle méthode d'étalonnage NaF.

III.3.2 La justesse

La justesse c'est l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental. Elle s'exprime par l'erreur relative définie par l'équation suivante :

$$\% \text{ Erreur relative} = \frac{C_0 - C_s}{C_s} * 100$$

Avec :

C_0 : la moyenne des concentrations obtenues.

C_S : concentration certifiée.

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus en effectuant à plusieurs essais d'analyse d'un étalon ayant une concentration de 2500 ppm.

ESSAIS	DATE	CONCENTRATION (ppm)
1	08/05/2014	2502
2	09/05/2014	2501
3	10/05/2014	2498
4	11/05/2014	2499
5	12/05/2014	2499
6	13/05/2014	2501
7	14/05/2014	2501
8	15/05/2014	2502
9	16/05/2014	2499
10	17/05/2014	2499
MOYENNE (ppm)		2499,9
MINIMUM (ppm)		2498
MAXIMUM (ppm)		2502
ERREUR RELATIVE (%)		0 ,04%
ECART TYPE		4,10
STANDARD		2500

Tableau 3 : résultats de la justesse et l'erreur relative de la méthode NaF

L'analyse des résultats présentés dans le tableau révèle une erreur relative faible de 0. 04% d'où la validation du critère justesse.

III.3.3 La rugosité

C'est la complexité du travail, et généralement la méthode NaF est facile (dissolution de NaF et dilutions en série).

III.3.4 La capacité

C'est l'un des facteurs sur lesquels on doit se baser pour choisir une méthode d'étalonnage, ce critère est validé pour la méthode proposée car l'instrumentation, les solutions, moyen de sécurité ainsi que la main d'œuvre sont les mêmes que l'ancienne méthode.

III.3.5 Le coût

Arrivant à ce stade, et après l'examen de certaines critères de validation de la nouvelle méthode (linéarité, justesse, erreur systématique, limite de détection, limite de quantification et capacité). On remarque qu'on n'a pas toujours une chose sur laquelle on peut se baser pour privilégier une méthode par rapport à l'autre. Le critère de validation coût pourrait éventuellement nous permettre d'émettre en jugement concernant le remplacement de la nouvelle méthode par l'ancienne.

Effectivement, vu le prix exorbitant du mélange cru de référence (12500 DH/1g) la nouvelle méthode utilisant NaF (40 DH/1g) devient privilégiée en se basant sur ce critère de validation.

III.4 Résultats

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des analyses effectues sur 2 échantillons (cru, clinker), après étalonnage d'ionomètre en utilisant les 2 méthodes :

	CRU			CLINKER		
Essais	Méthode ancienne	Méthode actuelle NaF	Ecart	Méthode ancienne	Méthode actuelle NaF	Ecart
1	**0,159**	**0.156**	**0.3%**	**0,191**	**0.189**	**0.2%**
2	**0,160**	**0.158**	**0.2%**	**0,190**	**0.187**	**0.3%**
3	**0,150**	**0.147**	**0.2%**	**0,185**	**0.183**	**0.2%**
4	**0,155**	**0.153**	**0.2%**	**0,180**	**0.177**	**0.3%**
5	**0,155**	**0.153**	**0.2%**	**0,180**	**0.177**	**0.3%**
6	**0,158**	**0.155**	**0.3%**	**0,188**	**0.186**	**0.2%**
7	**0,155**	**0.153**	**0.2%**	**0,179**	**0.178**	**0.1%**
8	**0,137**	**0.134**	**0.3%**	**0,183**	**0.181**	**0.2%**
9	**0,138**	**0.135**	**0.3%**	**0,183**	**0.181**	**0.2%**
10	**0,146**	**0.143**	**0.3%**	**0,192**	**0.190**	**0.2%**
11	**0,154**	**0.151**	**0.3%**	**0,187**	**0.184**	**0.3%**
12	**0,153**	**0.150**	**0.3%**	**0,191**	**0.189**	**0.2%**
13	**0,150**	**0.145**	**0.5%**	**0,188**	**0.185**	**0.3%**

14	**0,147**	**0.143**	**0.4%**	**0.195**	**0.193**	**0.2%**
15	**0,158**	**0.156**	**0.2%**	**0,191**	**0.189**	**0.2%**
16	**0,158**	**0.156**	**0.2%**	**0,191**	**0.189**	**0.2%**
17	**0,130**	**0.129**	**0.1%**	**0,192**	**0.191**	**0.1%**
18	**0,158**	**0.156**	**0.2%**	**0,185**	**0.182**	**0.3%**
19	**0,153**	**0.150**	**0.3%**	**0,182**	**0.180**	**0.2%**
20	**0,156**	**0.154**	**0.2%**	**0,187**	**0.186**	**0.1%**
21	**0,147**	**0.143**	**0.4%**	**0.195**	**0.193**	**0.2%**

Tableau 4 : résultats des échantillons par les 2 méthodes d'étalonnage

III.5 Interprétation des résultats obtenus

Les résultats obtenus nous montrent une certaine similitude, toutes les valeurs sont limitées dans la cible posée par les chimistes de laboratoire au sein de la société Holcim.

Pour le cru les valeurs d'analyse doivent être dans l'intervalle [0,14 - 0,16] et selon le tableau c'est vérifié, en ce qui concerne le clinker on doit trouver des valeurs limitées dans l'intervalle [0,18 - 0,210] et c'est vérifié aussi pour tous les essais effectués.

Donc d'après les résultats trouvés on peut conclure que la méthode d'étalonnage nommé NaF est convenable. Puisque cette dernière a effectivement amélioré l'analyse de la fluorine en augmentant le degré de précision des échantillons divers.

Conclusion

En conclusion, on constate d'après notre travail que la nouvelle méthode d'étalonnage (NaF) est plus efficace de la précédente ; vu l'importante amélioration qu'elle a pu rajouter au laboratoire et ce en :

- ✓ Diminuant le temps de la préparation des standards.
- ✓ Le degré de précision est plus élevé.
- ✓ L'économie de la charge globale de l'analyse.

Enfin, on tient à témoigner de l'importance de ce travail qui nous a donné l'opportunité de mettre en exergue les concepts et les principes de bases acquis durant nos études à la FST, et nous a permis d'améliorer notre connaissance techniques et d'analyse et de voir de plus prêt le fonctionnement de l'activité de contrôle de la qualité des produits de la cimenterie qui fait partie des grandes unités industrielles et ce en travaillant dans un cadre purement professionnel.

Références

- http://www.holcim.ma/decouvrez-nous/activites-principales.html
- http://www.holcim.ma/decouvrez-nous/historique.html
- http://www.fossiliraptor.be/fluorite.htm
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Barytine
- http://www.spelemines.org/galene.html
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Pyrite
- http://www.futurasciences.com/magazines/terre/infos/dico/d/geologie-fluorine-5051/
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Fluorine
- http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89talonnage

Le numero 1 mondial du memoires
www.rapport-gratuit.com
clubmemoire@gmail.com