Licence Sciences et Techniques (LST)

Technique d'Analyse et Contrôle de Qualité

« TACQ »

PROJET DE FIN D'ETUDES

Validation de la méthode alternative de mesures des Sulfates par XRF en comparaison avec la méthode de référence NM 10.1.005

Présenté par :

- **MAAMA Mustapha**

Encadré par :

- **Pr. SKALLI Mohamed Khalid (FST)**

Soutenu, Le 06/07 2021 devant le jury composé de:

- **Pr. SKALLI Mohamed Khalid**
- **Pr. FARAH Abdellah**
- **Pr. CHAOUQI Mohammed**

Stage effectué à LafargeHolcim Tétouan

Année Universitaire 2020 / 2021

Remerciements

Durant ces quelques mois de stage, il m'a été offert l'opportunité d'apprendre, de découvrir et de participer dans un cadre idéal, et au sein d'une équipe dynamique, à un Projet intéressent.

Premièrement je remercie Dieu, le tout puissant, qui a éclairci ma voie par le savoir, et qui m'a armé par la foi.

Il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant Pédagogique PR SKALLI Mohamed Khalid pour son Encadrement et ses recommandations.

Par la même occasion, je présente mes sincères remerciements à mon encadrant professionnel Mr. BOUGDIRA Nabil pour son aide, ses conseils, son dynamisme, ses connaissances, son encadrement ainsi que sa forte implication dans son travail.

Je réserve des remerciements particuliers à tout le personnel du laboratoire, pour m'avoir guidé tout au long de ce stage et pour se rendre disponible pour répondre à toutes mes questions.

Dédicace

J'ai un grand plaisir de passer à travers les lignes de ce présent travail un message de gratitude et de profonde reconnaissance à mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer ce que me leur devons, pour leur bienveillance, leur affection et leur soutien trésors de bonté, de générosité et de tendresse, en témoignage de mes profonds amours et ma grande reconnaissance. Que Dieu vous garde.

C'est l'occasion encore de dédicacer ce travail à mes chères sœurs, en témoignage de mes sincères reconnaissances pour les efforts qu'elles ont consenti pour l'accomplissement de mes études.

A tous mes amis, pour leur aide et leur soutien moral durant l'élaboration de ce projet

A toute ma famille, à tous mes amis, à tous ceux qui m'aime.

Je leur dédie ce modeste travail en témoignage de mon grand amour et mes gratitudes infinies.

Sommaire

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES **1**

B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES **1**

Ligne Directe : 212 (0)535 61 16 86 – Standard : 212 (0)535 60 82 14 ..... **1**

Site web : http://www.fst-usmba.ac.ma **1**

Introduction **1**

Présentation de l'organisme d'accueil **2**

I.1 Présentation du groupe LafargeHolcim 2

I.2 Présentation du groupe LafargeHolcim Maroc 3

Présentation du groupe LafargeHolcim usine Tétouan II **4**

I.3 Présentation 4

I.4 Fiche technique 4

I.5 Organigramme de l'usine de Tétouan 5

Fabrication de ciment : **6**

I.6 Processus de fabrication du ciment 6

I.6.1 Présentation : 6

I.6.2 Différentes étapes de fabrication du ciment 6

I.7 Energie utilisée 14

I.7.1 Combustibles : 14

I.7.2 Parc éolien : 14

I.8 Chimie de ciment 14

I.8.1 Définition générale du ciment 14

I.8.2 DESCRIPTION DES PRODUITS ADMIS A LA MARQUE NM : 15

I.8.3 Nature et Caractéristiques des constituants des ciments : 15

I.9 Types du ciment fabriqués à LafargeHolcim Tétouan : 18

Étude comparative des méthodes de mesures des Sulfates en Industrie Cimentière. **19**

I.10 -Présentation des tâches au sein du laboratoire 19

I.10.1 Salle des essais chimiques 20

I.10.2 Salle de préparation des échantillons : 20

I.10.3 Salle de FX 21

Présentation du sujet 21

I.11 Essais de validation avec l'étalon 22

I.11.1 Méthode d'analyse XRF : (Perles) 23

I.11.2 Méthode d'analyse Normative (NM 10.1.005) 'Gravimétrie' 26

Résultats des essais d'étalon : 29

I.12 Essai de validation aves les échantillons 30

I.12.1 Méthode de XRF (Perles et pastilles) 30

I.12.2 Méthode de la norme (NM 10.1.005) 'Gravimétrie' 31

Résultats des essais des échantillons : 31

I.13 Comparaison des résultats obtenues par les deux méthodes : 31

I.13.1 Etalon : 32

I.13.2 Echantillons : 32

Interprétation : 33

Conclusion : 34

Liste des figures

Figure 1:LafargeHolcim Word production sites 2
Figure 2:Couverture de l'ensemble de territoire national 3
Figure 3: L'usine de tetouan 4
Figure 4: organigramme de la société 5
Figure 5: Processus de fabrication 7
Figure 6 : extraction de la matière première 7
Figure 7 : concassage 7
Figure 8 : préparation du cru dosé 9
Figure 9 : Broyage cru 9
Figure 10 : cuisson du clinker 11
Figure 11 : Broyeur de ciment 12
Figure 12 : stockage du ciment 13
Figure 13 : l'expédition du ciment 13
Figure 14 : CPJ 35 18
Figure 15 : CPJ 45 19
Figure 16 : CPJ 55 Calcaire 19
Figure 17 : perleuse 20
Figure 18 : Etuve 20
Figure 19 : Four à moufle 20
Figure 20 : Balance 20
Figure 21 : Presse hydraulique échantillonneur 21
Figure 22 : Broyeur 21
Figure 23 : Concasseur 21
Figure 24 : Appareil de fluorescence X 21
Figure 25 : Résultats de la fluorescence X 24
Figure 26 : Principe de la fluorescence X ..... **Error! Bookmark not defined.**
Figure 27 : Calcination de la matière 25
Figure 28 : pesage des masses du creuset 25
Figure 29 : Creuset 25
Figure 30: appareil de fabrication des perles 'perleuse' 26
Figure 31: Filtration 27
Figure 32: teneures du sulfates a l'étalon obtenues par ls deux méthodes 29
Figure 33 : La création de la pastille à analyser 30
Figure 34 : comprimés de broyage 30
Figure 35: teneures du sulfates dans les échantillons obtenues par ls deux méthodes 31

Liste des tableaux

Tableau 1:Fiche technique de l'usine de Tétouan..... 5
Tableau 2: Composition des différentes qualités du ciment fabriques a l'usine de Tétouan 15
Tableau 3: Composition chimique des différentes matieres premiers.....16
Tableau 4: Les consignes de pilotages et fréquence de contrôle pour le cru.....16
Tableau 5: Consignes de pilotage et fréquence de contrôle de Clinker 17
Tableau 6 : composition du calcaire.....17
Tableau 7 : composition du gypse.....18
Tableau 8: Teneures des sulfates dans ls différentes qualités du ciment.....18
Tableau 9 : Appareillage labo 20
Tableau 10 : Appareils dans la salle de préparation 20
Tableau 11 : Appareils dans la salle FLUORESCENCE X 21
Tableau 12: Courbe présenté l'écart entre les résultats d'analyse de l'étalon.....32
Tableau 13: Courbe présenté l'écart entre les résultats d'analyse des échantillons 32
Tableau 14: Ecart de chaque essai d'echantillon 33

Liste des abréviations

CaCO3 (C)	Carbonate de Calcium est le composant principal du calcaire.
SiO2 (S)	Le dioxyde de silicium.
Al2O3 (A)	Alumine.
SO3	Anhydride Sulfurique.
MgO	Oxyde de Magnésium, largement connu par "Magnésie", est un composant mineur du Clinker.
CaSO4,2H2O	Gypse.
CaO	Oxyde de Calcium CaO, largement connu par "la Chaux", est un composant majeur du Clinker.
CaOL	Chaux libre ; la chaux qui n'a pas réagi avec les autres éléments pendant la cuisson. La teneur doit être en général inférieure à 2 % en masse dans le clinker. La quantité de chaux libre augmente lorsque la température du four baisse.
CS	Silicate monocalcique.
C2S	Silicate bi calcique ou Pélite, est un composant du clinker.
C3A	Aluminate tricalcique.
C4AF	Aluminate-ferrite tétracalcique.
C3S	Silicate tricalcique ou Alite, est le constituant principal du clinker.
CPJ	Le Ciment Portland Composé.
MPa	Le mégapascal est une unité utilisée pour la mesure de haute pression.
KK	Clinker
Cal	Calcaire
Gy	Gypse

Introduction

L'industrie du ciment occupe une place importante dans l'économie nationale ainsi que régionale. Le ciment est le matériau de base pour les constructions, il fait partie de notre vie quotidienne. Il permet de répondre aux besoins fondamentaux que constituent les logements ou les infrastructures pour la société civile, son industrie peut être directement reliée à l'état du marché de la construction en général, ainsi qu'à la situation économique d'un pays. La production mondiale n'a cessé d'augmenter depuis 1930, avec une croissance particulièrement importante pour les pays en voie de développement dans les dernières décennies.

Au sein des laboratoires de ciment. La précision des analyses est indispensable pour garantir la qualité proposée par l'usine. La méthode d'analyse des constituants de ciment certifiée par l'institut marocain de normalisation est bien précise, mais elle n'est pas assez optimisée du coté gestion de temps. LafargeHolcim propose une méthode d'analyse alternative qu'on appelle : XRF. Une méthode qui permet de gagner du temps et analyser les échantillons en quelques minutes au lieu de plusieurs heures.

L'objectif de ce projet est de tester la fiabilité de la méthode XRF. Pour le faire. On aura besoin de comparer les données collectées par cette méthode avec les données obtenues par l'application de la norme Marocaine NM 10.1.005 (Chimie Classique 'gravimétrie')

Pour mettre en situation la problématique de notre projet, nous commencerons par une présentation du groupe LafargeHolcim. En second lieu, nous présenterons une description de LafargeHolcim de Tétouan, Enfin nous détaillerons la description du processus de fabrication du ciment avec des schémas explicatif

Introduction

- Dans ce chapitre nous allons présenter dans la première section un aperçu global sur l'organisme d'accueil, son historique, sa filiale au Maroc par le groupe industriel LafargeHolcim Maroc qui se compose de plusieurs usines de cimenterie, implantés dans plusieurs régions du territoire national notamment l'usine de Tétouan, dans laquelle nous avons passé nôtre période de stage de fin d'étude.

- La deuxième section sera dédiée à une description détaillée du procédé de fabrication du ciment, allant de l'exploitation de la matière première jusqu'à l'étape d'expédition.

I.1 Présentation du groupe LafargeHolcim

LAFARGE est un groupe français de matériaux de construction, leader mondial dans son secteur, suivi par Holcim. Il est présent dans quatre activités principales : béton et granulats, ciment, plâtre, toiture, avec une présence équilibrée dans 80 pays, le groupe emploie 100 000 collaborateurs à travers le monde. Son chiffre d'affaires, en 2006, s'est élevé à 16,9 milliards d'euros, dont 47 % dans le ciment, 33 % dans le béton et les granulats, 11 % dans le plâtre et 9 % dans les toitures. Le groupe emploie environ 90 000 personnes dans le monde.

La société produit et vend dans le monde entier principalement du ciment, des granulats et du béton prêt à l'emploi. Lafarge a développé des ciments spéciaux et des bétons innovants de renommée internationale.

Le 10 juillet 2015, Lafarge s'est fusionnée avec le groupe suisse Holcim. Le nouveau groupe est officiellement lancé le 15 juillet 2015 sous le nom de LafargeHolcim.

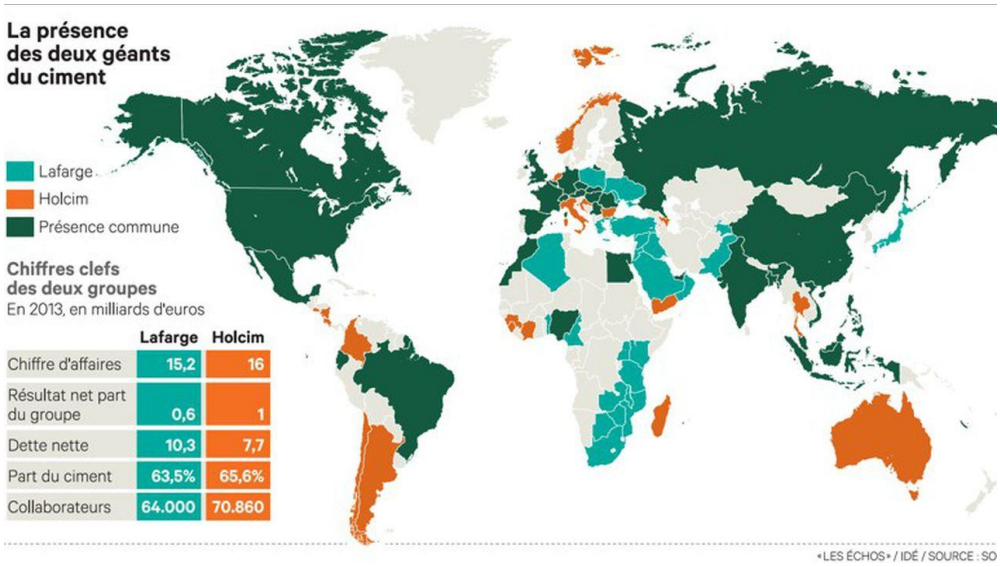


Figure 1:LafargeHolcim Word production sites

I.2 Présentation du groupe LafargeHolcim Maroc

Le secteur marocain contient quatre grandes entreprises qui exploitent un total de dix usines pouvant produire annuellement 10 millions de tonnes, dont le groupe HOLCIM est un participant dans la production. HOLCIM MAROC filiale du groupe suisse Holderbank, un groupe cimentier présent dans différentes régions du monde, dispose d'une capacité de production de 2,2 millions de tonnes/an au Maroc .

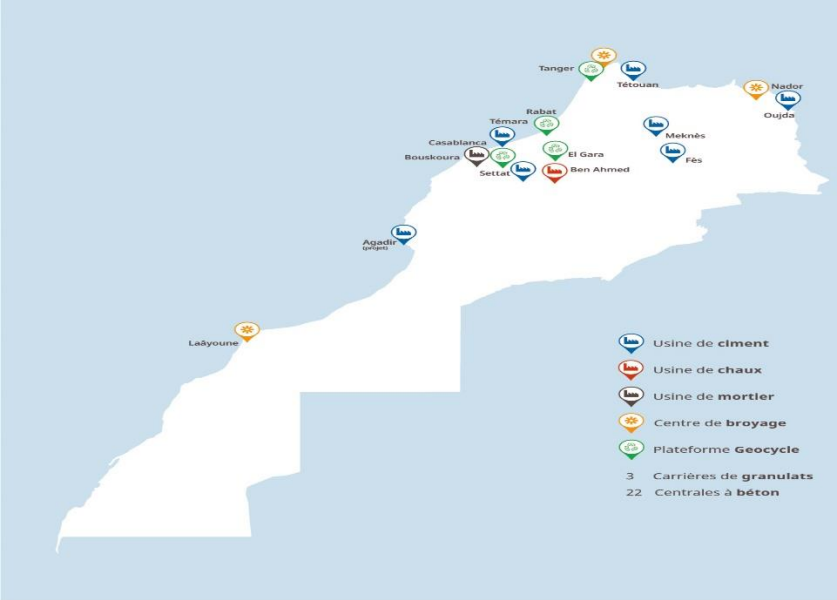


Figure 2:Couverture de l'ensemble de territoire national

I.3 Présentation

Dans le cadre de l'accompagnement du développement économique de la région Nord du pays et de la consolidation de sa position de premier producteur de ciment au Maroc, Lafarge Ciments a décidé de réaliser une extension de son unité de production à Tétouan en construisant une nouvelle ligne identique à celle démarrée en 2003. Cette extension a permis à l'usine de porter sa capacité de production annuelle de 1 à 2 millions de tonne. L'année 2003 a été marquée par la naissance d'une nouvelle unité de production du ciment dans la ville de Tétouan « la commune Saddina » qui portait le nom de « LAFARGE Ciments usine de Tétouan II » à remplacer l'ancienne cimenterie de Tétouan « LAFARGECimentos » qui s'est transformée en une unité de production de la chaux Industrielle sous le nom de LAFARGE chaux. Le choix de cet emplacement est dû essentiellement à la qualité et l'ampleur des gisements de matières première. La nouvelle usine de Tétouan, au nord du Maroc a été inaugurée le 28 mai 2004 en Présence de son altesse royale Moulay Rachid, de Bertrand Collomb, de Bernard Kasriel et plus de 800 personnes ont participé à l'événement collaborateurs de Lafarge Maroc, clients, partenaires et représentants locaux.

Figure 3: L'usine de tetouan

I.4 Fiche technique

La fiche technique concernant les donnees de LafargeHolcim Tétouan

Forme juridique	Société anonyme
Secteur d'activité	Production du ciment
Date de création	Mai 2003
Capital social	476 430 500 Dhs
Adresse	Commune de Sadinna BP 720 Tétouan, Maroc
Téléphone	(+212) 05 39 71 91 00
Fax	(+212) 05 39 70 00 31
Effectif	94 personnels et 150 sous-traitants
Site web	Lafargeholcim.ma

Tableau 1:Fiche technique de l'usine de Tétouan

I.5 Organigramme de l'usine de Tétouan

L'usine de LafargeHolcim est organisée de la manière représentée dans la figure

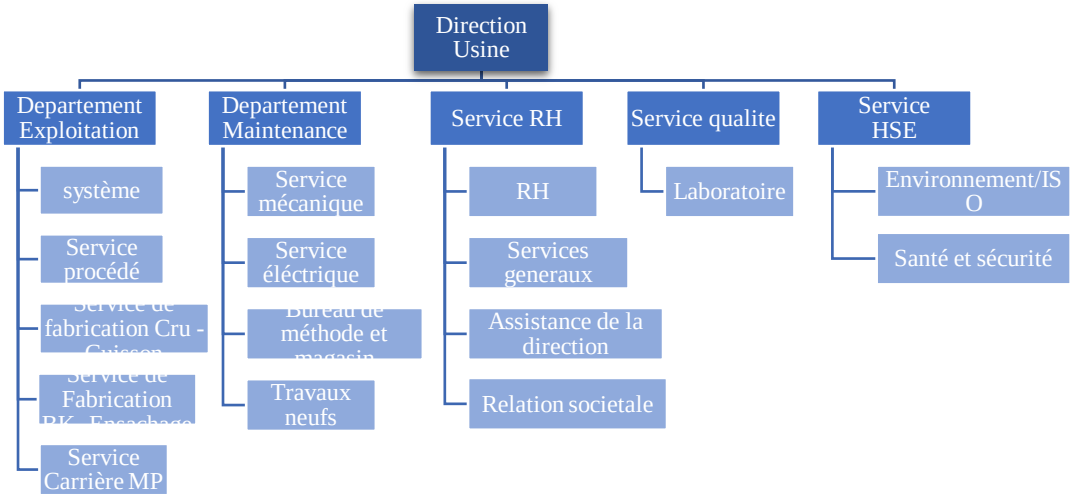


Figure 4: organigramme de la société

I.6 Processus de fabrication du ciment

I.6.1 Présentation :

Le ciment est un liant hydraulique, c'est à dire une matière inorganique finement moulue qui est gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise, et durcit par suite de réaction par un processus d'hydratation. Après durcissement, le ciment conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

C'est un mélange constitué de quatre éléments principaux tel que : le calcaire, le Pélite, le Phtanite, et le minerai de fer, portés à température très élevée (1450°) , puis brusquement refroidis à l'air et broyés avec des constituants secondaires (calcaire HT et gypse).

I.6.2 Différentes étapes de fabrication du ciment

La fabrication du ciment passe par huit étapes principales :

- Extraction des matières premières
- Concassage
- Pré-homogénéisation
- Préparation du cru
- Broyage cru
- Homogénéisation
- Cuisson
- Broyage Clinker
- Stockage de ciment et en séchage

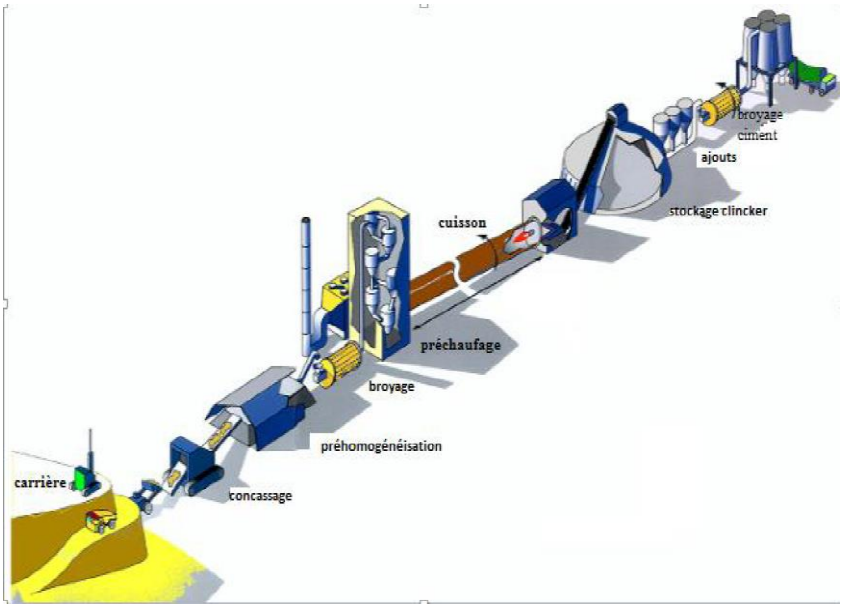


Figure 5: Processus de fabrication

- **Extraction de la matière première**

Figure 6 : extraction de la matière première

La carrière est située à 3,6 Km de l'usine, la matière première est extraite sur des fronts de 8 à 15 mètres par abattage et tirs de mines. Le volume des blocs de calcaire extraits peut atteindre 1 m^3**.**

Les matières premières essentielles à la production de ciment (carbonate de calcium, alumine, silice, minerai de fer) sont généralement extraites de la roche calcaire, de la craie, du schiste argileux et de l'argile. Elles sont présentées dans la plupart des pays.

- **Concassage**

Figure 7 : concassage

C'est une opération qui consiste à réduire la Granulométrie de la matière première, transportées dans des camions, en fragments de faibles dimensions (25 à 40 mm).

Elle assure également le certain mélange des matières premières contenant de fortes proportions des

éléments suivants : $CaCO_3$, Fe_2O_3, SiO_2 et des traces d'autres éléments.

En effet, le calcaire et le schiste transportés par des camions sont déchargés dans une trémie qui est reliée à un alimentateur qui permet de réguler le débit d'alimentation.

La matière passe par deux étages de concassage, dont le premier est un concasseur à deux mâchoires, l'une fixe et l'autre mobile montée sur un support articulé et mis en mouvement par un mécanisme de bielle et de double volet. Et le deuxième un concasseur à marteaux. Les deux concasseurs traitent jusqu'à 1100 t/h.

Les matières concassées sont ensuite stockées par qualités dans l'usine.

- **Pré-homogénéisation**

On mélange les blocs extraits de la carrière de façon aussi homogène que possible, leurs composants et les ajouts sont déterminés lors de la formulation. C'est la phase de pré-homogénéisation.

Le rôle de la pré-homogénéisation. Est d'éviter les variations brusques qui ont un impact important sur la cuisson. On confectionne un tas en superposant les calcaires et les argiles afin d'obtenir une répartition quasi constante.

La pré-homogénéisation permet d'atteindre un dosage parfait de deux constituants essentiels par superposition de multiples couches :

- le calcaire concassé bas titre est stocké en continue dans le pré homo circulaire avec une capacité de 7600 t.
- le calcaire concassé haut titre est transporté vers le parc linéaire

- **Préparation du cru**

La préparation du cru consiste à réaliser un dosage approprié des 4 constituants de bases : chaux, silice, Alumine et Fer.

Mais pour avoir un cru dosé, il faut ajouter des produits auxiliaires :

- **Pélite** : Apport de silice et Alumine.
- **Phtanite** : Apport de Silice.
- **Minerai de Fer** : Roche riche en Oxyde de fer

Les matières premières constituant le cru doivent être finement broyés et parfaitement homogénéisées de manière à faciliter les réactions au cours de la cuisson.

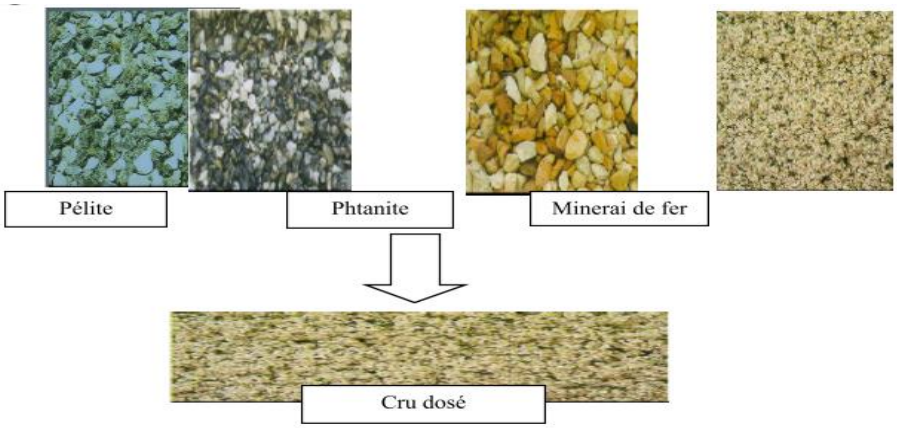


Figure 8 : préparation du cru dosé

- **Broyage Cru**

Figure 9 : Broyage cru

Le broyage du cru est une opération qui consiste à préparer un mélange homogène avec une bonne répartition granulométrique (50 mm vers 100µm) pour assurer les meilleures conditions de cuisson de la farine. La farine obtenue, qui est une poudre fine, est stockée dans des silos après avoir subi une opération d'homogénéisation afin obtenir une composition chimique régulière prête à la cuisson**.**

- **Homogénéisation**

L'opération d'homogénéisation complète celle de la pré-homogénéisation préalable, ainsi que celle d'uniformisation lors du broyage ; elle permet aussi d'obtenir un produit, de caractéristiques chimiques uniformes, qui doit être impérativement apte à la cuisson, en vue de produire un clinker de qualité constante.

- **Cuisson**

La cuisson se fait à une température voisine de 1450 °C dans un four rotatif, long cylindre tournant de 1,5 à 3 tours/minute et légèrement incliné.

A la cuisson, les composants du mélange, cru se décomposent et en se recombinant entre eux, ils forment de nouvelles liaisons minérales : ce sont les minéraux du clinker [5].

Les différentes étapes de la cuisson :

- **Le préchauffage :**

L'opération commence par l'évaporation de l'eau que le mélange cru contient et se poursuit par la décarbonatation. Le préchauffage se fait dans une série de cyclones, disposés verticalement sur plusieurs étages, appelée " préchauffeur". La matière froide, introduite dans la partie supérieure, se réchauffe au contact des gaz. D'étage en étage, elle arrive partiellement sèche et décarbonatée, jusqu'à l'étage inférieur, à la température d'environ
800°C.

- **Le séchage :**

  - Évaporation de l'eau libre à 100°C.
  - Déshydratation de l'eau combinée entre 250 et 450 °C.

- **La décarbonatation :**

  - De carbonate de magnésium à 450-650°C : $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
  - De carbonate de calcium 800-900°C : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

- **La pré-calcination :**

Elle se fait dans le précalcinateur placé entre le préchauffeur et le four. La décarbonatation commencée dans le préchauffeur se fait pour l'essentiel dans le précalcinateur et se termine dans le four. Cette opération, qui s'effectue à des températures entre 650 et 900°, permet de libérer le gaz carbonique pour obtenir la chaux nécessaire à la fabrication de clinker.

- **La clinkérisation :**

La température nécessaire à la clinkérisation est de l'ordre de 1450 °C. A partir de 650°C environ. La première réaction de transformation de clinkérisation commence à se produire. Le carbonate de calcium issu calcaire subit une réaction de décarbonatation selon la réaction suivante :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

On obtient alors de la chaux vive CAO accompagnée d'un important dégagement gazeux de CO_2. Au-dessus de 800 °C il y'a la formation du silicate monocalcique **CS**, de l'aluminate plus riche en chaux CSA_3, du silicate bi calcique C_2S, de l'aluminate tricalcique et différent aluminate tricalcique C_3A et C_4AF, du silicate tricalcique par réaction de C_2S ce qui entraîne une disparition progressive de chaux libre **CaOl** et du C_3S

- **Refroidissement**

Le clinker produit est trompé (refroidissement rapide) grâce à un refroidisseur à grille qui abaisse la température de 1450°C à 100°C par soufflage d'air. Le refroidissement après cuisson joue un rôle très important sur la forme et la réactivité des constituants du clinker, il évite la décomposition de C_3S en C_2S, la précipitation de MgO sous forme de gros cristaux et le changement de la forme cristalline de C_2S qui provoque la modification des propriétés hydrauliques du ciment**.**

Le clinker sortant du refroidisseur est transporté par un élévateur vers un silo de stockage de capacité de 40 000 tonnes.

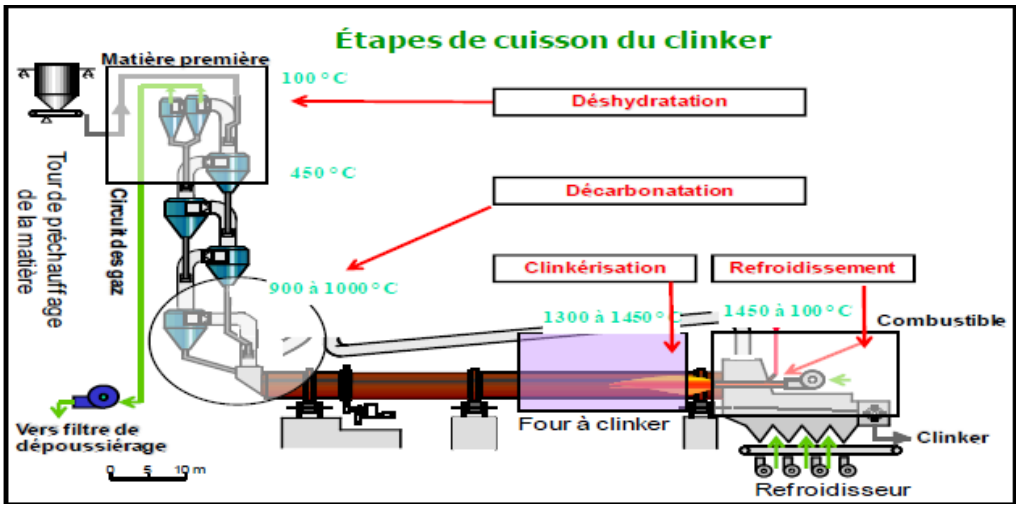


Figure 10 : cuisson du clinker

- **Le broyage ciment :**

Après refroidissement, les granulats de clinker sont ensuite broyés avec addition des ajouts pour régulariser la prise du ciment et aussi pour conférer au ciment des propriétés spécifiques correspondant aux différentes qualités des ciments

Les ajouts :

Les ajouts déterminent les propriétés et certaines des qualités d'usage des ciments, le calcaire est l'additif le plus généralement utilisé.

On détermine la nature et les proportions des ajouts en fonction du type de ciment et du type de résistance visés.

Le gypse :

Additionné à toutes les classes de ciment, le gypse opère comme régulateur du temps de prise du ciment lorsqu'on le mélange à l'eau. Il assure l'ouvrabilité du ciment, c'est-à-dire la possibilité de manipuler le mortier et le béton avant leur durcissement.

- **Le broyage de clinker :**

Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement. Ce broyage s'effectue dans un broyeur à boulets. Les corps bruyants sont constitués de boulets d'acier qui, par choc, font éclater les grains de clinker et amènent progressivement le ciment à l'état de fine farine, ne comportant que très peu de grains supérieurs à 40 microns. A la sortie du broyeur, un cyclone sépare les éléments suffisamment fins des autres qui sont renvoyés à l'entrée du broyeur. C'est également lors du broyage que l'on ajoute au clinker le gypse et le calcaire.

Figure 11 : Broyeur de ciment

- **Stockage de ciment**

Après sa fabrication, le ciment est acheminé, par voies pneumatiques ou mécaniques, vers des silos de stockage dont la capacité est de plusieurs milliers de tonnes.

Pour le stockage des différentes qualités de ciment produites, 4 silos de 5000 tonnes chacun sont disponibles.

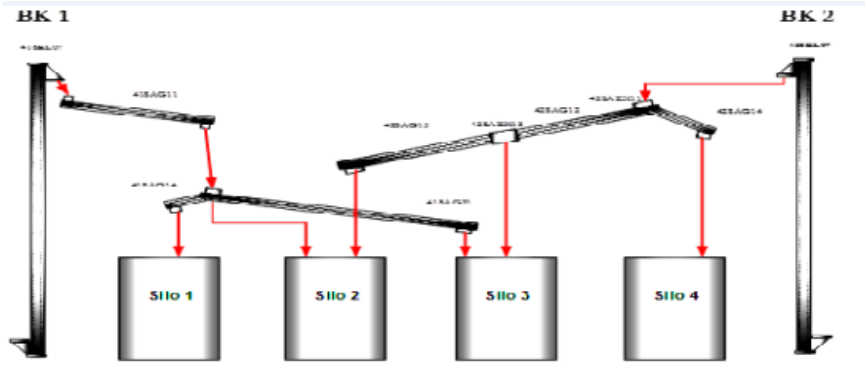


Figure 12 : stockage du ciment

- **L'expédition du ciment :**

Il est expédié vers les lieux de consommation sous deux formes :

- **En sac** : Les sacs contiennent généralement 25 ou 50 Kg de ciment sur lesquels est marquée la classe de résistance du ciment (35 ou 45).
- **En vrac :** la livraison du ciment en vrac se fait sur des citernes. Le ciment est Injecté avec l'air dans la citerne jusqu'à ce que le tonnage soit atteint.

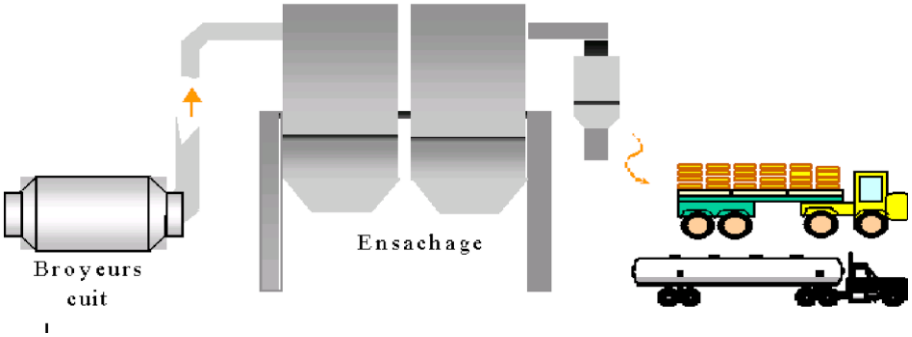


Figure 13 : l'expédition du ciment

Après sa fabrication, le ciment est acheminé, par voies pneumatiques ou mécaniques, vers des silos de stockage dont la capacité est de plusieurs milliers de tonnes.

Pour le stockage des différentes qualités de ciment produites, 4 silos de 5000 tonnes chacun sont disponibles.

I.7 Energie utilisée

I.7.1 Combustibles :

En plus du coke de pétrole l'usine utilise, des combustibles de substitution telle que les pneus déchiquetés ou les grignons d'olives.

I.7.2 Parc éolien :

Pour son besoin en électricité, l'usine a démarré en 2005 un parc éolien comportant 12 machines d'une capacité de production globale de 10 Mégawatt.

Puis deux autres extensions ont eu lieu en 2008 et 2009. La capacité globale est aujourd'hui de 32 Mégawatt.

I.8 Chimie de ciment

I.8.1 Définition générale du ciment

Le ciment est une matière pulvérulente, formant avec l'eau ou avec une solution saline une pâte plastique liante, capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées. Il désigne également dans un sens plus large, tout matériau interposé entre deux corps durs pour les lier. C'est une gangue hydraulique durcissant rapidement et atteignant en peu de jours son maximum de résistance. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. Son emploi le plus fréquent est sous forme de poudre, mélangée à de l'eau, pour agréger du sable fin, pour produire du mortier, des graviers, ou encore du béton. Le composé de base des ciments actuels est un mélange de silicates et d'aluminate de calcium résultant de la combinaison de la chaux vive (CaO) avec la silice (SiO2), l'alumine (Al2O3) et l'oxyde ferrique (Fe2O3). La chaux nécessaire est apportée par des roches calcaires, mais l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par des argiles.

Le produit principal du ciment est le clinker (produit de la cuisson), il est obtenu par la cuisson du cru (farine) obtenue par broyage fin des matières premières extraites de carrière composées essentiellement de calcaires et d'argiles. Le ciment est obtenu par broyage fin du clinker avec une quantité nécessaire de gypse et un/ou des ajouts (calcaire, silice, pouzzolanes, cendres volantes)

I.8.2 DESCRIPTION DES PRODUITS ADMIS A LA MARQUE NM :

Abréviations :

- MS : Module Silicique SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)
- A/F : Module Alumino-Ferrique Al_2O_3 / Fe_2O_3
- LSF : Facteur de saturation en chaux 100 x CaO / (2,8xSiO2 + 1,18xAl2O3 + 0,65xFe2O3) □ CaOl : Chaux libre
- C3S : Silicate tricalcique 4,07 * (CaO-CaOl)-(7,6xSiO_2+6,72xAl_2O_3+1,43xFe_2O_3)
- C2S : Silicate bicalcique 8,6xSiO_2 + 5,06xAl_2O_3 + 1,08xFe_2O_3)-3,07x(CaO- CaOl)
- C3A : Silicate Tricalcique 2,65xAl_2O_3 - 1,69xFe_2O_3)
- C4AF : Ferro-aluminate tétracalcique 3,04xFe_2O_3

Composition des produits :

Les produits pour lesquels le droit d'usage à la marque NM est, déjà, octroyé sont les ciments CPJ45, CPJ35, CPJ 55 PM et CPJ 55 Cal.

Les compositions de ces différents ciments sont les suivantes :

Désignation du type et de la classe des ciments	**Clinker %**	**Calcaire %**	**% Constituants secondaire**
CM 25	55	40	5
CPJ 45	70	25	5
CPJ 55 PM	92	5	3
CPJ 55	77	18	5

Tableau 2: Composition des différentes qualités du ciment fabriques a l'usine de Tétouan

Aux mélanges de clinker et de calcaire est ajouté du sulfate de calcium sous forme de gypse dans l'objectif de régulariser le temps de prise.

I.8.3 Nature et Caractéristiques des constituants des ciments :

a) Matières premières

Matières premières Achetées

La cimenterie de TETOUAN, s'approvisionne des matières suivantes :

- Matières premières, produit intermédiaire et ajouts : Minerai de fer, Gypse, Phtanite et Pélite.
- Additives : Agent de mouture, Entraineur d'air, ….
- Combustibles :
  - o Combustibles solides: coke de pétrole.
  - o Combustible liquide : fuel…

Matière	Spécifications techniques						non-conformité avec acceptation et déduction sur prix				
	Si	Al	Fe	S	PF	H2O	Si	Al	Fe	S	H2O
Gypse				> 42%		≤4%				≤ 42	>4%
										≥ 38%	≤10%
Minerai de Fer		>7%	>55%			<6%			< 55%		>6%
									≥ 48%		≤10%
Pélite	≥55%	≥19%	≥7%		≤8%	≤7%	≤55%	≤19%			
							≥50%	≥17%			
Phtanite	≥76%	≥6%	≥3%		≤6%	≤7%	≤76%	≤6%			
							≥72%	≥4%			

Tableau 3: Composition chimique des différentes matières premiers

b) Cru

Tableau 4: Les consignes de pilotages et fréquence de contrôle pour le cru

	Cru		
	Objectif	Limite	
		Mini	Maxi
LSF	101.0	99.0	103.0
M.S	2.40	2.20	2.60
A/F	1.5	1.44	1.76

c) Clinker :

Le Clinker est un constituant du ciment, qui résulte de la cuisson d'un mélange composé de calcaire et d'argile, appelé farine crue. Ce procédé est appelé la clinkérisation il est caractérisé comme suit :

Instruction : TET-Q-FAB-005 Le contrôle du clinker permet de :

- Réaliser les consignes visées concernant les caractéristiques physiques et chimiques;
- Limiter la dispersion (produire un clinker de qualité régulière);
- Gérer la mise en stock du clinker : stockage dans les silos ; évacuation du clinker altéré ou incuit.

Ceci dans le but de réaliser les consignes de fabrication des ciments.

Tableau 5: Consignes de pilotage et fréquence de contrôle de Clinker

Paramètres	Responsable	Lieu de prélèvement	Fréquence	Méthodes d'analyse	Tolérances		
					Objectif	Limites	
						Mini	Maxi
C3S	AT Labo	Sous Refroidisseur	Chaque 2 heures	- TET LAB CH024	59	54	-
C3A	AT Labo	Sous Refroidisseur	Chaque 2 heures	- TET LAB CH024	-	-	9.7
MgO	AT Labo	Sous Refroidisseur	Chaque 2 heures	- TET LAB CH024	-	-	2.9
CaOl	AT Labo	Sous Refroidisseur	Chaque 1 heure	- TET LAB CH001	1.7	-	2.5

d) Calcaire :

Le calcaire, utilisé comme constituant principal dans une proportion excédent 5% en masse, a les caractéristiques suivantes :

Tableau 6 : composition du calcaire

%CaCO3	**Teneur en argile**	**Teneur en matières organiques (TOC)**
≥ 70%	≤ 2%	≤ 0,5%

e) Gypse :

Le gypse utilisé est caractérisé comme suit :

Tableau 7 : composition du gypse

%SO3
≥ 38

f) Ciment

Tableau 8: Teneures des sulfates dans ls différentes qualités du ciment

	CM25		CPJ 45		CPJ 55		CPJ 55 PM	
	Limites		Limites		Limites		Limites	
	Mini	Maxi	Mini	Maxi	Mini	Maxi	Mini	Maxi
SO_3 (%)	1.6	2.4	2,20	3,40	2,40	3,20	2,00	2,40

I.9 Types du ciment fabriqués à LafargeHolcim Tétouan :

La fabrication du ciment est un procédé complexe qui exige un savoir-faire, une maîtrise des outils et des techniques de production et des contrôles rigoureux et continus de la qualité.

Il existe plusieurs catégories de ciments qui se distinguent les unes des autres par leurs compositions et leurs processus de fabrication [4].

Les produits pour lesquels le droit d'usage à la marque NM (norme marocain) est octroyé sont le Ciment Portland Composé CPJ 35, CPJ 45, CPJ 55 calcaire et CPJ 55 Prise Mer :

- ***Le CPJ 35*** :

  Ciment portland avec ajouts contenant 61,7% de clinker, 33,8% de calcaire HT et 4,5% des constituants secondaires et dont la résistance moyenne après 28jours doit être supérieure à 22.5 MPa (méga Pascals). Le CPJ 35 développe des performances adaptées pour une utilisation dans la confection des bétons faiblement sollicités, béton non armé et tous les types des mortiers.

Figure 14 : CPJ 35

- **Le CPJ 45** : ciment portland avec ajouts contenant au moins **74,196%** de clinker, **20,864%** de calcaire HT et **4,94%** des constituants secondaires et ayant une résistance moyenne à 28jours doit être supérieure à 32.5 MPa. Le CPJ 45 développe des performances qui lui permettent d'être utilisé pour les bétons armés courants et les bétons destinés aux travaux en grandes masses.

Figure 15 : CPJ 45

- **Le CPJ55 calcaire** : ciment portland avec ajouts contenant au moins **80%** de clinker, **15%** de calcaire HT et **5%** des constituants secondaires et ayant une résistance moyenne à 28 jours doit être supérieure à 42.5 MPa. . Les niveaux de qualité garantie par la norme lui confèrent une bonne aptitude pour la confection des bétons armés destinés aux ouvrages bâtiment et travaux publics.

Figure 16 : CPJ 55 Calcaire

- **Le CPJ55 Prise mer** : ciment portland avec ajouts contenant au moins **92%** de clinker, **5%** de calcaire HT et **3%** des constituants secondaires La résistance moyenne à 28 jours doit être supérieure à 42 MPa. Ces ciments sont destinés à la confection des bétons nécessitant des performances qui leur permettent de mieux résister aux éléments chimiques présents dans les milieux agressifs tels que les eaux marines, les eaux séléniteuses, eaux saumâtres...etc.

Étude comparative des méthodes de mesures des Sulfates en Industrie Cimentière.

I.10 -Présentation des tâches au sein du laboratoire

Le laboratoire du contrôle de qualité dispose quatre salles :

- **Salle des essais chimiques**
- **Salle de préparation des échantillons**
- **Salle de FX**
- **Salle des analyses physiques et mécaniques ;**

I.10.1 Salle des essais chimiques

La salle des essais chimiques consiste à effectuer des contrôles spécifiquement chimiques à chaque stade de fabrication pour atteindre le niveau de qualité souhaité, elle est équipée des appareilles suivants :

APPARIELS	USAGE
Balance	Pesage de la matière avec une précision de 0,001
2 Ordinateurs	Traitement de résultat
Etuve et four à moufle	Perte au feu et séchage
Distillateur	Distillation de l'eau
Perleuse	Préparation des perles

Tableau 9 : Appareillage labo

Figure 18 : Etuve

Figure 20 : Balance

Figure 19 : Four à moufle

Figure 17 : perleuse

I.10.2 Salle de préparat illons

La salle de préparation des échantillons consiste à préparer les pastilles seront analysées par-là dans la salle FX ; elle est équipée des appareilles suivant :

APPAREILS	USAGE
Balance	Pesage de la matière avec une précision de 0,001
Concasseur	Concassage de la matière
Broyeur	Broyage de la matière
Presse hydraulique échantillonneur	Préparation des pastilles échantillonnage de cru

Tableau 10 : Appareils dans la salle de préparation

Figure 22 : Broyeur

Figure 23 : Concasseur

Figure 21 : Presse hydraulique échantillonneur

I.10.3 Salle de FX

La salle de FX consiste à analyser les perles et les pastilles, elle est équipée des appareilles suivant :

Tableau 11 : Appareils dans la salle FLUORESCENCE X

APPAREILS	RÖLE
Appareil de fluorescence X	Analyse complète
Ordinateurs	La gestion de FX

Figure 24 : Appareil de fluorescence X

NB : Le port de vêtements protectives est obligatoire dans toutes les salles du laboratoire.

Présentation du sujet

Enoncé :

En vue de s'assurer de l'exactitude des résultats du l'analyse du ciment et de tous les modules inclus dans sa composition (tel que les matières premiers, cru et clinker …), et tant que la méthode normative qui est une méthode très lente et besoin d'un effectif important

pour la réaliser. La validation de la méthode d'analyse XRF s'avère primordiale dans l'industrie du ciment

Pour ce faire il faut tout d'abord disposer des échantillons de validation dont les concentrations sont connues. Dans cette étude, on a utilisé le ciment de référence RRT 2020, on a réalisé les essais d'étalonnage puis on a passé à la validation des essais des échantillons, dans cette étude on a travaillé sur la qualité du ciment **CPJ55PM**. Enfin, d'après les données recueilles, on a calculé l'écart entre les résultats de concentration de sulfates obtenu par la XRF et les résultats obtenu par la chimie classique

Ps : l'écart qu'il faut trouver après la comparaison entre les deux méthodes doit être entre 0 et -0.15

Plus que ce projet vise à prouver la fiabilité de la méthode XRF, peut aussi réaliser un contrôle de qualité se rapporte a la teneur des sulfates dans notre ciment et de vérifier si ces teneurs du SO_3 sont inclus dans les normes ou pas.

Ps : %SO_3 dans la CPJ55PM doit être entre 2,00% et 2,40%

I.11 Essais de validation avec l'étalon

Généralité sur l'étalonnage

g) Définition d'étalon

En métrologie, un **étalon** est la matérialisation d'une grandeur donnée dont on connaît la valeur avec une grande exactitude.

Un étalon peut servir à étalonner d'autres étalons de moindre exactitude ou des équipements de mesure de la même grandeur

D'après le VIM (Vocabulaire international de **métrologie)**, « Un étalon est une réalisation de la définition d'une grandeur donnée, avec une valeur déterminée et une incertitude de mesure associée, utilisée comme référence ».

h) L'importance détalonnage

L'étalonnage consiste à utiliser un étalon pour déterminer le rapport entre la valeur affichée par l'instrument de mesure et la valeur vraie. L'étalonnage d'un instrument de mesure au moyen d'un étalon permet de garantir sa fiabilité.

En règle générale, l'étalonnage est exécuté deux fois : avant et après utilisation de l'instrument de mesure. Si l'instrument de mesure est utilisé en continu et étalonné périodiquement, le délai

entre chaque étalonnage doit être déterminé au préalable et strictement respecté. Ce délai est appelé « intervalle d'étalonnage ». Pour déterminer l'intervalle, il est conseillé de se référer aux recommandations du fabricant tout en l'adaptant à la fréquence d'utilisation de l'instrument.

i) L'étalon de travaille

On a travaillé avec la Ciment RRT Standard 2020

I.11.1 Méthode d'analyse XRF : (Perles)

Cette méthode est utilisée au sein du laboratoire de LafargeHolcim pour déterminer la concentration des constituants principaux des échantillons (Matières premières, Cru, Clinker, **Ciment**)

-Procédure de Fluorescence X:

La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une technique analytique permettant d'obtenir des analyses qualitatives ou quantitatives élémentaires. L'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X. Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes supérieurs comblent les couches internes insaturés, il s'agit de la phase d'émission (faisceau de rayon X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur (SSD « Silicon Drift Detector »ou diode Si-pin) qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante. Lorsque les photons sont traités séquentiellement, il s'agit d'une analyse dispersive en énergie. La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive.

Objectifs :

Qualitative : identifications des éléments présents (analyse élémentaire).

Quantitative : estimation des proportions relatives ou absolues des éléments identifiés.

Moyens : Source usuelle : Rhodium ou Scandium.

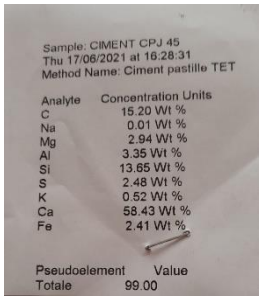
Le spectre traduit l'interaction d'une énergie avec les électrons des couches atomiques ou matériau analysé :

-L'abscisse est une énergie

-L'aire d'un pic est représentative de la quantité de l'élément qui lui correspond.

La machine de fluorescence X est connectée à un ordinateur bien programmé qui va traiter ces informations données graphiquement pour avoir finalement une petite feuille avec les concentrations de chaque élément présent dans notre matière. Ce qui nous intéresse dans ces résultats est la teneur en anhydride sulfurique [SO3]T marquée « S » sur la feuille.

.

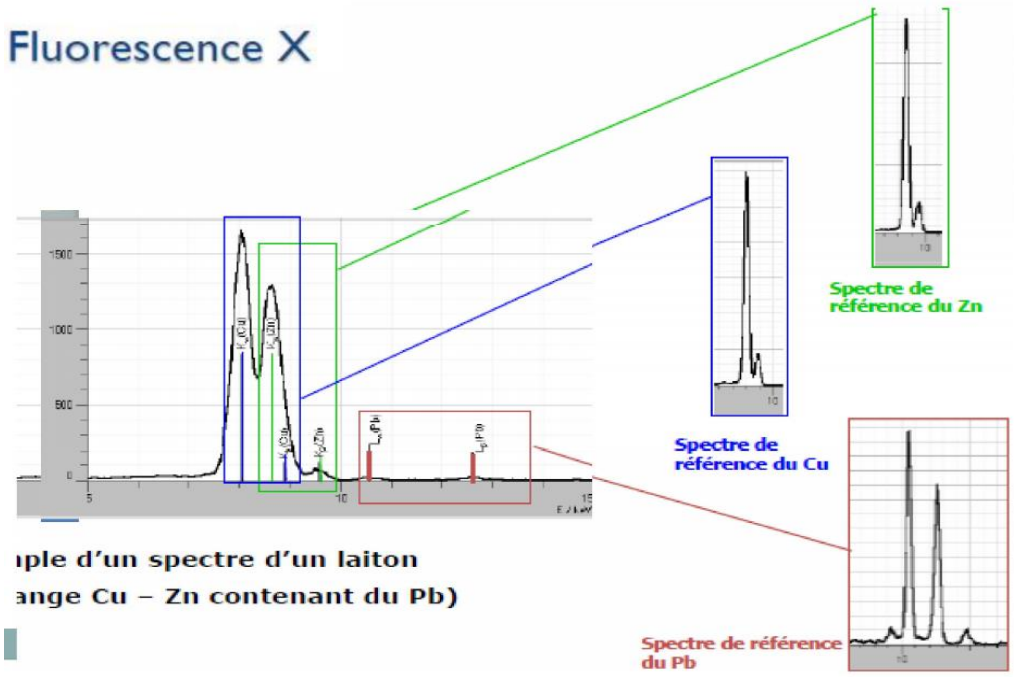


Sample: CIMENT CPJ 45
Thu 17/06/2021 at 16:28:31
Method Name: Ciment pastille TET

Analyte	Concentration	Units
C	15.20	Wt %
Na	0.01	Wt %
Mg	2.94	Wt %
Al	3.35	Wt %
Si	13.65	Wt %
S	2.48	Wt %
K	0.52	Wt %
Ca	58.43	Wt %
Fe	2.41	Wt %

Pseudoelement	Value
Totale	99.00

Figure 25 : Résultats de la fluorescence X



I.11.1.1 Détermination de la teneur en anhydride carbonique (CO2 libre) : Perte de feu

- **Appareillage :**

-Balance

-Creuset

-Spatule

-Fourn à moufle

➢ **Mode opératoire :**

A l'aide de la balance, On pèse la masse exacte du creuset vide noté m1. On ajoute 2 ±0.1g de l'étalon, on aura la masse m2. On dépose le creuset dans le four à moufle à haute température (975 °C). Il y aura un dégagement de CO2 qui va réduire la masse de notre échantillon de 4,5% jusqu'à 22% et on aura m3 (masse du creuset après calcination). Cela détermine le taux du calcaire dans notre ciment.

Le taux de PF (Perte en feu) est calculé selon l'équation : (m3-m2) *100/(m2-m1)

$$\%PF = \frac{(m3-m2)\times 100}{m2-m1}$$

Figure 28 : Creuset

Figure 26 : pesage des masses du creuset

Figure 27 : Calcination de la matière

I.11.1.2 Détermination de la teneur en anhydride sulfurique (SO3) : Perles

j) Préparation des perles

Cette technique est en général utilisée pour analyser des matériaux hétérogènes solides résistant à de hautes températures : en général des oxydes, tels que les roches ou le ciment.

Dans notre étude Le ciment est réduit en poudre et mélangé au fondant, les proportions sont en général 1,3g de ciment pour 9,3g de fondant en masse, sans oublier d'ajouter 1ml d'anti mouillant pour éviter le collage. Le mélange est chauffé à environ 1 100 °C dans un creuset en platine ; on utilise des brûleurs à gaz, une fournaise électrique ou bien un chauffage par induction magnétique. La matrice du verre fond et le matériau se dissout dedans ; le matériau en lui-même ne fond en général pas. Pour assurer l'homogénéité du mélange, le creuset est agité d'un mouvement de rotation et/ou de balancement.

Pour une utilisation en spectrométrie de fluorescence X, il faut à tout prix éviter la cristallisation (ou dévitrification) : en effet, un échantillon cristallisé diffracterait les rayons X ce qui perturberait la mesure. Les principals causes de cristallisation sont :

- Une dilution trop importante — une teneur trop faible en matière à analyser (les fondants purs tendent à cristalliser) ;
- Une température de chauffe incorrecte ;
- Une vitesse de refroidissement trop rapide ;
- La présence de vibrations ;
- La présence de corps étrangers ou d'aspérités (le moule doit être repoli régulièrement), provoquant une amorce de germination.

Par ailleurs, la cristallisation est exothermique ce qui modifie les conditions de refroidissement et peut causer la formation de bulles (blanchiment de l'échantillon).

Figure 29: appareil de fabrication des perles 'perleuse'

- **Appareillage :**

-Spatule

- creuset en Platine

- borate

-Perleuse

- Machine de fluorescence X

- **Mode opératoire :**

Le but ici est de créer des perles de nos échantillons pour les analyser avec la fluorescence X. On pèse 1.3g de notre ciment et on ajoute 9.2g de fondant. On met le tout dans un creuset et on ajoute 1ml d'anti mouillant, et on met le creuset dans la perleuse pour obtenir la perle à analyse.

I.11.2 Méthode d'analyse Normative (NM 10.1.005) 'Gravimétrie'

Test d'identification au chlorure de baryum

La présence d'ions sulfates dans une solution est identifiable par ajout de quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum : il se forme alors un précipité blanc de sulfate de baryum $BaSO_4$

Principe de la méthode NM 10.1.162 :

OBJET DE LA NORME. A La présente norme a pour objet de : fixer les prescriptions générales définissant les conditions dans lesquelles doivent être réalisés les essais et analyses sur les liants hydrauliques ; décrire les appareils utilisés pour les essais et analyses ; décrire les essais physiques, chimiques et mécaniques ; décrire les méthodes d'analyses chimiques de référence. Etant bien entendu que les laboratoires sont libres d'utiliser pour leurs contrôles les méthodes de leur choix. Les méthodes de référence faisant foi en cas de litige.

Figure 30: Filtration

- **Appareillage :**

Béchers 250ml et 500ml

-Balance de précision

-Plaque chauffante

-Etuve

-four a moufle

-Filtre sans cendre (deux types : un pour la filtration rapide et l'autre pour la filtration lente)

-Creuset en platine

-entonnoir

- **Réactifs** :

-Acide chlorhydrique (d=1.19 concentration 50%)

-Nitrate d'argent

- chlorure de baryum (100g/l)

- **Mode opératoire :**

-Dans un bécher de 250 ml ajouter successivement 2g ± 0,02g de ciment pesé et 100 ml d'eau distillé

- Ajouter en remuant constamment 25ml d'acide chlorhydrique (50%)

-Chauffer quelques instants jusqu'à ce que le liquide soit jaune clair

-Filtrer a chaud sur filtre sans cendre (Filtration rapide)

-Laver à l'eau bouillante jusqu'à la disparition des ions chlorures (essai aux nitrates d'argent)

-récupérer l filtrat

-ajouter 10ml de la solution de BaCl2 (a 100g/l)

-chauffer sans atteindre l'ébullition

-laisser reposer (murissement du précipité)

-filtre sur filtre sans cendre (filtration lente)

-laver a l'eau légèrement chloridrique puis laver a l'eau pure

-récupéré le résidu

-Peser le creuset vide(m3). Introduire le filtre dans le creuset et le mettre à l'étuve à 975° pendant 15min.

-Faire ressortir le creuset. Laisser refroidir et peser le creuset avec le reste ce qu'il reste (m4).

Teneur en anhydride sulfurique (Sc):

Calcul de la teneur en régulateur de prise par la relation :

$R = 17.15 * Sc$

Où : Sc = Teneur en anhydride sulfurique dans le ciment.

$Sc = (m2 - m1)$ avec ($m1$=la masse de creuset vide) et

($m2 =$ la masse de creuset + filtre et le residu)

-La détermination quantitative des constituants se fait celons la norme 10.1.005

Résultats des essais d'étalon :

	RRT 2020	
%SO3	%SO3 XRF	%SO3 Gravimetrie
Essai1	3,34	2,69
essai2	3,52	3.31
essai3	3,39	3.22
essai4	3,29	3.1
essai5	3,2	2,98
essai6	3,38	3.25
Moyenne X	3,354	3.17

Figure 31: teneures du sulfates a l'étalon obtenues par ls deux méthodes

I.12 Essai de validation aves les échantillons

I.12.1 Méthode de XRF (Perles et pastilles)

I.12.1.1 Détermination de la teneur en anhydride carbonique (CO2 libre) : Perte de feu

La même chose pour l'étalon s'applique pour les échantillons juste à la place de peser 2g d'étalon on pèse 2g de l'échantillon de notre ciment qu'on va travailler avec (CPJ 55PM)

I.12.1.2 -Détermination de la teneur en anhydride sulfurique (SO3) : Perles et Pastilles

k) Préparation des Perles

La même chose pour l'étalon

l) Préparation des Pastilles

- **Appareillage :**

-Spatule

-Creuset métallique

-broyeur

- Presse hydraulique échantillonneur

- Machine de fluorescence X

- **Mode opératoire :**

Le but ici est de créer des pastilles de nos échantillons pour les analyser avec la fluorescence X. On pèse 20±0.1g de notre ciment et on introduit 3 comprimés de broyage. On met le tout dans un bol de broyage et on le laisse broyer notre échantillon. 14±0.1g de cette matière broyée sera compressé dans la Presse hydraulique échantillonneur pour obtenir la pastille à analyser.

Figure 33 : comprimés de broyage

Figure 32 : La création de la pastille à analyser

I.12.2 Méthode de la norme (NM 10.1.005) 'Gravimétrie'

Même chose pour l'étalon

Résultats des essais des échantillons :

	Ciment CPJ55PM		
%SO3	%SO3 pastille	%SO3 perlle	%SO3 Gravimétrie
Echantillon1 avril	2,13	2,05	1,85
Ech2 21-05	2,13	2,15	1,94
Ech3 25-05	2,11	2,16	1,98
Ech4 28-05	2,17	2,1	1,91
Ech5 01-06 EXP	1,95	2,01	1,84
Ech6 01-06 BK	1,82	1,94	1,94
Ech7 15-06	2,1	2,15	1,99
Ech8 17-06	2,16	1,98	1,84
Moyenne X	2,07125	2,0675	1,8825

Figure 34: teneures du sulfates dans les échantillons obtenues par ls deux méthodes

I.13 <u>Comparaison des résultats obtenues par les deux méthodes :</u>

Après utilisation des deux méthodes sur nos échantillons (minimum 2 essaies par échantillon). On a obtenu les résultats suivants :

I.13.1 Etalon :

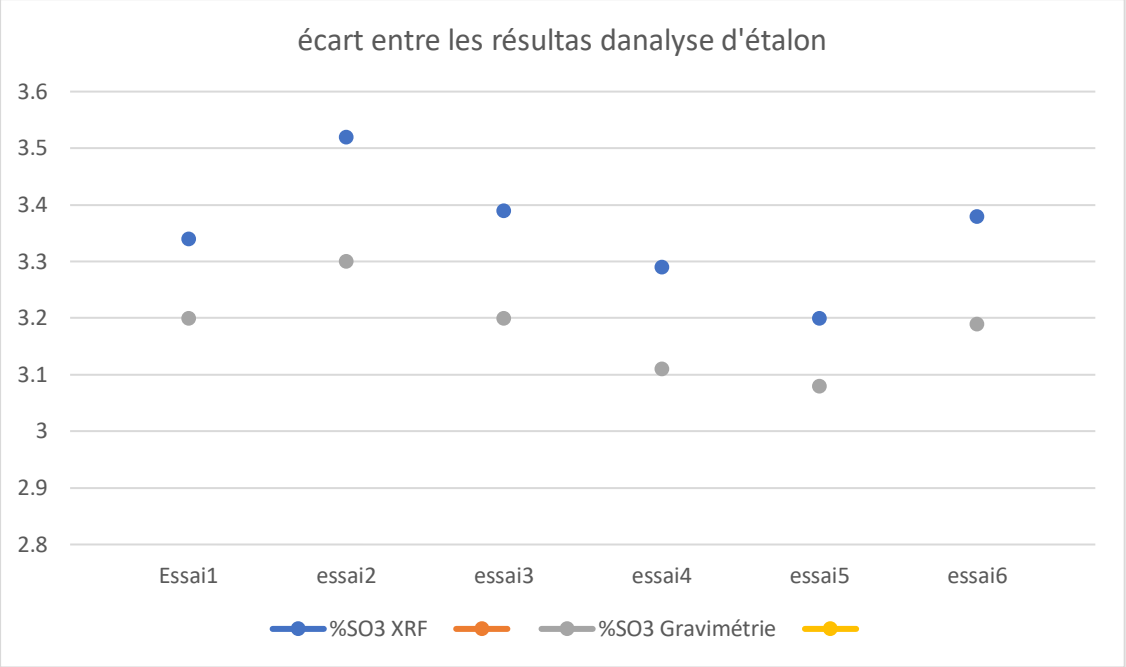


Tableau 12: Courbe présenté l'écart entre les résultats d'analyse de l'étalon

I.13.2 Echantillons :

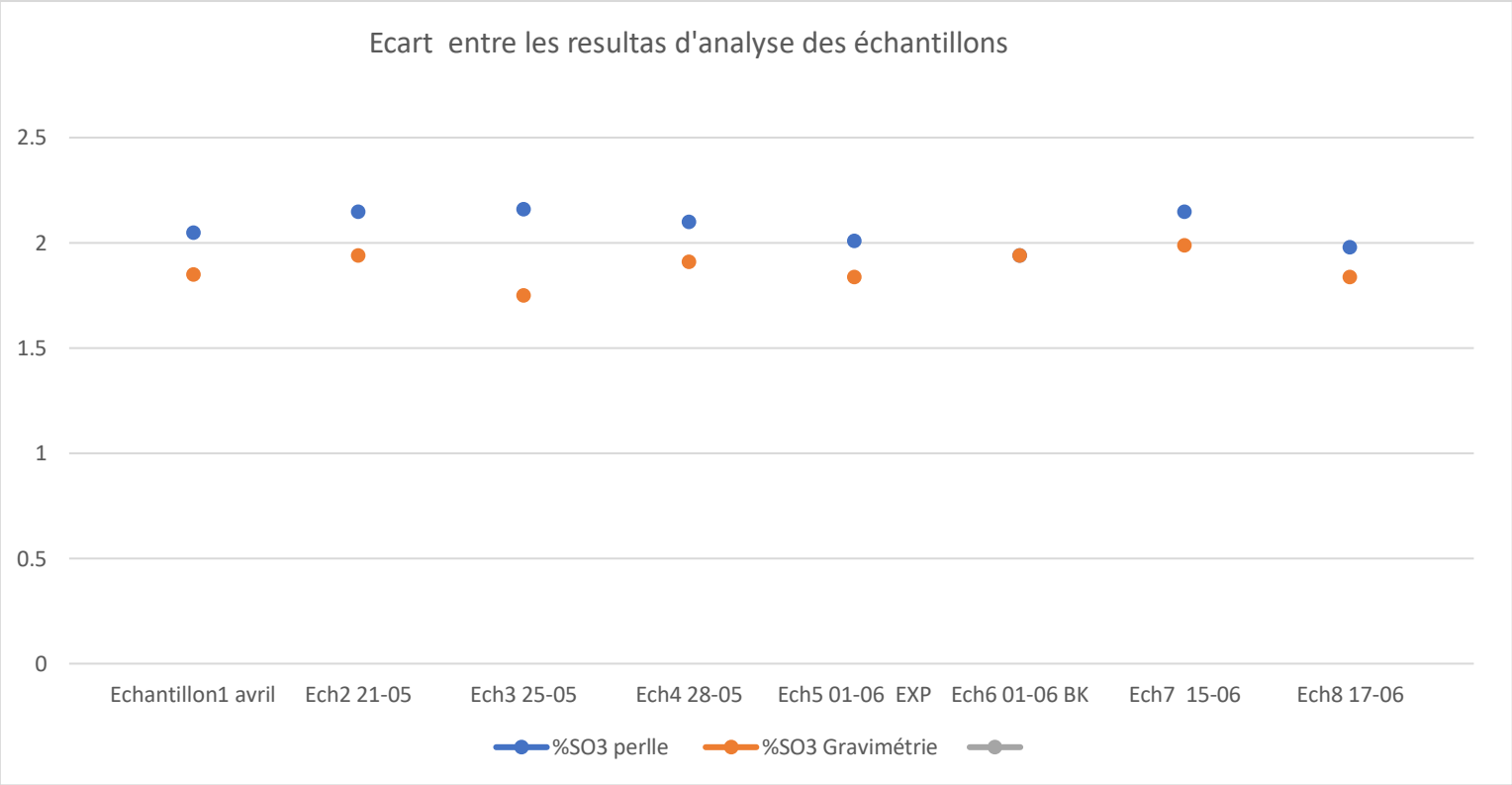


Tableau 13: Courbe présenté l'écart entre les résultats d'analyse des échantillons

Calcul des écarts relatives des Echantillons de ciment :

%SO3 perlle	%SO3 Gravimetrie	Ecart
2,05	1,85	0,2
2,15	1,94	0,21
2,16	1,98	0,18
2,1	1,91	0,19
2,01	1,84	0,17
1,94	1,94	0
2,15	1,99	0,16
1,98	1,84	0,14

Tableau 14: Ecart de chaque essai d'échantillon

Ecart de la moyenne des résultats des échantillons :

X(perles)-X(Gravimétrie)= ! %

2,0675-1.91125 =0,15625%

- ✓ Dans les Normes

Interprétation :

On remarque que les pourcentages massiques de sulfates obtenus par la méthode de chimie classique est toujours inferieur par rapport les résultats obtenues par la méthode de XRF, et l'écart est dans les normes 'varié dans l'intervalle **0** à **-0.15%** '

Alors les raisons de ces écarts sont les incertitudes des différentes matériels utilisées dans le mode opératoire de la gravimétrie, la perte des ions sulfures dans le papier filtre lente qu'on le jeter … peut aussi causer de l'humidité des échantillons prélevés ou de l'infection des solutions préparer.

Conclusion :

Ce projet de fin d'études avait comme dessein essentiel d'achever des objectives au groupe LafargeHolcim Tétouan au niveau d'un projet qui traite un défi du service analyses et qualité. Le but étant d'optimiser le temps des analyses et de préciser les résultats.

Au terme de ce travail visant à fiabiliser la méthode de XRF, au sein du Groupe LafargeHolcim, les objectifs tracés dans notre plan de réalisations ont été atteints.

Dans mon travail j'ai pu :

- **Confirmer que les concentrations calculées par la norme sont toujours inferieures aux concentrations calculées par XRF.**
- **Déterminer l'écart entre les deux méthodes pour chaque type de ciment.**
- **Obtenir un écart qui est plus au moins constant entre tous les essais des différents échantillons et c'est ça le but**
- **Vérifier la conformité du ciment CPJ55PM du cote de pourcentage de SO3**
- **Valider la conformité de la méthode d'analyse XRF Pour mesurer les sulfates en l'industrie cimentière .**

Finalement, nous jugeons que notre période de stage a été très bénéfique pour nous sur le plan professionnel et pratique, elle nous a permis de vivre les problèmes réels de l'industrie et nous espérons que notre modeste travail aura un apport pour la société.