



UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Département : Chimie

LST : Génie chimique

*Stage de fin d'études*

**THÈME :**

**CALIBRATION DU SPECTROMETRE DE  
FLUORESCENCE A RAYON X**

*Réalisé par: Abdelali EL GAIDOUMI*

*Encadré par: Mr.F.KHALIL*

*Mr.A.AYADI*

*Stage effectué à HOLCIM Fès*

*Année Universitaire : 2009/2010*



## Remerciement

Au terme de ce travail effectué au sein du service de contrôle qualité de la société Holcim Maroc (Fès), je tiens à présenter mes sincères remerciements :

- ☞ A Monsieur le directeur de Holcim RAS EL MA de Fès, qui m'aurait donné la chance d'effectuer mon stage de fin d'études dans son entreprise.
  
- ☞ A Monsieur A.AYADI, mon encadrant au sein de l'entreprise qui m'aurait suivi tout au long de cette expérience avec beaucoup de patience et de pédagogie.
  
- ☞ A Mon respectueux encadrant Monsieur F.KHALIL Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès pour son accueil, son aide et son soutien quotidien. Je tiens à le remercier sincèrement et l'assurer de toute ma gratitude et ma profonde estime et pour son contrôle minutieux.
  
- ☞ A tous les chimistes de laboratoire et l'ensemble du personnel de l'usine pour la bonne ambiance que j'ai tant appréciée, leurs aide et leurs efforts déployés.
  
- ☞ Je voudrais remercier aussi les stagiaires Mohammed, Manal et Sara pour l'aide inconditionnel qu'ils m'ont apporté durant ce stage.
  
- ☞ Enfin, je n'oublierai pas d'exprimer ma reconnaissance pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



## Sommaire

**Introduction.....1**

### **Partie I : Présentation de Holcim Fès**

**I. Présentation de Holcim Fès.....3**

**1. Choix du site .....3**

**2. Objectifs .....3**

**II. Processus de fabrication du ciment.....4**

### **Partie II : Service contrôle qualité**

**I. Rôle du laboratoire .....8**

**II. Analyses du laboratoire contrôle qualité .....9**

**1. La finesse.....9**

**2. La perte au feu (P.A.F) et le taux de cendre (TC).....9**

**3. Taux d'humidité.....11**

**4. La chaux libre.....11**

**5. Analyse par fluorescence X.....12**

**6. Détermination de la teneur en chlorure.....13**

**7. Détermination du PCS et PCI.....14**



## **Partie III : Standardisation du spectromètre à rayon X**

<b>I.</b>	<b>Spectromètre de fluorescence à rayon X.....</b>	<b>16</b>
1.	Définition du spectromètre à rayon X.....	16
2.	Principe d'analyse.....	16
<b>II.</b>	<b>Standardisation de spectromètre à rayon X.....</b>	<b>18</b>
1.	Préparation des standards.....	18
2.	Certification des standards.....	20
3.	Préparation des pastilles.....	21
4.	Création du programme sur spectromètre à rayon X.....	23
	<b>Conclusion.....</b>	<b>30</b>



## Introduction

*Dans le but de l'exploitation et la valorisation de nos connaissances théoriques, on a eu l'occasion de réaliser le stage de fin d'études au sien de l'entreprise Holcim Fès.*

*Le service contrôle qualité joue un rôle majeur dans le processus de fabrication du ciment, a l'aide des différents contrôles réalisés.*

*Ce service vient d'être équipé d'un nouveau spectromètre à rayon X, qui présente des avantages techniques. Ainsi, plusieurs analyses peuvent être réalisées simultanément en un temps réduit.*

*La standardisation est une tache primordiale afin d'exploiter le nouveau spectromètre à rayon X.*

*Ce rapport de projet de fin d'études comporte trois grandes parties.*

*Dans la première partie, il sera question de la présentation de Holcim Fès, avec un bref aperçu sur le processus de fabrication du ciment.*

*La seconde partie concernera la description du service contrôle qualité, ainsi que des différentes analyses effectuées au sein de ce laboratoire.*

*La dernière partie sera consacrée à l'étape de standardisation du spectromètre à rayon X qui consiste à préparer des standards les quels vont nous servir pour la création des programmes.*



*Partie I*

*Présentation*

*De*

*Holcim Fès*



### **III. Présentation de Holcim Fès**

Holcim Fès est une cimenterie disposant d'une capacité annuelle de broyage de ciment de 1 millions tonnes. Utilise le procédé de fabrication à voie sèche intégrale, certifié ISO 14001 et ISO 9001, la cimenterie de Ras El Ma travaille dans le plus stricte respect des exigences environnementales, notamment par la mise en place des systèmes de dépoussiérage performants, d'un réseau d'assainissement moderne et d'un dispositif renforcé de prévention et de lutte contre les incendies.

#### **3. Choix du site :**

Le site n'était pas choisi au hasard mais en tenant compte de plusieurs raisons :

- La disponibilité de la matière première en quantité et en qualité (l'usine a été implantée à proximité d'une carrière calcaire de 230 hectares disposant d'une réserve d'exploitation estimée à 100 ans).
- La possibilité d'alimentation en eau (deux forages ont été réalisés à côté de l'usine).
- La possibilité d'alimentation en énergie (l'électricité est alimentée par l'ONEP).
- La qualité des terrains de point de vue fondation et écoulement de la production et l'approvisionnement de la cimenterie.

#### **4. Objectifs :**

Orientée vers une écoute active des clients et fondant sa politique sur une approche de développement durable. Holcim avait pour objectifs de :

- Satisfaire le marché régional en ciment.
- Optimiser les coûts de produits et de distribution.
- Assurer la mouture et la distribution du ciment à partir d'un seul site et mieux maîtriser l'impact du procédé sur l'environnement.



- Améliorer la satisfaction des clients en terme de temps d'attente ainsi que la logistique.

#### ***IV. Processus de fabrication du ciment***

La fabrication du ciment est un processus dans lequel les matières premières subissent des transformations physico-chimiques successives jusqu'à l'obtention du produit fini. Ce procédé comprend deux phases essentielles.

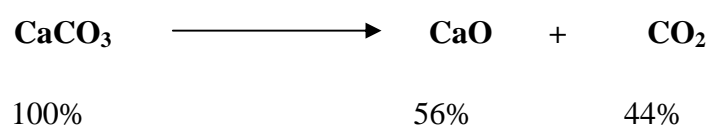
La première phase du procédé concerne la fabrication du clinker suite à la cuisson d'un mélange cru (farine). Cette farine est composée en grande proportion de calcaire 79%, d'argile 15%, de schiste 5% et de minerai de fer 1%. Le clinker constitue en quelque sorte le ciment dans son état pur.

La deuxième phase est consacrée au broyage du clinker mélangé à des matières de correction (ajouts) constitués de gypse et de calcaire. Dans certains cas, le calcaire est remplacé par la pouzzolane ou les cendres volantes.

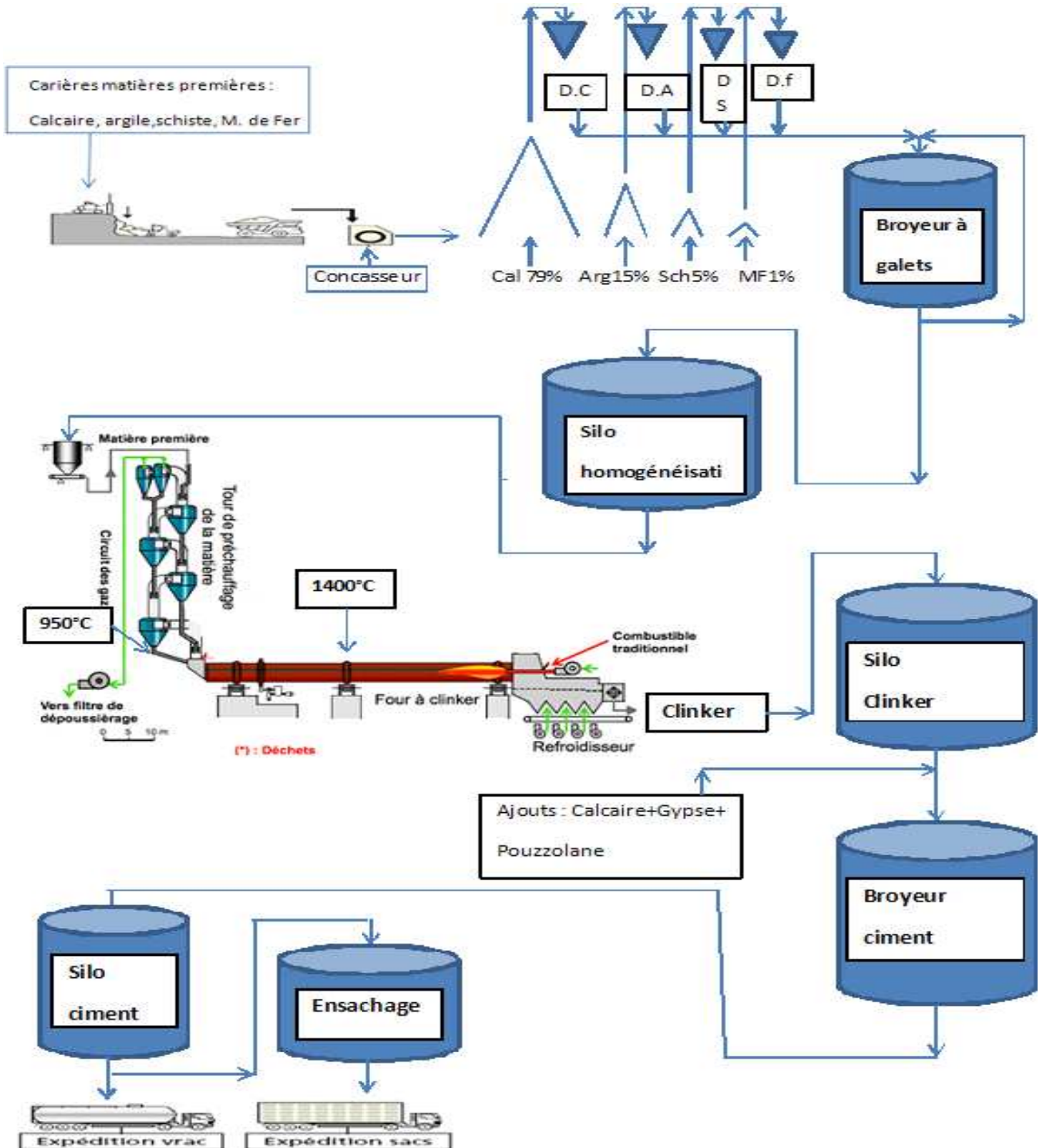




La fabrication d'une tonne de clinker nécessite un apport de 1,57 t en matières premières (chiffre moyen). La différence est essentiellement due aux pertes en cours de fabrication par émission de dioxyde de carbone à l'atmosphère durant la réaction de calcination.



## Schéma de procédé de fabrication du ciment à Holcim RAS EL MA :





*Partie II*

*Service*

*contrôle qualité*



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 maîtrisées en usine, sous le contrôle du laboratoire de la cimenterie.

### **III. Rôle du laboratoire**

Le laboratoire de contrôle de qualité a pour responsabilité de vérifier la conformité de réalisation des différentes étapes de production; depuis les matières premières jusqu'à produit fini qui est le ciment.

Il constitue une auto-évaluation pour le laboratoire de l'entreprise et permet d'y construire une réelle capacité de réaction et d'anticipation afin de rester conforme aux standards en vigueur et aux normes marocaines de production de ciments.

Les cimenteries modernes sont aujourd'hui fortement automatisées, tel est le cas de Holcim - cimenterie de Fès-. Les chimistes postés analysent en permanence les échantillons disposés en différents points de l'unité de production.

De la salle de contrôle, 24 heures sur 24 et 7 jours sur 7, les techniciens supervisent l'ensemble des phases de la production, de la carrière jusqu'à l'ensachage.

C'est pourquoi Holcim Maroc a depuis longtemps mis en place des procédures de contrôle rigoureuses qui lui permettent de garantir la qualité de son produit pour être conforme aux exigences des normes marocaines.

Les différentes analyses effectuées par les chimistes de poste sont comme suit :

- Un contrôle du cru sorti broyeur chaque heure.
- Un contrôle de clinker chaque 2 heures.
- Un contrôle de ciment chaque 2 heures.
- Un contrôle de la farine chaude 3 fois/jour.
- Un contrôle de combustible 3 fois /jour.
- Un contrôle des matières premières 1fois/semaine.

Les résultats de ces contrôles sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs et qui sont rectifiées automatiquement depuis la salle de contrôle.

#### IV. Les analyses du laboratoire contrôle qualité

##### 8. La finesse :

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

*Expression du résultat :*

$$\text{Taux de refus}(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$



Tamiseur à courant d'air

Avec :

- $m_1$  : poids pesé avant tamisage.
- $m_2$  : poids pesé après tamisage.

L'analyse de finesse nous aide à contrôler l'homogénéisation de l'échantillon et de contrôler aussi le bon fonctionnement des broyeurs et des séparateurs.

##### 9. La perte au feu (P.A.F) et le taux de cendre (TC):

La perte au feu est une analyse qui permet de déterminer le taux de constituants qui se volatilisent à 1000°C (essentiellement CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O).

Cette analyse est réalisée dans un four à moufle à 1000°C pour une durée minimale de 15 min.

On calcul la perte au feu à l'aide de la formule suivante :

$$PAF \quad (\%) = \frac{(m_1 + m_2 - m_3)}{m_2} \times 100$$

Avec:

- $m_1$  : la masse du creuset en platine vide.
- $m_2$  : la masse de l'échantillon mesurée.
- $m_3$  : la masse finale de l'échantillon + la masse de creuset.



Cette analyse nous aide à faire une approximation sur le suivie thermique de la matière dans le procédé et son bon fonctionnement.Four à moufle

Pour les combustibles on fait la même analyse mais pour le calcul on fait l'inverse, car pour les combustibles on calcule le taux de cendres comme suit :

$$TC \quad (\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2} \times 100$$

## 10. Taux d'humidité :

Le taux d'humidité et déterminer en pesant une quantité de matière, la sécher à l'étuve jusqu'à poids constant et déduire le pourcentage d'eau par la formule :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

Avec :

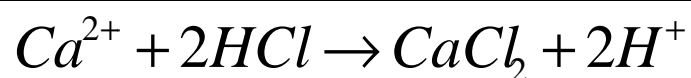
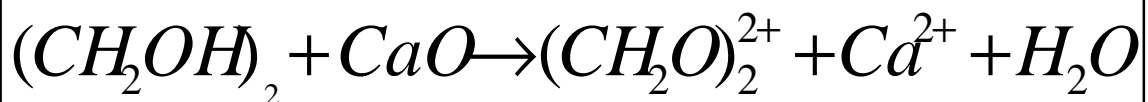
- $m_1$  : masse pesé avant le séchage.
- $m_2$  : masse pesée après le séchage.

Cette analyse est réalisée généralement sur les matières premières pour savoir leurs degrés d'humidité et déterminer par suite les réactions nécessaires à faire, puisque le procédé de fabrication est par voie sèche.

## 11. La chaux libre :

L'objectif de cette analyse est de déterminer le pourcentage de la chaux non combinée. Cette analyse est effectuée seulement sur le clinker. C'est un indice de la bonne cuisson = bonne combinaison des constituants.

L'extraction de la chaux libre est réalisée par le glycol éthylénique suivi par un dosage par acidimétrie. Les principales réactions sont :



Le laboratoire de l'usine de Fès utilise un analyseur automatique de chaux libre, qui fournit d'une façon continue ou déclenchée des résultats d'analyse de CaO par conductivité d'une solution de clinker broyé dans du glycol, cet analyseur est doté d'un automate programmable qui gère cette analyse.

## 12. Analyse par fluorescence X :

C'est une technologie moderne qui facilite la tâche d'exploitation de plusieurs résultats. Le principe de cette analyse consiste à sur-broyer l'échantillon à analyser dans un sur-broyeur pour avoir des granulats de dimension plus fins. Par la suite on met presque 15 g dans un presseur hydraulique pour former ainsi une pastille qu'on va la mettre en contact avec un rayon X dans un analyseur par fluorescence. Les résultats sont traités automatiquement par l'ordinateur qui nous affiche le pourcentage en chaque constituant.

Les résultats de ces contrôles sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs qui sont rectifiées automatiquement par la salle de contrôle et pour suivre la conformité du produit dans tous le procédé.

A l'échelle industrielle, les chimistes de poste se basent sur certaines formules pour contrôler le procédé et faire les corrections convenables. Ces formules sont :



☞ **FSC : Facteur de Saturation en Chaux** : c'est lateneur en chaux réellement présente par rapport à la chaux standard.

$$FSC = \frac{CaO}{(2.8 \times SiO_2 + 1.18 \times Al_2O_3 + 0.6 \times Fe_2O_3)}$$



☞ **MS : Module silicique.**

$$MS = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

☞ **AF : Module Alumino-Ferrique.**

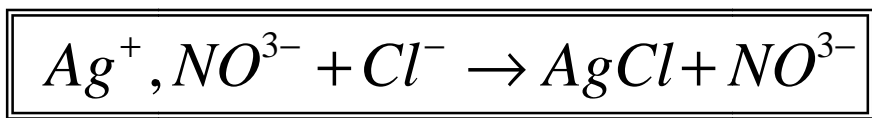
$$AF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

### 13. Détermination de la teneur en chlorure :

La teneur en chlorure est réalisée par un titrateur. Le principe de cet appareil repose sur le dosage potentiométrique. Le titrage se fait par une électrode d'argent et une solution de nitrate d'argent ( $Ag^+$ ,  $NO_3^-$ ) servant à précipiter les chlorures sous forme de chlorure d'argent selon la réaction suivant :



#### Titrateur des chlorures



#### 14. Détermination du PCS et PCI :

☆ **PCS** : Pouvoir calorifique supérieur : c'est la quantité exprimée en calories par gramme dégagée par combustion .l'eau produite étant entièrement condensée et les autres produits de la combustion ramenés à la température fixée à 25 °C.

☆ **PCI** : Pouvoir calorifique inférieur : c'est la quantité de chaleur exprimée en calories par gramme dégagée par combustion, les produits de cette combustion étant ramenés excepté l'eau à la température initiale fixée à 25°C.

A l'aide du calorimètre, on détermine le PCS des combustibles solides et liquides.

**Le PCI est déduit du PCS par calcul en appliquant les formules suivantes:**

- - **Pour le coke de pétrole et charbon :**

$$PCS = \frac{PCI - (600 \times 9H)}{100}$$

- - **Pour les combustibles alternatifs :**

$$PCI = PCS - (54H \times H_2O)$$

Avec :

- H : la teneur en hydrogène.
- H<sub>2</sub>O : la teneur en humidité.

*Partie III*

*Standardisation*

*du spectromètre*

*à rayon X*

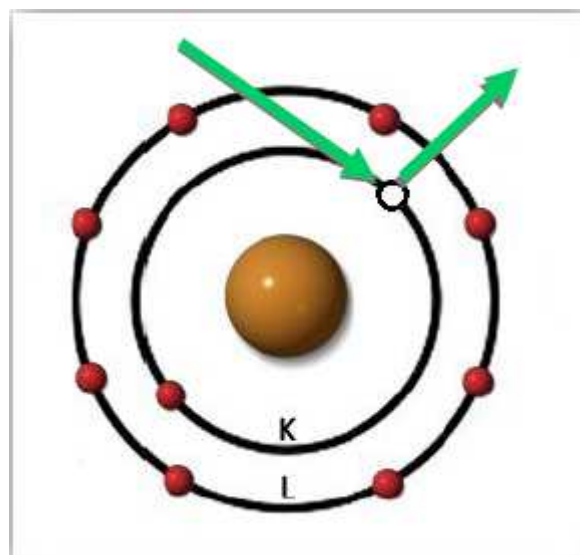
### III. Spectromètre de fluorescence à rayon X

#### 1. Définition du spectromètre à rayon X :

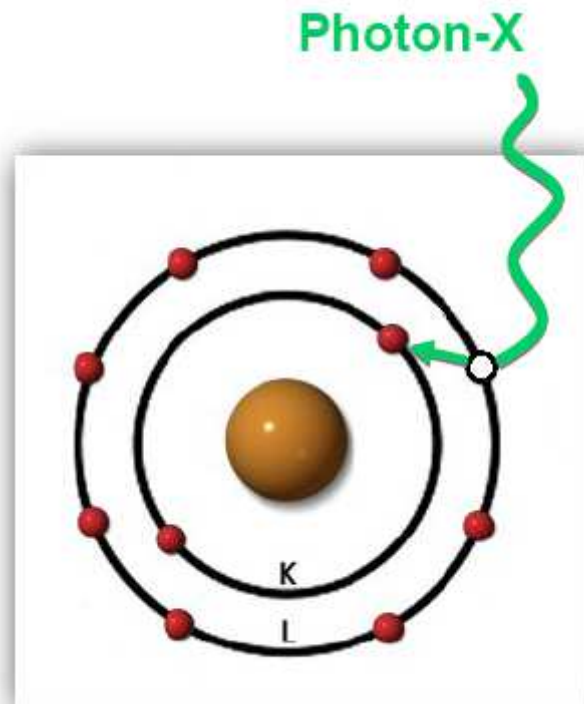
La fluorescence de rayons-X est une technique d'analyse élémentaire permettant de mesurer 84 éléments du tableau périodique dans des échantillons de formes et de nature variée: solides ou liquides, conducteurs ou non. Des échantillons typiques sont les verres, les plastiques, les huiles, tous les métaux, les minerais, les réfractaires, les ciments et les matériaux géologiques. Les échantillons ne doivent pas réagir sous l'influence des rayons-X. Les échantillons solides doivent supporter l'analyse sous vide et les échantillons liquides sont analysés sous hélium. Des analyses rapides associées à une préparation d'échantillons généralement simple, une très bonne stabilité ainsi qu'une gamme d'analyse étendue en font une méthode séduisante comparée à d'autres techniques.

#### 2. Principe d'analyse :

L'échantillon est chargé dans la chambre de mesure du spectromètre et excité par un rayonnement X primaire provenant du tube à rayons-X. Lorsqu'un photon X incident percute un électron, il l'éjecte de son orbite et l'électron quitte l'atome. Le résultat est un trou dans une des couches (voir figure suivante).



Le trou va être comblé par un électron d'une orbite extérieure. Lors de son changement d'orbite l'électron libère de l'énergie sous la forme d'un photon X (fluorescence).



Le spectre du tube est composé des lignes caractéristiques de l'élément de l'anode et du continuum (radiation blanche). La radiation émise par l'échantillon est composée du spectre du tube et des lignes caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

Le rayonnement secondaire est envoyé vers un système dispersif appelé dans notre cas goniomètre. Ce goniomètre produit un spectre de lignes caractéristiques en relation avec les éléments contenus dans l'échantillon.

Tous les spectromètres XRF mesurent des intensités. Les concentrations ne sont obtenues qu'une fois l'instrument étalonné. Il est à souligner que le quantomètre XRF est un très bon comparateur, mais que l'exactitude du résultat final dépend entièrement de la qualité des étalons employés pour l'étalonnage.

La relation entre les intensités et les concentrations est de type polynomiale généralement du premier degré, mais peut aussi être du deuxième degré :



$$C(\%) = a_0 + a_1 * I \quad \text{Premier degré}$$

$$C(\%) = a_0 + a_1 * I + a_2 * I_2 \quad \text{Deuxième degré}$$

Où : I est l'intensité mesurée par le spectromètre XRF.

$a_j$  sont les constantes de la courbe d'étalonnage C est la concentration en %.

En pratique l'intensité d'un élément n'est pas uniquement une fonction de sa concentration, mais elle dépend aussi d'interférences telles que le chevauchement de lignes, l'absorption ou le rehaussement du aux composants de la matrice.

#### **IV. Standardisation de spectromètre à rayon X**

La standardisation est une tâche primordiale afin d'exploiter le nouveau spectromètre à rayon X. Elle présente une obligation dont les étapes sont similaires pour tous les programmes (calcaire, argile, schiste, M de Fer, cru, ciment, ...). Dans ce rapport, nous discuterons le cas du programme calcaire.

##### **1. Préparation des standards :**

La première étape de standardisation du spectromètre à rayon X consiste à préparer des standards. Nous allons donc préparer toute une gamme d'étalons (deux Kg), en couvrant aussi bien les marges hautes et basses.

Ces échantillons vont nous servir pour la création des programmes.

##### **a. Echantillonnage :**

Les équipements de prélèvement ne doivent pas influencer la qualité de l'échantillon et doivent constamment être entretenus. Il faut avoir une diversification des endroits de prélèvements (prélever à des endroits différents) et aussi une diversification des tailles de l'échantillon (fines, petits, moyennes, grosses pierres).

### b. Séchage :

Suivant la nature de l'échantillon, il est nécessaire de sécher le matériau. Dans le cas d'un matériau humide, on détermine le taux d'humidité. Le séchage s'effectue dans une étuve à une température inférieure ou égale à 105°C

Le premier étuvage sert à faciliter le concassage, alors que le deuxième s'effectue après concassage afin d'avoir une humidité nulle.

### c. Prélèvement d'un témoin :

Il est indispensable de conserver une partie du matériau sous sa forme brute afin de former un témoin oculaire (environ 10% du poids total). Ceci permet de compléter éventuellement l'étude par d'autres essais qui doivent être effectuées sur l'échantillon brut.

Le matériau a été prélevé suivant la méthode des quarts.

- **Méthodes des quarts** :

On brasse le matériau puis, on constitue un tas homogène étalé sur une surface lisse, propre et non absorbante (feuille de papier). A l'aide d'une spatule, on répartit le tas étalé en quatre parties égales. On met en tas deux parties opposées et on refait l'opération si cette quantité est trop importante pour l'essai que l'on veut effectuer (environ 10% du poids total).

### d. Concassage :

Son but est d'amener le matériau à une granulométrie inférieure ou égale à 12 mm Les matériaux à concasser doivent parfaitement être secs.

### e. Echantillonnage et homogénéisation :

La préparation peut s'effectuer de deux manières différentes :

- L'échantillon concassé est divisé en quatre parties (4 quarts) A, B, C, D
- Prélever à la pelle une « main » venant de A, B, C et D.

- Sur une feuille de plastique mélanger bien les différentes parties pour avoir un échantillon bien homogénéisé.
- Au moyen du diviseur « échantillonneur », séparer en parties égales une quantité importante du matériau déterminé.

L'humidité relative ambiante doit être inférieure à 85%,

La composition de ces échantillons standards est déterminée à l'aide de l'ancien spectromètre à rayon X du service contrôle qualité.

## 2. Certification des standards :

Cette étape consiste à envoyer une partie (100g) de chaque échantillon standard au laboratoire accrédité. Les résultats ainsi obtenus vont nous servir pour la création du programme et lors du contrôle de la marche du spectromètre par le comité concerné.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats ainsi communiqués :

N° d'échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
1	2,02	0,45	0,39	53,97	0,43	0,04	0,15
2	1,41	0,42	0,32	52,40	1,79	0,08	0,16
3	3,33	0,36	0,30	51,84	2,42	0,09	0,14
4	4,78	1,33	0,74	46,65	4,21	0,08	0,43
5	1,61	0,54	0,54	46,48	6,37	0,07	0,20
6	1,52	0,50	0,43	43,00	9,51	0,06	0,16
7	7,12	2,28	1,27	41,50	6,63	0,10	0,80
8	5,92	5,31	2,22	39,64	1,27	0,06	1,74
9	2,64	0,76	0,95	35,08	15,33	0,10	0,25
10	24,10	4,20	1,96	33,69	3,28	0,03	0,90
11	0,72	0,28	0,33	30,92	21,17	0,02	0,07
Min	0,72	0,28	0,30	30,92	0,43	0,02	0,07
max	24,10	5,31	2,22	53,97	21,17	0,10	1,74
Moyenne	5,74	1,50	0,86	43,20	6,58	0,07	0,45



Signalons que les résultats obtenus par le laboratoire accrédité sont presque similaires à ceux trouvés au laboratoire de Holcim Fès.

### 3. Préparation des pastilles :

#### a. Sur-broyage :

Pour une analyse chimique, le refus doit être nul à 160  $\mu\text{m}$ . Cette opération s'effectue à l'aide d'un sur-broyeur se trouvant dans la salle de préparation des échantillons.

- **Principe** :

Un moteur à axe vertical entraînant une masselotte déséquilibrante transmet à un moule placé sur un plateau horizontal un mouvement d'excentrique. Le moule comporte un anneau et une masselotte qui assurent en se déplaçant le broyage du produit.

La finesse du produit obtenu dépend à la fois de sa nature même et du temps de broyage.

Toute matière à broyer doit être concassée à refus nul au tamis de 12 mm.

La quantité de matière à broyer ne doit pas dépasser 100 grammes.

- **Matériel** :

- Un broyeur.
- Un moule en acier chromé (neuf).
- Le moule se compose de quatre éléments :

(1) Couvercle      (2) Masselotte      (3) Anneau

(4) Bol.



- **Mode opératoire :**

On verse dans le bol la matière (20 grammes avec une fraction inférieure ou égale à 12 mm) en la dispersant au maximum à l'aide d'un pinceau. On y ajoute deux gouttes de Triéthanolamine pour éviter le colmatage de la matière dans le bol et faciliter le compactage de la pastille. Puis, on recouvre le récipient de son couvercle.

On introduit le récipient sur la table vibrante, on ajuste le levier de maintien. Ensuite, on ferme le capot du sur-broyeur. On laisse sur-broyer pendant trois minutes. Enfin, on récupère la totalité du matériau sur-broyé avec un pinceau.

Après chaque sur-broyage, il faut bien nettoyer l'ensemble des éléments en procédant de la même façon que lors d'un sur-broyage.

#### b. Pressage :

Des pastilles stables, de haute qualité sont une condition importante pour une analyse fiable par fluorescence à rayon X. Cette presse à pastille est capable de comprimer des matériaux divers tels que les matières premières (calcaire, schiste, gypse...) ou le ciment en pastilles à surface lisse. La presse à pastille dispose d'un système qui permet de réguler individuellement la force de pression développée de 20 à 50 KN. Elle commande non seulement la qualité de force appliquée mais aussi les forces d'établissement d'action et de relâchement. Cela réduit la contrainte interne à laquelle est soumis l'échantillon et garantit un pastillage impeccable des matériaux difficiles.

- **Principe de fonctionnement :**

Le processus de compactage consiste à placer un anneau en acier dans la matrice de compression. Puis on introduit l'échantillon par le biais d'une trémie. L'anneau en acier avec l'échantillon doivent ensuite être glissés sous la plaque de compression et le processus peut alors être lancé. Pendant le temps de montée de la force de pression appliquée, la poudre est comprimée au maximum jusqu'à obtention de la densité de la matière solide.

En réglant correctement le temps de montée de la force de pression, l'air situé dans les interstices de la poudre initiale peut être refoulé, ce qui accroît la stabilité de la pastille.



### Pastille

#### 4. Création du programme sur spectromètre à rayon X :

##### a. Protocole expérimental :

La préparation d'un programme d'analyse relatif à un tel appareil de mesure est basée sur le tracé des courbes d'étalonnage. Ces courbes sont des droites dans le domaine des compositions des éléments chimiques exploré. La diversité des échantillons candidats en ce qui concerne les limites hautes et basses des éléments chimiques présents au sien de la matière a une grande importance. En effet, après avoir déterminé les marges de variations de chaque élément, la courbe d'étalonnage doit être obtenue avec les meilleures caractéristiques statistiques telles que les coefficients de corrélations.

##### b. Calibration :

La calibration consiste d'une part à faire passer tous les échantillons standards et d'autre part à faire correspondre chaque intensité à sa concentration. Ceci en traitant échantillon par échantillon.

### c. Marges de variation :

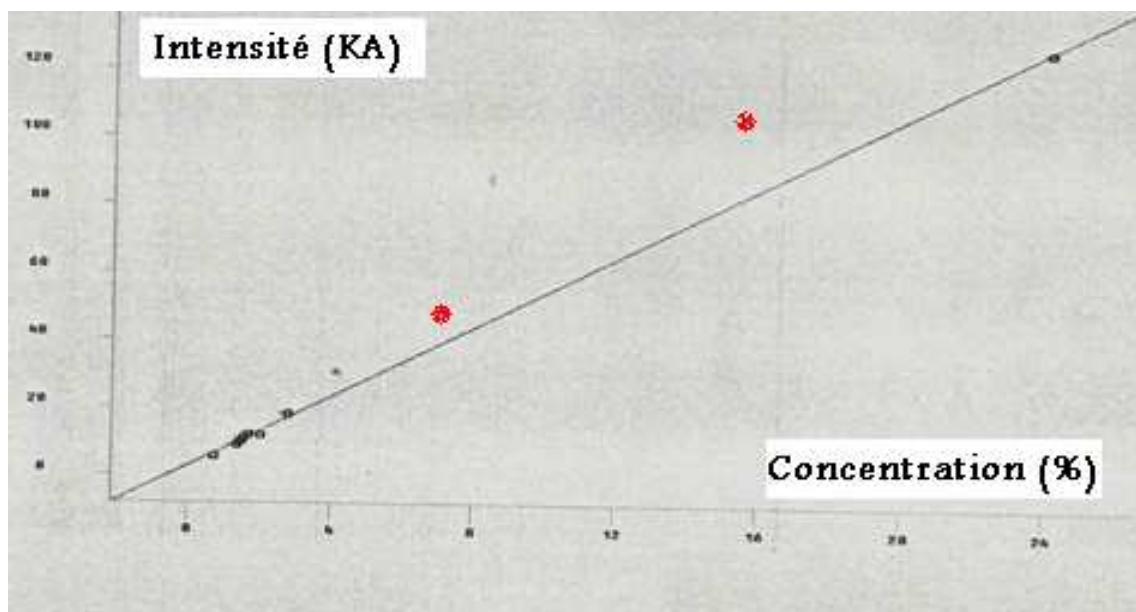
Le tableau ci-dessous regroupe les marges de variation de chaque élément :

N° échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
1	2,02	0,45	0,39	53,97	0,43	0,04	0,15
2	1,41	0,42	0,32	52,4	1,79	0,08	0,16
8	15,92	5,31	2,22	39,64	1,27	0,06	1,74
9	2,64	0,76	0,95	53,08	15,33	0,1	0,25
10	24,1	4,25	1,96	33,69	3,28	0,03	0,9
11	0,72	0,28	0,33	30,92	21,17	0,02	0,07
Min	0,72	0,28	0,3	30,92	0,43	0,02	0,07
Max	24,1	5,31	2,22	53,97	21,17	0,1	1,24
Moyenne	7,80166667	1,91166667	1,02833333	43,95	7,21166667	0,055	0,545

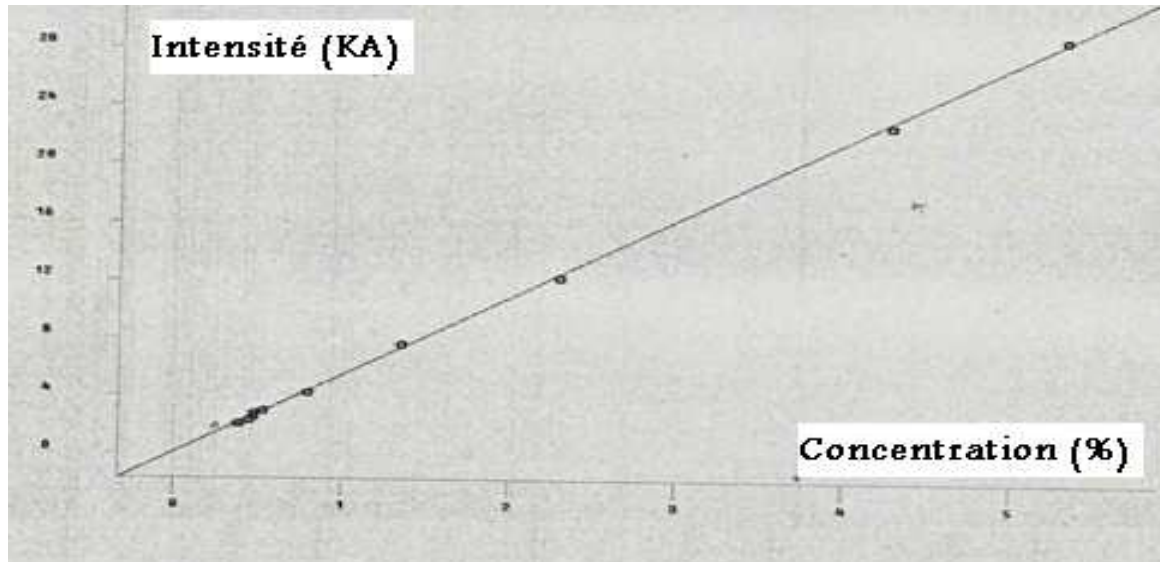
Les échantillons cités dans le tableau vont nous guider lors du traçage des courbes d'étalonnage.

### d. Réalisation des courbes d'étalonnage :

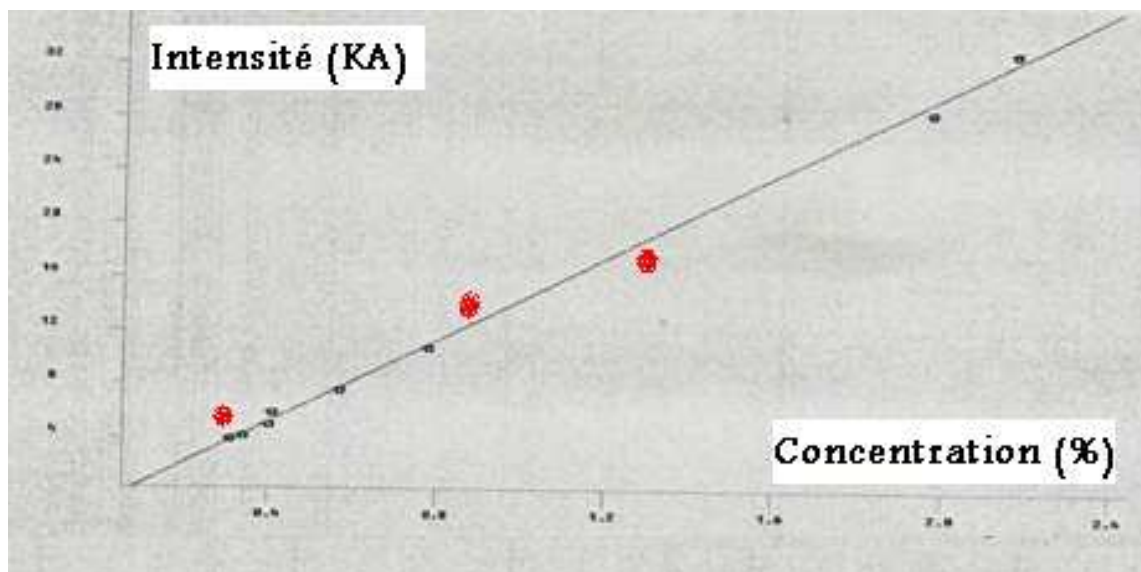
- **Droite d'étalonnage de la silice :**



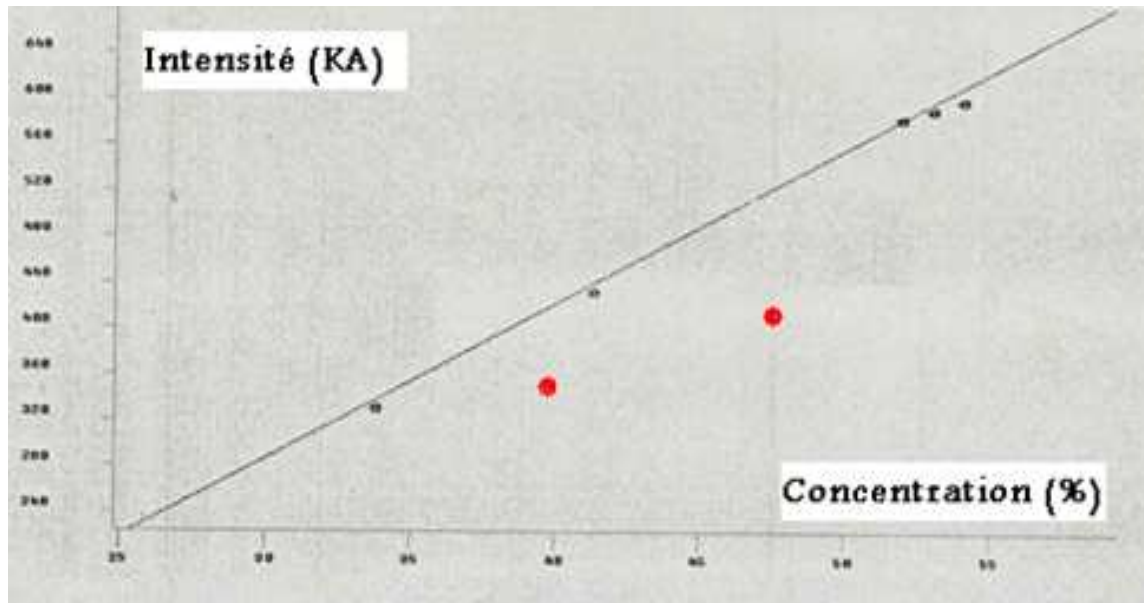
- Droite d'étalonnage de l'Alumine :



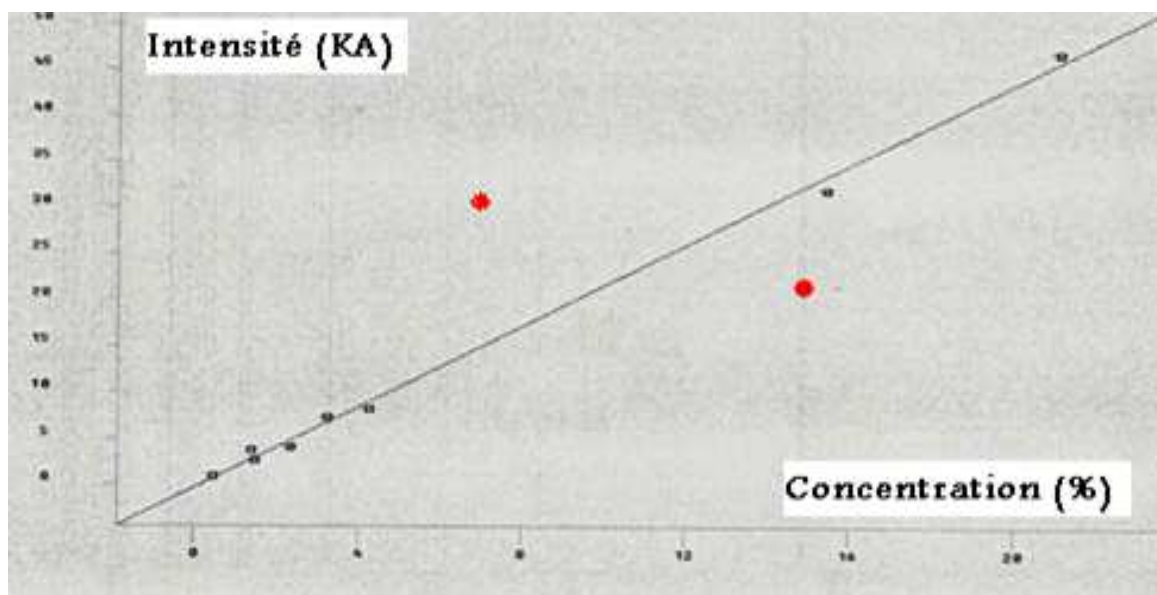
- Droite d'étalonnage de M. de Fer :



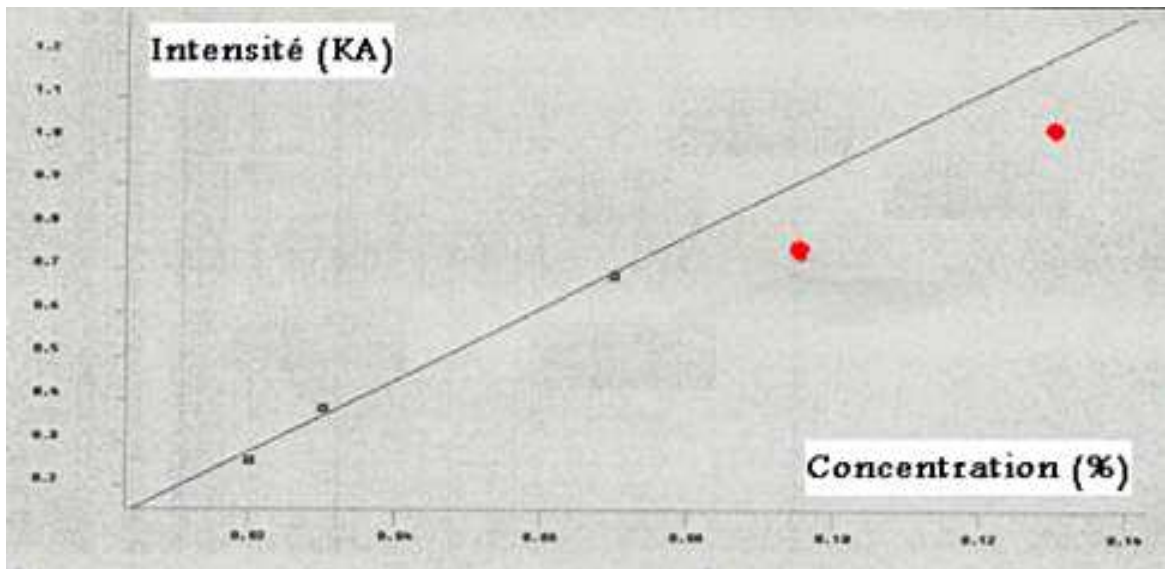
- Droite d'étalonnage de la Chaux :



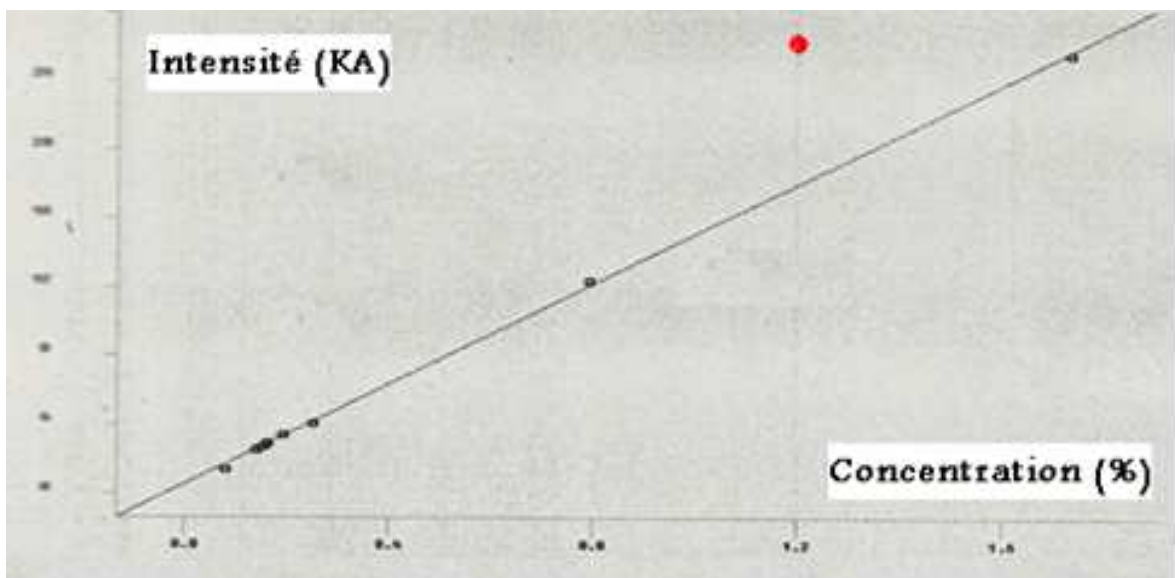
- Droite d'étalonnage de la Magnésium :



- Droite d'étalonnage de Soufre



- Droite d'étalonnage du Potassium :



Les points marqués en rouge ne sont pas pris en considération lors des analyses car ils ne font pas partie de la courbe (sinon ils vont fausser les résultats).

e. Vérification du programme :

Pour la vérification des programmes, on analyse un échantillon témoin de concentration connu.

f. Action de correction :

Au cas où la vérification a mis en évidence une dérive supérieur à 5%, on procède à une action de correction.

**Exemple :**

L'exemple suivant traite l'action de correction de la droite de la silice.

On a fait l'analyse d'un échantillon accrédité dont la concentration en silice ( $\text{SiO}_2$ ) est de 20%, mais l'analyse n'a donnée que 18,2%.

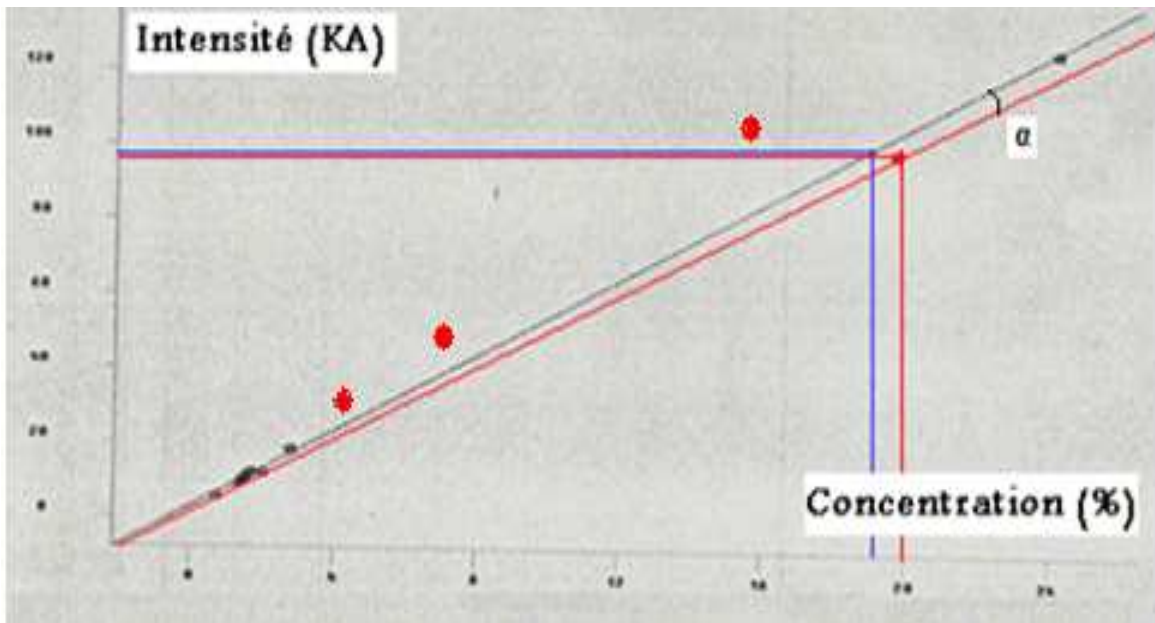
• **Calcul de la dérive :**

$$\text{Dérive} = \frac{20 - 18.2}{20} \times 100 = 9 \%$$

Dérive > 5%  intolérable

Alors pour une intensité de 97 KA, on devra avoir 20% au lieu de 18,7%. On va jouer sur la pente «  $\alpha$  » de telle manière à s'approcher de ce point (97 KA , 20%).





Après la correction on a passé au spectromètre un autre échantillon accrédité dont la concentration en Silice est de 15,4% et l'analyse a confirmée l'exactitude de la correction.



## Conclusion

Ce rapport de stage de fin d'études traite trois parties :

La première partie concerne la présentation de Holcim Fès, avec un bref aperçu sur le processus de fabrication du ciment.

Dans la seconde partie on a décrit le service contrôle qualité, ainsi que les différentes analyses effectuées au sein de ce laboratoire.

Dans la dernière partie, on a traité la standardisation du spectromètre à rayon X qui consiste à préparer des standards les quels vont nous servir pour la création des programmes.

On a préparé des programmes d'étalonnage relatifs à l'appareil de fluorescence X. Ces programmes présentent des courbes d'étalonnage obtenues avec les meilleurs caractéristiques statistiques. Ceux-ci ont mis en évidence un ensemble d'étalons utilisés pour la vérification et la recalibration de l'appareil de façon quotidienne. La validation de ces programmes est faite par analyse des échantillons de titres connus.

Depuis le 22/05/2010, tous les programmes préparés ont été exploités avec succès.