

# THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur Docteur**

par

**Gilbert TURPIN**

Ingénieur E. N. S. I. C.

1<sup>re</sup> Thèse :

Contribution à l'Etude de la Répartition des Eléments  
dans les Minerais de Fer de Lorraine

2<sup>e</sup> Thèse :

Propositions données par la Faculté :  
Ecoulement des fluides dans une couche de solide.

Soutenues le 30 Juin 1952 devant la Commission d'Examen :

*Président :* MM. M. LETORT

*Examineurs :* J. AUBRY  
R. GIBERT

1952

# THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

le titre d'Ingénieur Docteur

par

Gilbert TURPIN

Ingénieur E. N. S. I. C.

## ERRATA

Page 18 : lire  $[Ca^{2+}] \times [CO_3^{--}] = S_1 = 10^{-8}$   
 $[Ca^{2+}]^3 \times [PO_4^{--}]^2 = S_2 = 2,2 \times 10^{-25}$

Page 23 : lire b) Action d'une solution de  $C_2O_4Na_2$  sur la vivianite naturelle.

Page 40 : Tableau 10 - 2<sup>e</sup> colonne, lire :  
% CaO associé à  $P_2O_5$ , F, Cl.

Page 49 : lire  $2 Fe S + 9 H_2O^2 + 4 NaOH \rightarrow \dots$

Page 52 : lire  $= x \frac{(n_p - n_q)}{p - q}$

Page 53 : Tableau 13, 4<sup>e</sup> colonne, 1<sup>re</sup> ligne, lire : 18,10 au lieu de 18,25.

1<sup>re</sup> Thèse :

Contribution à l'Etude de la Répartition des Eléments  
dans les Minerais de Fer de Lorraine

2<sup>e</sup> Thèse :

Propositions données par la Faculté :  
Ecoulement des fluides dans une couche de solide.

Soutenues le 30 Juin 1952 devant la Commission d'Examen :

Président : MM. M. LETORT

Examineurs : J. AUBRY

R. GIBERT

1952

[Paris, Brun]

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION  
Assesseur : M. REMY  
Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT.

*Professeurs honoraires :*

MM. DARMOIS (E.), GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS (G.), RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, BOUIN, LERAY, HUSSON, MAUDUIT, DONZELOT, JOLY, COURTOT, LAPORTE, EICHBORN, CAPELLE.

*Maîtres de Conférences honoraires :*

MM. DELATOUR, RAUX, LIENHART.

*Professeurs :*

MM. CORNUBERT ..... Chimie organique  
LONGCHAMBON ..... Minéralogie  
De MALLEMANN ..... Physique  
CHEVALLIER ..... Physique  
URION ..... Chimie Biologique  
DELSARTE ..... Analyse Supérieure  
REMY ..... Zoologie  
ROUBAULT ..... Géologie  
LETORT ..... Chimie Minérale  
DIEUDONNE ..... Mécanique Rationnelle  
GUERIN ..... Chimie Industrielle  
GAUTHIER ..... Mathématiques appliquées  
DODE ..... Chimie physique et Electrochimie  
VEILLET ..... Biologie animale  
ECHEVIN ..... Botanique  
WAHL ..... Chimie organique et industrielle  
BARRIOL ..... Chimie théorique  
SCHWARTZ ..... Calcul différentiel et intégral  
GOUDET ..... Electrotechnique  
OLMER ..... Physique appliquée  
BIZETTE ..... Physique  
CHAPELLE ..... Physique  
BOLFA ..... Minéralogie

*Maître de Conférences :*

MM. GODEMENT .....	Mathématiques	MM. DAVID .....	Chimie biologique
DUBOIS .....	Chimie	FAIVRE .....	Physique de l'état métallique
GUILLIEN .....	Physique	GIBERT .....	Physico-chimie industrielle
AUBRY .....	Chimie	FRUHLING .....	Radio-Technique
WERNER .....	Botanique	GAYET .....	Physiologie
BESSON .....	Chimie minérale	MILLOT .....	Géochimie

Secrétaire : M. LAPOINTE.

A MES PARENTS

*Témoignage d'affection et de reconnaissance.*

A MA FEMME

*Témoignage de profonde affection.*

A MON FILS

A MON MAITRE M. J. AUBRY,

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy

*Hommage respectueux.*

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS  
DANS LES MINÉRAIS DE FER DE LORRAINE

---

## AVANT-PROPOS

---

Ce travail a été proposé par M. AUBRY, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, et a été exécuté dans son Laboratoire à l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES, dans les meilleures conditions possibles grâce au climat de liberté et de compréhension qui y règne. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance car, s'il sait prodiguer ses conseils avec générosité, il laisse aussi à chacun de nous sa part d'initiative indispensable à la formation de l'Ingénieur et développe l'esprit critique que suscite toute recherche.

Je prie M. le Professeur LETORT, Directeur de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES, de croire à notre gratitude pour avoir accepté la présidence de notre Jury d'examen et pour avoir porté un intérêt constant à mon travail pendant mon passage à l'Ecole.

Je tiens à remercier vivement la Direction de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie qui, faisant preuve d'une grande générosité, m'a toujours considéré comme un Ingénieur de ses cadres et a manifesté à mon égard une large confiance en laissant toute liberté d'action dans l'exécution d'un travail qui l'intéresse directement.

Nos remerciements vont aussi aux Ingénieurs du Service Minerais de l'IRSID, tout particulièrement à M. COCHE pour ses conseils prodigués avec bienveillance, les facilités de travail mises à notre disposition et pour son expérience de l'Industrie avec laquelle il nous a mis en rapport. Notre gratitude va à M<sup>lle</sup> DEUDON qui a collaboré à ce travail pour la partie minéralogique.

Au début de nos travaux nous avons eu de fréquents entretiens avec M. P. E. HENRY dont nous avons toujours apprécié l'érudition et l'expérience de la Sidérurgie. Nous le remercions vivement pour ses conseils éclairés qui ont facilité nos premières recherches.

Je renouvelle ici l'expression de ma gratitude à M. GUINARD, Directeur des Mines de la Société des Aciéries de Longwy, qui a pris connaissance de nos recherches avec intérêt et a accepté avec beaucoup de sollicitude, la discussion de nos résultats.

Que M. le Professeur BARRIOL trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour avoir mis à notre entière disposition les appareils de son Laboratoire.

Nous remercions M. GIBERT, Maître de Conférences, d'avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Enfin, je quitterai cette Ecole avec regret, emportant le meilleur souvenir de mes Camarades de laboratoire et d'étude, en particulier de G. LAPLACE dont l'ardeur, la vivacité d'esprit et le sens critique ont su donner une heureuse émulation à nos recherches communes.

## TABLE DES MATIERES

---

	Pages.
I. — INTRODUCTION .....	3
II. — CHAPITRE I: Dosage du Quartz libre .....	8
III. — CHAPITRE II: Etude de la Répartition de l'ion Phosphorique et Détermination de la teneur en Halogènes .....	17
1) Etude de la répartition du Phosphore par attaques sélectives du minerai .....	17
2) Etude des Halogènes du minerai (Fluor, Chlore, Iode) .....	23
3) Résultats et Conclusions .....	39
IV. — CHAPITRE III: Etude de la Répartition de l'ion carbonique .....	41
1) Dosage de la Sidérose par attaque sélective du minerai aux sels de sodium de l'acide éthylènediamine-tétracétique .....	42
2) Dosage du CO <sup>2</sup> lié à (CaO + MgO) par attaque sélective au sulfure de sodium Na <sup>2</sup> S ..	48
3) Utilisation simultanée des deux méthodes. Conclusions .....	52
V. — CHAPITRE IV: Etude de la Répartition du soufre. Dosage de la Pyrite .....	55
VI. — CONCLUSION - Tableau Récapitulatif .....	63
Bibliographie .....	65

---

## INTRODUCTION

---

### ANALYSE et CONSTITUANTS REELS des MINERAIS

Dans la pratique courante des laboratoires d'analyses métallurgiques, on caractérise en général le minerai par le dosage de ses constituants principaux :

Fer total, SiO<sup>2</sup>, CaO, humidité,

dont la connaissance est indispensable pour le calcul rapide du lit de fusion.

Sinon, on emploie une analyse plus complète, à savoir :

Fer total, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, FeO, SiO<sup>2</sup>, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, CaO, MgO, Mn, P, S, CO<sup>2</sup>, perte au feu et humidité.

Il est bien évident que ces résultats ne constituent encore qu'une analyse brute dans laquelle ne figurent pas les constituants réels du minerai. En fait ceux-ci sont des minéraux constitués par la combinaison entre eux des composés mis en évidence dans l'analyse élémentaire du minerai. Et il faut alors distinguer :

{

 les oxydes et hydroxydes,  
 les silicates,  
 les carbonates,  
 les phosphates,  
 les sulfures, ...

dont une partie, contenant le fer, forme le *minerai pur* et dont le reste constitue l'ensemble des minéraux stériles ou *gangue*. L'ensemble des teneurs en chacun de ces minéraux ou associations d'éléments représente alors la *composition minéralogique* du minerai.

### INTERET de la COMPOSITION MINERALOGIQUE

Elle présente un intérêt scientifique certain puisqu'elle permet d'étendre les connaissances générales sur la constitution réelle du minerai et sa genèse. Mais l'identification de ces minéraux et plus encore leur détermination quantitative paraît utile et importante du point de vue pratique car elle est susceptible de rendre de grands services à l'industrie sidérurgique, dans le traitement des minerais.

#### a) Aptitude à l'enrichissement :

Il est nécessaire de connaître la nature et la teneur des minéraux stériles qu'on peut espérer éliminer par des *procédés physiques* (lavage, séparation par liqueurs denses, lévigation, flottation, séparation magnétique directe ou après grillage magnétisant, etc.). Leur détermination doit alors permettre de juger de l'aptitude plus ou moins grande d'un minerai à l'enrichissement, pour l'obtention du concentré le plus riche.

Par exemple, la teneur en quartz est indispensable dans le cas d'un enrichissement par flottation, destiné à éliminer le maximum de silice.

#### b) Élimination d'un élément gênant :

Si l'on envisage d'ôter un élément perturbant le traitement ultérieur du minerai, on ne peut se passer de la connaissance des formes minérales de cet élément dans le minerai et de leurs proportions.

C'est le cas de l'élimination du phosphore, du soufre, etc., par des procédés chimiques; on devra par exemple juger de l'aptitude au lavage, des composés du phosphore dans un minerai.

#### c) Valeur métallurgique du minerai :

Les minéraux renfermant du fer, c'est-à-dire le minerai pur, ont un comportement très différent au haut-fourneau. Leur détermination doit alors permettre d'expliquer et de prévoir certaines qualités essentielles des minerais d'origines diverses, telles que la *réductibilité* (facilité de réduction), *l'éclatement*, *la consommation de coke*, etc.

Ainsi, on conçoit aisément que les oxydes de fer (hématite, limonite, goëthite, etc.) soient plus faciles à réduire que les silicates de fer (ou chlorites), dont le comportement sera différent également de celui du carbonate de fer (sidérose).

L'analyse élémentaire, s'avère donc très insuffisante et devrait être nécessairement accompagnée de la constitution minéralogique, chaque fois qu'un nouveau minerai doit être exploité.

\*\*

### DETERMINATION QUALITATIVE des CONSTITUANTS

De nombreux travaux ont déjà été effectués dans ce sens et ont permis de reconnaître un certain nombre de minéraux contenus dans le minerai.

C'est d'abord l'étude *microscopique* en lame mince (lumière naturelle ou lumière polarisée) qui donne les premiers renseignements importants, avec les travaux de CAYEUX (1), complétés par ceux de BOILEAU (2). Leurs résultats essentiels ont été résumés plus tard par ANGOT et BICHELONNE (3).

Des recherches plus récentes ont apporté de nouvelles précisions : étude microscopique en surface polie, analyse thermique, diffraction de Rayons X et il convient de citer les publications de M<sup>lle</sup> CAILLERE et MM. KRAUT et ORCEL (4) (5) (6) (7) (8) et de MM. BENARD, MICHEL et CHAUDRON (9).

Cependant, il reste encore certains éléments dont les minéraux n'ont pas été identifiés nettement ; ce sont en particulier : la magnésie, le phosphore, le manganèse.

### DETERMINATION QUANTITATIVE des METAUX :

M. GUINARD a publié (10) une méthode permettant, à partir de l'analyse chimique élémentaire, de déduire la composition minéralogique d'un minerai de fer.

Cet auteur combine les éléments pour reconstituer les minéraux dont certains ont été reconnus qualitativement et effectue une suite de calculs en « cascade » : cette méthode se présente alors comme la résolution d'un système d'équations linéaires. Il ne peut le résoudre que grâce à certaines hypothèses sur la composition chimique des minéraux car il y a toujours moins d'équations que d'inconnues.

La méthode employée est la suivante :

#### — Premier stade d'interprétation de l'analyse :

On répartit le fer entre Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, FeO et FeS<sup>2</sup>. Puis on décompose la perte au feu en CO<sup>2</sup> et H<sup>2</sup>O combinée, après l'avoir corrigée pour tenir compte des gains au feu résultant de l'oxydation de FeO et FeS<sup>2</sup>. On obtient ainsi un tableau de *constituants chimiques* dont la somme est voisine de 100. Cette première opération fait partie du travail normal de laboratoire.

#### — Deuxième stade d'interprétation :

On passe des *constituants chimiques* aux *constituants minéralogiques*. On admet alors que :

- Tout CaO sous forme de Calcite CO<sup>3</sup>Ca.
- Tout MgO est sous forme de CO<sup>3</sup>Mg s'il reste assez de CO<sup>2</sup>. Sinon, le résidu de MgO est dans l'argile. Cette hypothèse est une approximation, car une partie de la magnésie est à peu près sûrement contenue dans la chlorite (silicate complexe de fer, alumine, magnésie et chaux).
- Le reste de CO<sup>2</sup>, s'il existe, est combiné à une partie de FeO dans la sidérose CO<sup>3</sup>Fe.
- Le reste de FeO est sous forme de chlorite. On lui attribue la composition de la bavalité : 9 SiO<sup>2</sup>, 5 Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 16 FeO, 14 H<sup>2</sup>O, tout en faisant la réserve indiquée plus haut au sujet de MgO.
- Le reste de Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> est uni à de la silice et à de l'eau dans une argile à laquelle on attribue la formule du kaolin : 2 SiO<sup>2</sup>, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 2 H<sup>2</sup>O. A l'occasion, on lui ajoute le résidu de MgO non neutralisé par CO<sup>2</sup>.
- L'excédent de SiO<sup>2</sup> est sous forme de quartz.
- Le reste de H<sup>2</sup>O est uni à une partie du Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de limonite 2 Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 3 H<sup>2</sup>O.

h) Le reste de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> est sous forme d'hématite anhydre.

i) On admet, conformément à l'usage, que le manganèse est sous forme de Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup>.

j) Quant au phosphore, on le laisse sous forme de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, dans l'impossibilité où nous sommes de l'associer quantitativement à CaO, FeO ou Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> dans des minéraux connus.

### APPLICATION au MINERAI CALCAIRE de TUCQUEGNIEUX (couche grise) :

#### 1. — Analyse chimique :

SiO <sup>2</sup>	5,80 %
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	4,36
CaO	17,70
MgO	1,34
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	36,30
FeO	8,95
FeS <sup>2</sup>	0,07
Mn <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	0,46
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	1,52
CO <sup>2</sup>	16,30
H <sup>2</sup> O combinée	7,10
Total =	99,90

#### 2. — Composition minéralogique :

<p><b>Calcite :</b> 17,70 de CaO sont unis à : <math>17,70 \times 0,787 = 13,93</math> de CO<sup>2</sup> sur 16,30 — Reste : 2,37 dans 31,63 de CO<sup>3</sup>Ca.</p>	<p><b>Argile :</b> 1,36 d'Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sont unis à : <math>1,36 \times 1,31 = 1,78</math> de SiO<sup>2</sup> sur 2,26 — Reste : 0,48 <math>1,36 \times 0,195 = 0,27</math> d'H<sup>2</sup>O sur 5,22 — Reste : 4,95 dans 3,41 de kaolin.</p>
<p><b>CO<sup>3</sup>Mg :</b> 1,34 de MgO sont unis à : <math>1,34 \times 1,092 = 1,46</math> de CO sur 2,37 — Reste : 0,91 dans 2,80 de CO<sup>3</sup>Mg.</p>	<p><b>Quartz :</b> Contient le reste de SiO<sup>2</sup> : 0,48.</p>
<p><b>Sidérose :</b> 0,91 de CO<sup>2</sup> sont unis à : <math>0,91 \times 1,632 = 1,48</math> de FeO sur 8,95 — Reste : 7,47 dans 2,39 de CO<sup>3</sup>Fe.</p>	<p><b>Limonite :</b> 4,95 d'H<sup>2</sup>O sont unis à : <math>4,95 \times 5,91 = 29,25</math> de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sur 36,30 — Reste : 7,05 dans 34,20 de limonite.</p>
<p><b>Chlorite :</b> 7,47 de FeO sont unis à : <math>7,47 \times 0,473 = 3,54</math> de SiO<sup>2</sup> sur 5,80 — Reste : 2,26 <math>7,47 \times 0,402 = 3,00</math> d'Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sur 4,36 — Reste : 1,36 <math>7,47 \times 0,152 = 1,13</math> d'H<sup>2</sup>O sur 7,10 — Reste : 5,22 dans 15,89 de bavalite.</p>	<p><b>Hématite :</b> Contient le reste de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> : 7,05.</p>

Limonite .....	34,20 %	} Total du minerai pur .....	59,60 %	
Hématite .....	7,05		Fer total .....	32,45 %
Chlorite .....	15,89		Teneur en fer du minerai pur .....	54,50 %
Sidérose .....	2,39			
Pyrite .....	0,07			
Mn <sup>3</sup> O <sup>4</sup> .....	0,46	} Total de la gangue .....	40,30 %	
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	1,52			
Calcite .....	31,63			
CO <sup>3</sup> Mg .....	2,80			
Argile .....	3,41			
Quartz .....	0,48			
Total .....		=	99,90	

### CRITIQUES de la METHODE de M. GUINARD :

Ses imperfections n'ont pas échappé à l'auteur qui formule lui-même ses critiques.

a) On effectue des calculs algébriques sur des teneurs connues parfois avec une précision insuffisante. Il en résulte une imprécision appréciable pour certains constituants.

b) Certaines hypothèses sont contestables car elles ne correspondent jamais exactement à la réalité. Dans l'enchaînement logique des calculs, une seule hypothèse fautive suffit à modifier la réalité des résultats suivants.

Ainsi, l'hypothèse sur laquelle s'appuie presque tout le calcul, réside dans l'attribution d'une formule arbitraire aux chlorites : ces minéraux, certainement plus complexes (8), ont une composition différente de la formule de la bavalite et variable dans des limites assez larges. Ainsi, on peut admettre pour ce minerai la composition moyenne de la chamosite, à savoir :

SiO<sup>2</sup> : 25,20 % — Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> : 20 — FeO : 37,50 — MgO : 4,40 — H<sup>2</sup>O : 12,90.

De même, en répartissant le fer ferrique entre deux minéraux seulement, l'auteur reconnaît qu'il s'éloigne évidemment de la réalité, puisque l'examen microscopique en décèle quatre ou cinq : l'hématite rouge Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, la limonite 2 Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 3 H<sup>2</sup>O et sa variété colloïdale la stilpnosidérite, la goéthite Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, H<sup>2</sup>O, les silicates à fer ferrique (montmorillonites), etc.

La méthode devient inapplicable à certains minerais dont la teneur en CO<sup>2</sup> est insuffisante pour saturer la totalité de la chaux (Ex. : Moulaine Calcaire L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub> et Mont-Saint-Martin Siliceux) : de ce fait, M. GUINARD ne peut rattacher l'excédent de chaux et la totalité de MgO à aucun composé défini, dans les calculs suivants.

Cette méthode théorique donne des renseignements approchés mais utiles dans la pratique et constitue une bonne base de départ, susceptible d'être précisée par d'autres recherches. GUINARD ne pouvait être plus précis puisque, du point de vue quantitatif, son seul fondement expérimental est l'analyse chimique élémentaire.

\*\*

### BUT DE NOS RECHERCHES

En nous appuyant sur les résultats qualitatifs déjà acquis, nous avons tenté, dans cette étude, d'aborder la restitution minéralogique du minerai de fer lorrain par l'expérience, c'est-à-dire d'atteindre directement la teneur en chaque espèce minérale par des attaques sélectives du minerai, en dehors de toute hypothèse. Mais nos résultats n'ont été que partiels étant donné la complexité et le nombre des espèces minéralogiques des minerais.

L'attaque sélective idéale est celle qui isole, dans chaque cas, le minerai à doser, après élimination de tous les autres.

Nous comparerons alors nos résultats avec ceux de M. GUINARD, afin de voir si certaines hypothèses de cet auteur se vérifient.

Dans cette contribution à l'étude minéralogique du minerai lorrain, nous avons fait appel à des méthodes chimiques classiques.

1° — Avec des minéraux très résistants aux agents chimiques : on parvient à l'isolement parfait de l'espèce minérale : c'est le cas du quartz et de la pyrite.

2° — Mais jusqu'alors, cette séparation idéale apparaît impossible pour tous les minéraux et nos méthodes ne nous ont pas permis d'isoler les silicates du minerai de fer. L'intérêt se porte alors sur la répartition de certains anhydrides importants entre le fer et la gangue (CaO + MgO). L'attaque sélective permet simplement de séparer les deux associations de l'anion étudié pour déterminer, d'une part la teneur de cet élément lié au fer, d'autre part celle liée à la gangue. Ceci nous a conduits à l'étude de la répartition quantitative de l'anhydride phosphorique et de l'anhydride carbonique.

Ces recherches ont été effectuées sur quatre échantillons types de minerais de fer représentant au mieux les divers horizons du Bassin Lorrain : elles entrent dans le cadre d'un ensemble de travaux entrepris sur la reconstitution minéralogique des minerais, par l'INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE (IRSID).

\*\*

### Analysé et Composition Minéralogique des 4 échantillons-types de Minerais (IRSID — Stock, Juillet 1948)

	MOULAINNE couche L <sub>1</sub> - L <sub>2</sub>	TUCQUEGNEUX couche grise	MONT-SAINT- MARTIN couche L <sub>K</sub>	MOULAINNE couche L <sub>K</sub>
SiO <sup>2</sup> .....	10,20 %	5,80	23,40	15,80
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	3,68	4,36	5,31	4,90
CaO .....	25,30	17,70	2,40	4,15
MgO .....	0,69	1,34	0,90	3,04
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	32,15	36,30	52,05	41,00
FeO .....	0,75	8,95	2,70	12,90
FeS <sup>2</sup> .....	0,07	0,07	0,05	0,60
Mn <sup>3</sup> O <sup>4</sup> .....	0,30	0,46	0,46	0,51
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	1,30	1,52	1,41	1,49
CO <sup>2</sup> .....	19,00	16,30	1,55	8,00
H <sup>2</sup> O combinée .....	6,50	7,10	9,65	7,40
<b>Total .....</b>	<b>99,94</b>	<b>99,90</b>	<b>99,88</b>	<b>99,79</b>
<b>Déduit de l'analyse chimique :</b>				
Limonite .....	37,58 %	34,20	56,31	31,85
Hématite .....	—	7,05	3,89	13,76
Chlorite .....	1,59	15,89	5,74	22,53
Sidérose .....	—	2,39	—	3,74
Pyrite .....	0,07	0,07	0,05	0,60
Mn <sup>3</sup> O <sup>4</sup> .....	0,30	0,46	0,45	0,51
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	1,30	1,52	1,41	1,49
Calcite .....	43,20	31,63	3,52	7,41
CO <sup>3</sup> Mg .....	—	2,80	—	6,36
Argile .....	10,48	3,41	11,93	1,60
Quartz .....	5,42	0,48	16,57	9,94
<b>Total .....</b>	<b>99,94</b>	<b>99,90</b>	<b>99,87</b>	<b>99,79</b>
<b>Total des Minerais purs .....</b>	<b>39,24</b>	<b>59,60</b>	<b>65,99</b>	<b>72,48</b>
<b>Fer total .....</b>	<b>23,15</b>	<b>32,45</b>	<b>38,55</b>	<b>39,10</b>
<b>Teneur en fer du minerai pur .....</b>	<b>58,90</b>	<b>54,50</b>	<b>58,40</b>	<b>54,0</b>

## CHAPITRE PREMIER

# DOSAGE DU QUARTZ LIBRE

Les constituants siliceux contenus dans les minerais de fer lorrains comportent essentiellement du quartz libre et des minéraux où la silice est combinée, tels que les *argiles* et les *chlorites* ou silicates complexes de fer, alumine, magnésie et chaux ; tous ces minéraux ont été reconnus par de nombreux auteurs (8) et les chlorites seules constituent un élément important du « minerai pur ».

Les minerais de fer ne semblent pas devoir contenir de la silice libre amorphe, en raison de leur origine et sa présence n'a jamais été signalée.

L'hétérogénéité du minerai de fer empêche la détermination numérique directe du quartz ; en effet, ce minéral tantôt constitue le noyau même des oolithes ferrifères, tantôt se trouve disséminé sous forme d'éléments clastiques entre ces oolithes.

La méthode de numération sur lame mince ne permet que l'observation d'un volume très faible et il est impossible, même après plusieurs mesures, de conclure sur la teneur en quartz d'un échantillon moyen.

L'étude aux rayons X (Debye-Scherer), effectuée par M. WYART sur les échantillons de minerai de fer que nous avons étudiés n'a pu que confirmer qualitativement la présence de quartz et n'a pas permis un dosage quantitatif.

Il faut donc utiliser une méthode chimique de dosage.

Or, dans une note parue au Bulletin de la Société Chimique intitulée : « Peut-on doser le quartz libre dans une roche ? » (11) Henri SAUZEAT indique les diverses méthodes chimiques et physiques de détermination du quartz libre, et, dans ses critiques, démontre que les méthodes chimiques s'avèrent peu satisfaisantes, en particulier, la méthode classique de Trostell et Wynne : cette méthode consiste en une attaque théorique-ment spécifique des silicates au bisulfate  $\text{SO}^4\text{HK}$  fondu, suivie d'une dissolution également sélective de la silice ainsi libérée, par une solution de soude. Mais le traitement acide initial au bisulfate, selon SAUZEAT, attaque partiellement le quartz et au contraire, laisse certains silicates inattaqués. Et le traitement alcalin qui suit peut entraîner la dissolution partielle du quartz. Ceci a été vérifié sur du cristal de roche pur, d'une part, et sur du Feldspath pur (orthose) d'autre part ; les variations du pourcentage dissous avec les conditions de granulométrie rendent discutables l'exactitude et la généralité de cette méthode. Nous avons donc cherché une méthode d'attaque évitant ces inconvénients.

\*\*

### Principe de la nouvelle méthode :

Dans une suite d'essais opérés sur les échantillons-types des minerais de fer, nous nous sommes appuyés sur une technique d'analyse de sols [E. TRUOG, « Proceedings of The Soil Science of America » (12)] : cette méthode utilise des attaques successives par  $\text{Na}^2\text{S}$ , suivie de la dissolution des sulfures formés dans l'acide oxalique. TRUOG opère ainsi en alternant  $\text{ph} = 12$  et  $\text{ph} = 3,5$ . Applicable sous sa forme originale à des sols même riches en fer comme les sols latéritiques, la méthode s'est montrée inapplicable sans modifications pour des minerais plus compacts et plus riches en fer.

Nous avons donc étudié sur ces minerais, l'action de solutions de sulfure de sodium  $\text{Na}^2\text{S}$ ,  $9\text{H}^2\text{O}$  à 20 % ( $\text{ph}$  voisin de 12) à la température d'ébullition. Cette alcalinité est suffisante pour peptiser la silice combinée des argiles et des chlorites, mais reste trop faible pour dissoudre le quartz libre, en grains relativement grossiers, existant dans les minerais.

Par ailleurs, son pouvoir sulfurant, dans ces conditions, permet d'attaquer la presque totalité du fer, sous forme de sulfure colloïdal qui passe en solution avec la silice peptisée.

Le traitement sulfurant est répété jusqu'à l'élimination totale de la silice combinée, on traite le résidu du traitement alcalin par un mélange d'acide oxydant ( $\text{HCl} + \text{NO}^3\text{H}$ ) à chaud, éventuellement par un mélange acide réducteur, et il ne reste plus que le quartz inattaqué par les mélanges acides, tout le fer étant passé en solution puisque cet élément n'existe plus qu'à l'état de sulfures et d'oxydes totalement attaquables dans le cas des minerais étudiés.

\*\*

### Essai de dissolution du quartz dans $\text{Na}^2\text{S}$ :

Il convient de vérifier que le quartz libre en fines poussières n'est pas soluble dans les solutions de sulfure de Sodium, dans les mêmes conditions opératoires.

A cet effet, les essais de contrôle ont été effectués sur du sable de Fontainebleau préalablement tamisé pour ne retenir que la portion passant au tamis 120 (maille Tyler). On le traite d'abord au mélange Chloronitrique à chaud ( $\text{HCl} \frac{1}{1} + \text{NO}^3\text{H} \frac{1}{1}$ ) pour éliminer les impuretés (carbonates et oxydes de fer). Après un lavage à l'eau, ce sable est séché et on effectue deux prises d'essai de 1 g (pesée exacte) ; chaque prise est traitée par 200 cc de la solution de  $\text{Na}^2\text{S}$ ,  $9\text{H}^2\text{O}$  à 20 %, sur bain de sable jusqu'à ébullition. Le résidu de cette attaque est recueilli sur creuset d'alundun taré, puis lavé longuement à l'eau chaude. Enfin, on traite à  $\text{HCl}$  chaud l'ensemble (creuset et quartz) et on termine par un lavage à l'eau chaude, puis à l'alcool. Après séchage à l'étuve, on pèse le creuset et son contenu.

Pour les deux prises d'essai de 1 g, on trouve respectivement après ce traitement :

0.9985 g et 0.9975 g, soit, en moyenne : 0.9980 g. On peut donc considérer comme négligeable, dans les conditions ci-dessus, la dissolution de la poussière de quartz libre contenue dans les minerais Lorrains broyés.

Cependant, on ne peut espérer par cette méthode déceler moins de 2 mg de quartz, limite de la sensibilité. On risque de commettre une erreur absolue maxima de 0,2 % avec une prise d'essai de 1 g.

### Volume de solution de $\text{Na}^2\text{S}$ nécessaire :

Pour nous assurer de la mise en solution de toute la silice combinée, nous avons dosé la silice extraite dans des portions successives de 100 cc de  $\text{Na}^2\text{S}$  à 20 % ayant servi au traitement alcalin-sulfurant du minerai :

Afin d'insolubiliser la silice dissoute, dans chaque portion, on traite le filtrat alcalin, qui contient aussi du sulfure de fer colloïdal, par de l'acide perchlorique  $\text{ClO}^4\text{H}$  à 60 %, sur bain de sable, jusqu'à fumées blanches abondantes et prise en masse du résidu. On reprend celle-ci par l'eau chaude et quelques  $\text{cm}^3$  d'acide perchlorique 60 % ; on évapore à nouveau jusqu'aux premières fumées blanches. Après reprise à l'eau chaude, on filtre la silice sur papier, et on lave à l'eau chaude. Filtre et silice sont alors séchés et calcinés, et on pèse  $\text{SiO}^2$ .

Ces déterminations successives nous ont alors montré que :

1° 300 cc de solution de  $\text{Na}^2\text{S}$  à 20 % suffisent pour peptiser toute la silice combinée dans 1 g de minerai contenant au maximum 25 % de  $\text{SiO}^2$  totale ;

2° La somme de tous les poids de silice extraite par chaque attaque alcaline sulfurante est égale à la différence du poids de  $\text{SiO}^2$  totale et du poids de quartz dosé par notre méthode dans chaque échantillon de minerai.

### Attaque acide finale :

Nous avons proposé une attaque oxydante du résidu du traitement à  $\text{Na}^2\text{S}$  par le mélange chloronitrique : elle est nécessaire, en particulier, pour dissoudre la pyrite  $\text{Fe S}^2$  des minerais de fer, insoluble en milieu chlorhydrique.

Mais nous avons remarqué que la totalité des oxydes d'un minerai n'est visiblement pas attaquée par  $\text{Na}^2\text{S}$  ;

certaines variétés d'oxydes, telles que la magnétite, particulièrement résistantes aux agents chimiques, échappent partiellement au traitement alcalin-sulfurant et l'attaque oxydante à  $(\text{NO}^3\text{H} + \text{HCl})$  ne parvient pas non plus à dissoudre ces oxydes dont les grains souillent le résidu final de quartz : leur dissolution complète peut être assurée par une attaque acide réductrice tendant à faire passer tout le fer à l'état ferreux. On peut employer une solution chlorhydrique de  $\text{SnCl}^2$  ou  $\text{TiCl}^3$ .

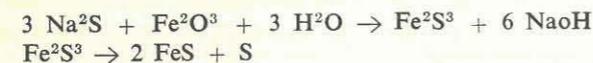
#### Appareil de filtration :

Nous avons adopté le creuset filtrant en alundun (NORTON R.A. 360 moyen) après des essais infructueux au creuset de verre fritté. Ces creusets présentent l'inconvénient d'être attaqué notablement par la solution alcaline et de se colmater rapidement ; par contre, les creusets en alumine frittée n'ont pas ces inconvénients et la possibilité d'une calcination du résidu de quartz dans ces creusets réfractaires leur confère aussi un gros avantage.

Avant leur emploi, ils doivent subir « à blanc » plusieurs fois un traitement alterné à  $\text{Na}^2\text{S}$  et  $\text{HCl}$   $\frac{1}{1}$ , jusqu'à tare fixe.

#### Élimination du S libre :

Le soufre libre apparaît inévitablement au cours de ce dosage, par suite de l'oxydation des sulfures en polysulfures, en particulier par les oxydes de fer eux-mêmes suivant la réaction :



Et il vient souiller le résidu final qui est alors légèrement grisâtre.

A la température de l'expérience, ce soufre se trouve sous sa forme insoluble et les essais de lavage au sulfure de carbone additionné d'alcool, d'extraction au Soxhlet avec  $\text{CS}^2$  n'ont abouti à aucun résultat satisfaisant. Finalement, le sulfure de sodium lui-même est un excellent solvant de ce soufre perturbateur.

Cependant, il reste toujours une faible quantité de soufre à côté du quartz. Pour l'éliminer, nous préconisons, en fin du mode opératoire, une calcination légère du résidu dans le creuset en alundun lui-même ; elle présente l'avantage d'incinérer, à côté du S libre, les matières organiques du minerai inattaquées au cours du dosage. Mais elle ne devra être effectuée que durant quelques minutes, à une température maxima de  $550^\circ$  pour éviter le phénomène d'« étonnement » du quartz ( $573^\circ$ ) qui risque d'occasionner des projections en dehors du creuset (13).

Après cette calcination rapide, la teinte grisâtre du résidu de quartz disparaît et il reste un sable blanc.

\*\*

#### Mode opératoire :

Le dosage a été effectué sur deux prises d'essai de 1 g de minerai, passant au tamis de 120 (maille Tyler).

1° — Dans un premier traitement à froid par une solution tampon (\*) ( $\text{CH}^3 \cdot \text{COOH} - \text{CH}^3 \cdot \text{COO Na}$ ) de  $\text{pH} = 2,5$  (60 gr acide acétique et 0,750 gr  $\text{CH}^3 - \text{COONa}$ ,  $3\text{H}^2\text{O}$  pour 1 l. de solution) on élimine les carbonates de chaux, de magnésie et une partie de la sidérose, ce qui permet de disperser les minerais à gangue calcaire et de diminuer le volume attaqué. On récupère la partie inattaquée sur un creuset d'alundun taré. Le résidu est lavé à l'eau. On le transfère dans un bécher par un jet de pissette.

2° — On attaque ce résidu par une première portion de 200 cc de la solution de  $\text{Na}^2\text{S} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$  à 20 %. On porte à ébullition sur bain de sable et on la maintient quelques minutes. On filtre sur le même creuset d'alundun et on constate un filtrat intensément coloré en noir verdâtre correspondant à l'élimination de sulfure de fer colloïdal. On transfère à nouveau le contenu du creuset dans le bécher d'attaque et l'on traite par une portion de 100 cc de solution de  $\text{Na}^2\text{S}$  ; cette opération est répétée deux fois. On lave à l'eau et, après la dernière attaque, un lavage à l'eau bouillante élimine la totalité de  $\text{Na}^2\text{S}$  qui peut rester sur le creuset.

3° — Le contenu de ce dernier est transféré dans le bécher d'attaque et traité à ébullition par 200 cc de  $\text{HCl}$  ( $d = 1,09$ ) et 200 cc de  $\text{NO}^3\text{H}$  ( $d = 1,20$ ) jusqu'à dissolution des parties solides colorées (oxydes et sulfures). On filtre sur le même creuset. On lave, puis le creuset est mis avec son contenu dans un petit bécher comportant le même mélange chloronitrique : ce traitement a pour but d'attaquer les oxydes et les sulfures qui pourraient imprégner le creuset poreux.

(\*) Ce traitement n'est pas indispensable, voir le mode opératoire rapide.

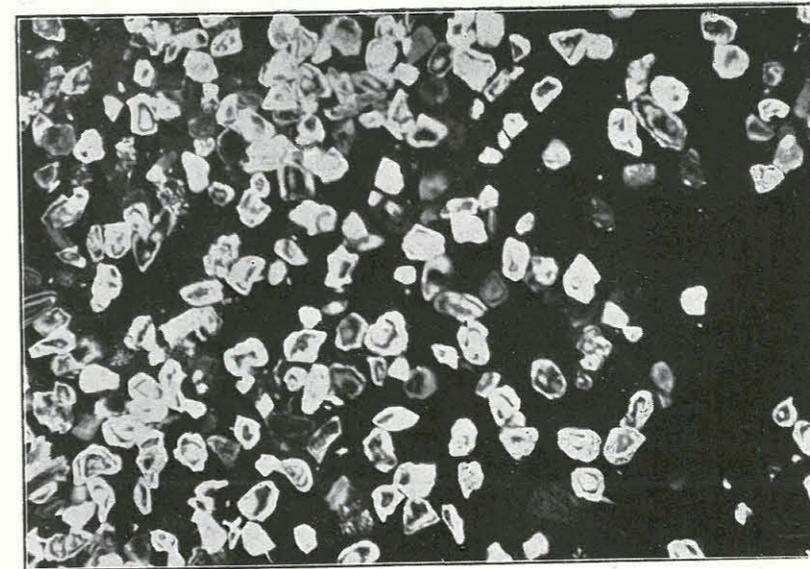


Fig. 1. — Mont-Saint-Martin L.  
Lumière transmise polarisée —  $G = 45,5(x)$ .  
Les grains de quartz apparaissent nettement.

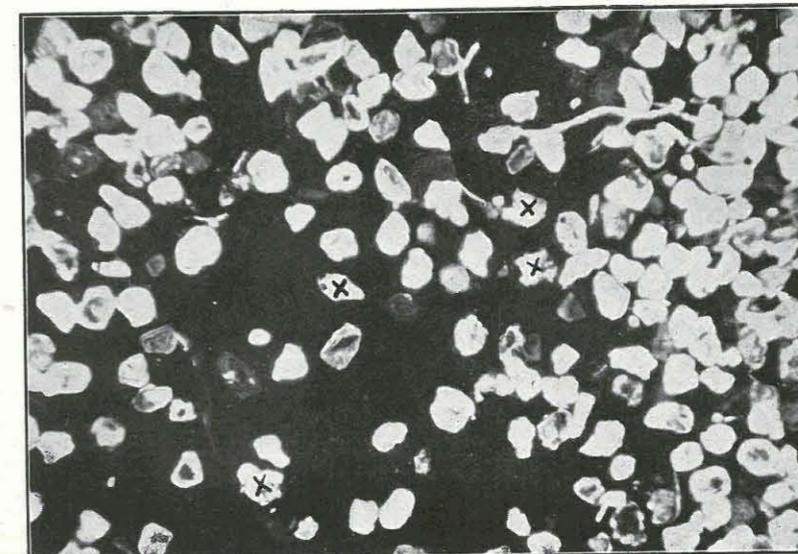


Fig. 2. — Moulaine Calcaire L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>.  
Lumière transmise polarisée —  $G = 45,5x$ .  
La Lumière polarisée met en évidence les grains de quartz.  
Les grains du corps artificiel ne sont pas très différents (x).

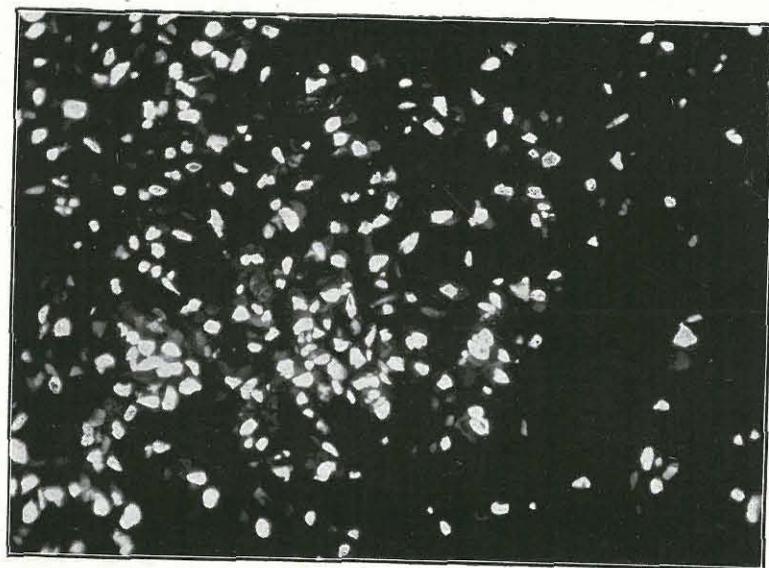


Fig. 3. — Moulaine Siliceux L.  
Lumière transmise polarisée — G = 45,5 x.  
Cette photographie ne montre pas les grains du corps artificiel.

On porte à nouveau le filtre sur une essoreuse. On lave à l'eau chaude, puis on fait passer une petite quantité de la solution de Na<sup>2</sup>S bouillante qui dissout le soufre libre pouvant exister. Ceci est également un contrôle de l'élimination totale du fer, car la présence d'oxydes est alors signalée par un noircissement du grain. Si l'opération a bien été menée, le résidu doit rester incolore.

On lave ensuite à l'eau chaude, puis à l'acide chlorhydrique  $\text{HCl} \frac{1}{1}$ . On refait plusieurs fois le traitement alterné (Na<sup>2</sup>S— $\text{HCl} \frac{1}{1}$ ). On termine par un lavage acide et par un dernier lavage à l'eau chaude.

Si, après l'attaque oxydante, on observe encore des grains bruns d'oxydes, on traite le résidu et le creuset à ébullition par une solution de SnCl<sup>2</sup> à 5 % dans  $\text{HCl} \frac{1}{1}$ , et on lave une dernière fois à l'eau chaude, puis à l'alcool. On porte à l'étuve le creuset d'alundun et son contenu; on les calcine ensuite, quelques minutes, à 550°. On pèse. Le poids de quartz libre correspond à la différence des pesées.

\*\*

#### Contrôle du quartz:

##### a) Contrôle chimique à l'acide fluorhydrique:

On transvase soigneusement, dans un creuset de platine, le contenu du creuset d'alundun, on pèse le creuset de Pt et le résidu de quartz. On traite ce dernier par SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> concentré et HF 40 %; sur bain de sable, en évaporant à sec. On calcine enfin le creuset de platine et on pèse. La différence des pesées doit redonner la teneur en quartz. Il convient de remarquer que l'élimination totale du quartz par l'acide fluorhydrique est très longue et n'est obtenue qu'après plusieurs évaporations successives.

##### b) Examen minéralogique:

Il est indispensable pour vérifier si la silice caractérisée chimiquement par HF est du quartz et non de la silice amorphe.

Le résidu final se présente à l'examen microscopique, sous forme de débris transparents incolores, à cassures conchoïdales, contenant parfois des inclusions liquides.

Les grains de quartz n'ont pas été attaqués par les réactifs utilisés; en effet, nous retrouvons l'aspect décrit par S. CAILLERE et F. KRAUT qui, dans l'étude des minerais de fer d'Hayange (14), ont observé le quartz détritique de ces minerais.

Par ailleurs, nous avons confié à M<sup>lle</sup> DEUDON (Service Minerais de l'IRSID) pour un examen minéralogique plus approfondi, les résidus de quartz de trois échantillons-types de minerai de fer.

Ceux-ci ont été montés en frottis, au baume de Canada, entre lame et lamelle et examinés au microscope en lumière transmise naturelle et en lumière transmise polarisée.

Il résulte de ces examens que les poudres sont bien essentiellement composées par des grains de quartz.

On voit, dans les trois résidus, des grains peu nombreux dont les caractères optiques sont nettement différents de ceux du quartz; ils ne se rattachent à aucune espèce minérale présente dans les minerais Lorrains: il s'agit de soufre libre ou de matières organiques, car ces résidus n'avaient pas été calcinés.

(Voir les figures 1, 2, 3 pour les observations partielles).

\*\*

#### Résultats et Discussion:

La méthode conduit à des résultats reproductibles avec les quatre échantillons-types de minerai de fer. Ces teneurs ont été rapprochées des résultats qu'a obtenus M. GUINARD par la méthode de reconstitution minéralogique déjà mentionnée.

On constate qu'il y a accord pour deux minerais, entre le chiffre expérimental et le chiffre déjà calculé; mais le plus grand écart relatif se manifeste précisément pour les minerais de Tucquegnieux et de Moulaine siliceux, réputés « chloriteux ». Dans le cas de ce dernier, les résultats diffèrent nettement et, notre méthode conduit à une teneur en silice combinée plus importante: il faut alors conclure que, pour ce minerai, l'hypothèse faite sur la formule de la chlorite est en défaut.

TABLEAU I

MINERAIS	% quartz	% quartz calculé GUINARD	% SiO <sub>2</sub> totale	% SiO <sub>2</sub> combinée	
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> .....	5,54 5,55	5,55	5,42	10,20	4,65
Tucquegnieux Calcaire couche grise .....	1,40 1,42				
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>3</sub> .....	15,18 15,35	15,25	16,57	23,40	8,15
Moulaine Siliceux L <sub>3</sub> .....	5,15 5,28	5,22	9,94	15,80	10,58

Remarque :

L'attaque par un acide fort (acide chlorhydrique d = 1,12 par ex.) d'un minerai de fer conduit toujours à une libération de silice amorphe résultant de la destruction plus ou moins totale d'alumino-silicates du minerai : une partie de cette silice passe en solution colloïdale en milieu acide, tandis que la majeure partie est sous forme de silice gélatineuse, difficile à filtrer ; le quartz reste inattaqué. JUNGBLUT (15) préconise alors un traitement à Na<sup>2</sup>S de l'ensemble (quartz + silice amorphe), isolé par filtration ; il devrait conduire dans certaines conditions à la peptisation de cette dernière pour ne laisser intact que le quartz et on devrait donc s'attendre à retrouver, par cette méthode, utilisée couramment à l'ARBED, les mêmes résultats que ci-dessus.

Une série d'essais effectués sur le minerai de Mont-Saint-Martin Siliceux a fourni des teneurs en quartz systématiquement plus fortes, et peu reproductibles :

18,10 %	} contre	15,18 %	
15,85 %			
18,27 %			15,33 %
19,36 %			

En fait, la silice amorphe subit un « vieillissement », phénomène bien connu, durant l'attaque initiale par un acide fort et au cours de la filtration. Sous cette forme, la silice se dissout incomplètement dans une solution de Na<sup>2</sup>S à 20 %, ce qui conduit à une teneur fautive en quartz. On constate visuellement ce fait anormal, alors que nous avons vérifié par ailleurs que la silice fraîchement précipitée, à partir d'un silicate de soude se peptise assez rapidement dans la même solution de Na<sup>2</sup>S. Une filtration du résidu siliceux sur essoreuse n'a pas amélioré sensiblement cette méthode.

Le traitement initial à Na<sup>2</sup>S a, sur le traitement à HCl, l'avantage d'assurer une attaque directe et totale des alumino-silicates de fer, car il dissout instantanément la silice et l'alumine libérées au fur et à mesure que se disloque le réseau cristallin de ces minéraux, sensible au milieu alcalin.

\*\*

Méthode rapide de dosage du quartz.

Dans un but pratique, nous nous sommes efforcés d'améliorer la méthode précédente pour la rendre plus rapide, en y apportant les modifications suivantes :

1. — Suppression de l'attaque initiale au tampon acétique (ph = 2,5).

Elle dure environ six heures et s'avère inutile dans le cas des minerais siliceux.

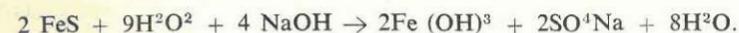
De plus, l'étude exposée plus loin, de la répartition de CO<sub>2</sub> entre FeO et (CaO + MgO) repose essentiellement sur une attaque du minerai par la même solution alcaline-sulfurante de Na<sup>2</sup>S à 20 %, et cette détermination peut être couplée avec le dosage du quartz : c'est surtout cette raison qui nous a amenés à supprimer cette attaque sélective des carbonates.

2. — Emploi de la centrifugation : (\*)

Elle remplace avantageusement la filtration des solutions de Na<sup>2</sup>S sur creuset d'alundun qui est, malgré tout, lente à partir du 2<sup>e</sup> traitement à Na<sup>2</sup>S et se ralentit au moment du lavage à l'eau chaude.

3. — Oxydation du sulfure de fer FeS par H<sup>2</sup>O<sub>2</sub> en milieu alcalin.

On a vu que l'attaque finale du résidu du traitement à Na<sup>2</sup>S par le mélange chloro-nitrique conduisait inévitablement à la libération d'une quantité importante de soufre très gênant qui ralentit en particulier les filtrations. On traite alors le résidu par de l'eau oxygénée en solution alcaline : ce traitement, effectué à froid, transforme ainsi FeS en FeOH<sup>3</sup> et SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> suivant la réaction :



Cette oxydation, presque instantanée, se traduit par la disparition de la teinte noire du résidu et l'apparition de la teinte rouille de l'hydroxyde ferrique.

\*\*

Mode opératoire.

1. — On traite la prise d'essai (1g) de minerai de fer directement par 100 cc de la solution de Na<sup>2</sup>S, 9H<sup>2</sup>O à 20 %, dans un godet de centrifugation, à ébullition. On centrifuge trois minutes et on décante ce premier jus. On traite à nouveau le « culot » dans le même godet par une 2<sup>e</sup> portion de 100 cc de Na<sup>2</sup>S, etc. Cette opération est répétée trois fois au total.

2. — Le « culot » de la dernière attaque à Na<sup>2</sup>S, après décantation, est ensuite traité, dans le même godet, par 50 cc de NaOH 2N et 50 cc d'eau d'oxygénée à 10 % (11 volumes). Après apparition de la teinte caractéristique de l'hydroxyde ferrique, on accélère par un barbotage d'azote la destruction de l'excès d'H<sup>2</sup>O<sub>2</sub>, catalysée par FeOH<sup>3</sup>, on centrifuge cette solution alcaline et on décante. On lave le résidu à l'eau chaude, on centrifuge et on décante.

3. — On reprend le culot solide par un mélange acide oxydant (NO<sup>3</sup>H  $\frac{1}{1}$  + HCl  $\frac{1}{1}$ ), et on filtre finalement sur creuset d'alundun taré ce jus acide.

On lave le résidu de quartz à l'eau chaude puis on fait passer une petite quantité de la solution Na<sup>2</sup>S bouillante sur le creuset d'alundun, pour éliminer le S libre qui souille légèrement le résidu. On lave à nouveau à l'eau chaude, puis à l'acide chlorhydrique HCl  $\frac{1}{1}$ . On refait plusieurs fois le traitement alterné (Na<sup>2</sup>S — HCl). On termine par un lavage acide et un lavage à l'eau chaude.

Si après l'attaque oxydante, on observe encore des grains bruns d'oxydes de fer, on traite le résidu et le creuset à ébullition par une solution de SnCl<sub>2</sub> à 5 % dans HCl  $\frac{1}{1}$ . On lave une dernière fois à l'eau chaude, on porte à l'étuve le creuset d'alundun et son contenu. On les calcine quelques minutes à 550°. On pèse. Le poids de quartz libre correspond à la différence des pesées.

Tableau comparatif des résultats.

MINERAIS	% quartz Première méthode	% quartz Méthode rapide
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> .....	5,55	5,65
Tucquegnieux Calcaire couche grise .....	1,41	1,45
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>3</sub> .....	15,25	15,20
Moulaine Siliceux L <sub>3</sub> .....	5,22	5,16

(\*) Nous avons utilisé une centrifugeuse des Ets JOUAN, du type G, équipée de 4 godets en verre Pyrex de 300 cc chacun, et pouvant tourner à 5000 T/min.

ÉTUDE DE LA RÉPARTITION DE L'ION PHOSPHORIQUE  
ET DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN HALOGÈNES

Introduction.

Les méthodes d'observation minéralogique effectuées sur les minerais de fer de Lorraine ont mis en évidence de l'anhydride phosphorique combiné au calcium dans des phospho-carbonates de chaux que S. CAILLERE et F. KRAUT (5) (16) (17) ont reconnus pour être la *dahlite* :  $2P^2O_5, CO_2, 7 CaO, H_2O$ , constituant des débris osseux, et la *francolite* :  $3 (PO^4)^{2-} Ca^3, Ca \left[ \begin{smallmatrix} F_2 \\ CO_3 \end{smallmatrix} \right], H_2O$ , en cristaux bien caractérisés observés dans le ciment soudant les oolithes.

Mais ces phospho-carbonates de chaux ne contiennent pas la totalité du phosphore, car on a pu observer que les oolithes étaient également phosphoreux et, selon GUINARD (10), la constance relative du rapport des teneurs en phosphore et en fer, surtout dans ces oolithes, fait pressentir une combinaison chimique entre ces deux éléments. CAYEUX (1) n'a pas hésité à affirmer l'existence d'une telle combinaison ; cependant, à notre connaissance, on n'a pu déceler dans les minerais Lorrains aucun des minéraux connus où le phosphore est associé au fer, comme : la *vivianite* :  $(PO^4)^{2-} Fe^3, 8 H_2O$  et la *dufrénite* :  $2 (PO^4) Fe, Fe^2O_3, 3 H_2O$ .

Il est bien évident que toutes les méthodes d'observation directe ne peuvent donner que des résultats qualitatifs. Le but de cette étude est de rechercher par des voies purement chimiques la répartition quantitative du phosphore dans les minerais de fer de Lorraine et, pour simplifier la question, nous avons supposé que l'anion phosphorique était combiné soit au fer, soit au calcium.

Le principe de l'attaque sélective du minerai par des solutions de  $Na^2S$ , fournit une méthode directe d'étude et permet d'associer quantitativement  $P^2O_5$  à Ca et Fe.

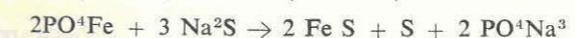
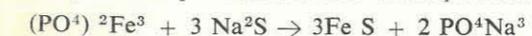
La détermination de la teneur en halogènes (Fluor, chlore, iode) constitue une vérification indirecte de l'étude minéralogique et confirme nos résultats ; elle présente l'intérêt de préciser la nature des phosphates de chaux des minerais de fer Lorrains.

I. — ETUDE DE LA REPARTITION DU PHOSPHORE  
PAR ATTAQUES SELECTIVES DU MINERAI

1<sup>re</sup> Méthode : Etude de l'attaque alcaline-sulfurante au sulfure de sodium  $Na^2S$

Principe :

Faisant suite au dosage du quartz libre dans les minerais de fer Lorrains, nous avons pensé primitivement séparer les deux combinaisons du phosphore en soumettant le minerai à l'action répétée d'une solution à 20 % de sulfure de sodium, à ébullition (pH voisin de 12), sans attaque antérieure au tampon ( $CH^3COOH-CH^3COONa$ ). Dans ce premier schéma d'étude, le phosphate de chaux  $(PO^4)^{2-} Ca^3$  (simple ou complexe) n'est en principe pas attaqué et peut être considéré comme pratiquement insoluble dans  $Na^2S$ , alors que, dans les mêmes conditions, les phosphates ferreux (ou vivianite) et ferrique donnent lieu théoriquement aux réactions suivantes :



où l'anhydride phosphorique lié au fer passe en solution intégralement.

### Résultats et critique de la méthode.

On a donc déterminé le pourcentage de  $P^2O^5$  dans l'ensemble des filtrats provenant du traitement alcalin-sulfurant, ainsi que la teneur en phosphore du résidu insoluble.

Plusieurs essais ont été effectués sur quatre minerais-types et le manque de reproductibilité des résultats nous a conduits à deux essais de vérification importants :

#### a) Traitement de vivianite naturelle $(PO^4)^2Fe^3$ , 8 $H^2O$ par $Na^2S$ :

On disposait de trois échantillons provenant du Pays de Galles, de Madagascar (Ambatiomady) et de Russie (Rivière Moschaka). On a opéré trois traitements successifs avec la solution de sulfure de sodium sur chaque échantillon de phosphate ferreux naturel broyé finement. On a repris à l'acide nitrique  $\frac{1}{1}$  le résidu de ce traitement alcalin et on a constaté qu'il ne se formait aucun précipité de phosphomolybdate. Donc, on peut conclure que le phosphate ferreux naturel s'attaque aisément au traitement sulfurant dans les mêmes conditions expérimentales que le minerai de fer et que, par suite, tout l'anhydride phosphorique du minerai associé au fer devrait passer en solution alcaline-sulfurante. Des essais analogues sur des phosphates ferreux et ferrique artificiels mettent en évidence une attaque quantitative.

#### b) Action de $Na^2S$ sur un mélange intime de carbonate de calcium et de vivianite broyée :

Ce mélange a été fait approximativement dans les proportions d'un minerai de fer étudié, afin de reconstituer un minerai synthétique dont on étudie le comportement vis-à-vis d'un réactif.

Le résidu insoluble dans la solution alcaline sulfurante contient l'anion phosphorique et l'essai précédent nous a montré que le phosphate de fer *seul* est entièrement attaqué par  $Na^2S$  : il y a donc formation partielle de phosphate de chaux par échange ionique entre la calcite et le phosphate de fer. On aboutirait ainsi à un résultat systématiquement trop élevé en phosphate de chaux dans les minerais où la calcite  $CO^3Ca$  est toujours présente et plus spécialement dans les minerais calcaires.

#### Remarque :

Nous avons constaté expérimentalement l'action de  $CO^3Ca$  sur les ions  $PO^4^{---}$  en présence de  $Na^2S$  : il y a transfert d'une partie des ions  $PO^4^{---}$ , primitivement liés au fer, à l'état de  $(PO^4)^2Ca^3$ .

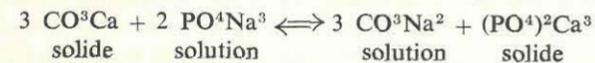
La considération des produits de solubilité permet d'interpréter qualitativement ce résultat. En effet, on trouve que

$$[Ca^{2+}] \times [CO^{3---}] = S_1 = 10^{-8}$$
$$[Ca^{2+}]^3 \times [PO^{4---}] = S_2 = 2,2 \times 10^{-25}$$

dans l'eau pure, la solubilité de l'ion  $Ca^{2+}$  provenant de  $CO^3Ca$  étant égale à  $10^{-4}$  ion-gr/litre et celle de l'ion  $Ca^{2+}$  provenant de  $(PO^4)^2Ca^3$  étant égale à  $10^{-5}$  ion-gr/litre.

Donc, le phosphate est nettement plus insoluble que le carbonate  $CO^3Ca$ , ce qui se vérifie dans le comportement de ces deux corps vis-à-vis de l'acide acétique. Toutefois, on ne peut appliquer cette théorie qu'avec réserve, étant donné que l'on opère, dans notre cas, à  $100^\circ$ , et avec des solutions concentrées de  $Na^2S$ , alors que la théorie ne tient compte que des ions formant le précipité et que les produits de solubilité indiqués ci-dessus correspondent à la température ambiante.

De plus, l'application de ces considérations théoriques reste délicate dans le cas général de l'attaque à  $Na^2S$  d'un minerai de fer : en effet, ce dernier contient à la fois, d'une part  $CO^3Fe$  et les phosphates de fer, attaqués totalement par  $Na^2S$ , d'autre part  $CO^3Ca$  et  $(PO^4)^2Ca^3$ , faiblement solubles à saturation dans ces mêmes solutions. De ce fait, l'attaque par une solution de  $Na^2S$  donne lieu à l'équilibre hétérogène suivant :



#### Conclusion.

Ces essais de vérification sur des minerais purs montrent que la méthode préconisée ne permet pas de déterminer la répartition du phosphore en raison du rôle perturbateur de la calcite.

### 2<sup>e</sup> Méthode : Etude de l'attaque au tampon acide acétique-acétate de soude ( $pH = 4,76$ ), suivie de l'attaque alcaline-sulfurante au sulfure de sodium ( $Na^2S$ ).

#### Principe :

La méthode précédente ayant été mise en défaut par la présence de la calcite, il fallait envisager de la modifier en éliminant au préalable la calcite, par un réactif ne modifiant pas profondément la répartition initiale des phosphates.

Cette élimination devra être effectuée par un tampon légèrement acide susceptible de décomposer le carbonate de calcium sans attaquer les phosphates de fer.

En utilisant un milieu tampon de  $pH$  4,76 (acide acétique-acétate de soude), on peut dissoudre  $CO^3Ca$  ( $pH$  de précipitation = 6) sans toucher aux phosphates ferreux et ferrique, qui ne sont attaquables, même amorphes, qu'à des  $pH \leq 3$ .

Par contre, le phosphate tricalcique amorphe est soluble à des  $pH < 7$  (18) (19) (20). Nous devons donc nous attendre à en trouver une certaine quantité dans le filtrat acétique.

Mais tous ces résultats ne sont valables que sur des produits purs et microcristallisés et il est préférable de les vérifier par l'expérience sur les produits naturels.

D'autre part, la réaction d'échange observée entre la calcite et le phosphate ferreux pouvait laisser supposer d'autres réactions d'échange entre l'hydroxyde ferrique et le phosphate de chaux.

#### Essais de vérification :

##### a) Action du tampon acétique-acétate de Na sur le phosphate ferreux (naturel et artificiel).

Il n'apparaît aucun précipité au nitromolybdate dans le filtrat acétique avec les deux espèces si on opère à froid. Par contre, à chaud, l'attaque est sensible.

Donc, on doit effectuer le traitement acétique tamponné à froid, pour ne pas dissoudre, même partiellement, le phosphate ferreux naturel  $(PO^4)^2Fe^3$ .

##### b) Action du tampon sur un carbonate de chaux $CO^3Ca$ et sur la calcite naturelle.

On constate que 100 cc de tampon suffisent à dissoudre à froid 0,500 g de  $CO^3Ca$  artificiel, mais la réaction n'est pas complète avec 0 g 500 de calcite naturelle ; elle le devient par agitation vigoureuse sous le vide de la trompe à eau.

Dans ces conditions opératoires compatibles avec la conclusion de l'essai (a), on peut être assuré d'éliminer totalement la calcite du minerai de fer avec 200 cc de tampon acétique. On contrôlera cependant, dans le filtrat acétique, l'élimination totale par dosage du calcium dissous, connaissant le pourcentage de  $CO^2$  et de Ca total du minerai.

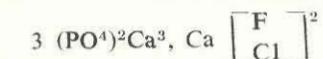
##### c) Action du tampon sur un phosphate tricalcique artificiel neutre :

On n'opère que sur 0,050 g  $(PO^4)^2Ca^3$ , car c'est la quantité maxima de phosphate de chaux que pourrait contenir le minerai de fer en supposant que tout l'anhydride phosphorique soit lié au calcium.

A chaud ou à froid, la solubilité de ce phosphate tricalcique amorphe est égale à 78,5 % en Ca ou encore à 0,017 g en  $P^2O^5$  dans 100 cc du tampon utilisé.

#### Solubilité d'un phosphate naturel dans 200 cc de tampon acétique :

Comme échantillon de phosphate de chaux naturel, on a choisi une apatite de Buckingham (Québec, Canada). L'étude ultérieure des halogènes du minerai (fluor et chlore) est venue confirmer qu'une partie importante des phosphates de chaux du minerai est constituée de chloro- et fluoroapatites calciques :



La solubilité de 0,050 g d'apatite dans 200 cc du même tampon acétique est alors égale à 0,001 g en  $P^2O^5$  ; elle est donc beaucoup plus faible que la solubilité du phosphate de chaux artificiel et n'introduira qu'un terme correctif peu important.

**d) Attaque de  $(\text{PO}^4)^{2-}\text{Ca}^{3+}$  artificiel par le tampon acétique en présence de  $\text{Fe}(\text{OH})^3$ :**

L'attaque dans le minerai devant se produire en présence d'oxydes et d'hydroxyde de fer, il était capital d'étudier l'influence de ces composés sur l'attaque acétique des phosphates de chaux.

A) 0,050 g de phosphate tricalcique précédent a été mélangé intimement avec environ 20 fois son poids d'hydroxyde ferrique. Après une attaque par 100 cc du tampon acétique, le résidu a été repris par 100 cc de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Après filtration, on recherche la quantité de  $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$  passé effectivement dans la solution alcaline sulfurante. Plusieurs essais nous ont montré qu'effectivement une petite quantité d'anion  $\text{PO}^{4-}$  passait en solution. Ceci peut être attribué soit à un échange entre l'hydroxyde ferrique et le phosphate de chaux, qui rendrait la méthode sans valeur, soit à une simple dissolution du phosphate de chaux dans la solution alcaline. Or, ce phénomène a été décrit par HERTZOG dans une étude systématique des minerais de fer de l'Alabama (21).

B) Ceci nous a amenés à vérifier cette solubilité du même phosphate de chaux, dans une solution de sulfure de sodium à 20 % : 0,050 g du phosphate tricalcique type sont traités par 100 cc de tampon acétique dans les mêmes conditions opératoires que précédemment puis, en l'absence d'hydroxyde ferrique, le résidu est traité par 100 cc de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}$ . La quantité de  $\text{PO}^{4-}$  passée en solution est équivalente à la quantité trouvée dans l'expérience précédente et égale à 0,001 g  $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$  dans 100 cc de solution de  $\text{Na}_2\text{S}$ , ce qui prouve qu'il n'y a pas interaction entre l'hydroxyde ferrique et le phosphate de chaux dans le mode opératoire préconisé.

**Solubilité des phosphates de chaux naturels (apatites) dans  $\text{Na}_2\text{S}$ .**

On pèse 0,050 g de ce minerai qu'on traite par 100 cc de  $\text{Na}_2\text{S}$  à 20 %, à ébullition durant quelques minutes. L'attaque acétique préalable est inutile dans ce cas, car les résultats précédents indiquent que la solubilité du phosphate naturel dans le tampon acétique est très faible.

Trois essais menés dans les mêmes conditions opératoires ont fourni en moyenne une solubilité de 0,001 g  $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$  dans 100 cc de solution d'attaque, en partant de 0,020 g  $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$  contenus dans 0,050 g d'apatite.

Cette solubilité constante correspond à la saturation de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  en phosphate de chaux et amène un deuxième terme correctif dans le calcul de la répartition du phosphore entre fer et chaux.

e) Des essais menés à pH 5,5 ont montré que :

A) La calcite devenait plus difficile à attaquer et nécessitait un volume de tampon trop important (300 cc au minimum).

B) La solubilité de  $(\text{PO}^4)^{2-}\text{Ca}^{3+}$  est exactement la même en utilisant 200 cc de tampon au lieu de 100 cc du tampon de pH 4,76.

Il n'y a donc aucun avantage à opérer au pH 5,5.

**Conclusion :**

Il résulte des essais précédents que la méthode d'attaque alcaline-sulfurante permettra de distinguer les phosphates de fer des phosphates de calcium dans les conditions suivantes :

- 1° Elimination totale de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  avant le traitement ;
- 2° Introduction d'un premier terme correctif exprimant la solubilité de l'apatite dans la solution acétique ;
- 3° Introduction d'un deuxième terme correctif exprimant la solubilité de l'apatite dans la solution de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

**Mode opératoire :**

Toutes les déterminations ont été effectuées sur des prises d'essai de 1 g de minerai passant au tamis de 120.

1° — **Traitement à froid par 200 cc de la solution tampon ( $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ ) de pH = 4,76** (avec agitation, sous vide). Durée : 6 heures.

La solution tampon contient 60 g d'acide acétique pur et 136 g d'acétate de soude à  $3\text{H}_2\text{O}$  pour un litre. On récupère la partie inattaquée sur un creuset d'alundun et on lave avec un petit volume d'eau.

a) Sur une moitié du filtrat, on dose l'anhydride phosphorique passé en solution acétique, en y précipitant le phosphomolybdate, après avoir pris soin de chasser l'acide acétique par l'acide nitrique. Le précipité

est dissous dans  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\frac{1}{1}$ , transformé en phosphate ammoniac-magnésien et on termine par un dosage acidimétrique de ce précipité par  $\text{HCl}$  de titre  $t$ , voisin de  $\text{N}/5$ . Soit  $n_1$ , le nombre de  $\text{cm}^3$  d' $\text{HCl}$  correspondant.

b) Sur l'autre moitié, on vérifie que toute la calcite a été attaquée en déterminant le calcium dissous par dosage manganométrique de l'oxalate de calcium.

**2° — Traitement alcalin-sulfurant par une solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  à 20 %.**

On reprend sur le creuset d'alundun le résidu de l'attaque acétique et on le traite par 100 cc de la solution de sulfure de sodium, jusqu'à ébullition commençante. On filtre sur le même creuset d'alundun et on lave à l'eau bouillante.

Afin d'éliminer le sulfure de fer colloïdal et le sulfure de sodium restant et d'insolubiliser la silice dissoute, on traite le filtrat alcalin précédent par 500 cc d'acide perchlorique  $\text{ClO}_4\text{H}$  à 60 % sur bain de sable, jusqu'à fumées blanches abondantes et prise en masse du résidu. On reprend cette masse gélatineuse par l'eau chaude additionnée de 10 cc de  $\text{ClO}_4\text{H}$  à 60 % et on évapore à nouveau jusqu'aux premières fumées blanches. On reprend à l'eau chaude et on filtre pour isoler la silice qui perturbe le dosage de  $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$  par le nitro-molybdate.

Notons que, dans ce traitement, on élimine aussi le fluor par les évaporations successives en milieu perchlorique.

On dose enfin l'ion  $\text{PO}^{4-}$  passé en solution en précipitant le phosphomolybdate dans le filtrat recueilli après insolubilisation de  $\text{SiO}_2$ . On termine comme en (1°, a). Soit  $n_2$ , le nombre de  $\text{cm}^3$  trouvé.

**3° — Traitement acide final du résidu de l'attaque alcaline sulfurante.**

Le contenu du creuset d'alundun est transféré dans le bécher d'attaque et traité par 200 cc d'acide nitrique ( $d = 1,20$ ) à ébullition prolongée. On filtre sur le même creuset qui sera ensuite traité aussi par  $\text{NO}_3\text{H}$   $d = 1,20$  ; on filtre à nouveau le liquide de cette attaque sur une essoreuse et on lave le creuset à l'eau chaude. On précipite enfin le phosphomolybdate dans cette solution nitrique dont on élimine le soufre libre par filtration sur papier. On termine comme en (1°, a) ; soit  $n_3$ , le nombre de  $\text{cm}^3$  correspondant.

**4° — Détermination du terme correctif, dû à la solubilité du phosphate de chaux naturel dans  $\text{Na}_2\text{S}$ .**

On traite 0,050 g d'apatite (broyée et passant au tamis 120) par 100 cc de  $\text{Na}_2\text{S}$ , suivant le mode opératoire du minerai qui conduit à un chiffre  $n_4$ .

\*\*

**Calcul de répartition du phosphore :**

Le pourcentage de  $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$  combiné au fer est donné par :

$$\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}\% = 3,551 (n_2 - n_4) t.$$

Le pourcentage de  $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$  combiné au calcium est donné par :

$$\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}\% = 3,551 (2n_1 + n_3 + n_4) t.$$

**Remarque :**

Le mode opératoire fait compter le phosphore combiné éventuellement au magnésium comme phosphate de chaux, et le phosphore combiné au manganèse comme phosphate de fer.

On peut se demander si l'on doit tenir compte également de l'arsenic. Mais les teneurs expérimentales en As indiquent des valeurs très faibles par rapport au phosphore, et inférieures au terme correctif introduit dans le calcul dans le cas présent ; on les néglige.

Moulaine Calcaire $L_1 - L_2$ .....	0,035 %
Tucquegnieux Calcaire couche grise ..	0,03
Mont-Saint-Martin Siliceux $L_3$ .....	0,025
Moulaine Siliceux $L_5$ .....	0,02

**Résultats :**

**TABLEAU 2**

MINERAIS	% $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$ total	% $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$ combiné au fer	% $\text{P}^{2+}\text{O}^{5-}$ combiné au calcium
Moulaine Calcaire couche $L_1 - L_2$	1,30	0,00	1,30
Tucquegnieux Calcaire couche grise .....	1,52	0,07	1,45
Mont-Saint-Martin Siliceux couche $L_3$ .....	1,41	0,23	1,17
Moulaine Siliceux couche $L_5$ ...	1,49	0,12	1,37

### Discussion des résultats :

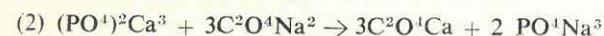
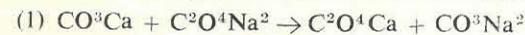
D'après les 4 échantillons-types étudiés, le phosphore dans les minerais se trouve en majorité à l'état de phosphates de chaux ; la proportion d'anhydride phosphorique combinée au fer est extrêmement faible dans le cas des minerais calcaires et n'est appréciable que dans les minerais siliceux.

De toute façon, il importe, dans la restitution minéralogique, de tenir compte de la fraction de CaO liée à P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, alors que la méthode de M. GUINARD combine la totalité de CaO à l'anhydride carbonique CO<sub>2</sub> sous forme de calcite CO<sub>3</sub>Ca.

\*\*

### 3° Méthode: Etude de l'action d'une solution d'oxalate neutre de soude C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>.

**Principe.** — Au lieu d'attaquer d'une façon préférentielle les composés ferrugineux du minerai pour doser l'anhydride phosphorique combiné au fer, on a essayé d'attaquer sélectivement les composés calciques pour déterminer l'ion phosphorique combiné au calcium. On a utilisé à cet effet une solution d'oxalate de soude neutre C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> (pH = 6,8). En effet, il se produit les réactions suivantes :



et, dans ce dernier cas, l'anhydride phosphorique associé au calcium passe en solution.

#### a) Etude de la réaction (1) sur un carbonate artificiel :

On a soumis 0,500 g de CO<sub>3</sub>Ca pur à l'action de 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> neutre, à 0,25 M/litre (soit 3,35 g dans 100 cc), dans les conditions opératoires suivantes :

ESSAIS	Rendement en CO <sub>3</sub> Ca transformé en C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> Ca
1) Agitation du mélange à la pression atmosphérique, à 100° .....	70 %
2) Sous-pression, au bain-marie, à 100° .....	75 %
3) En tube scellé, au four électrique vertical, à 150°, durant 3 heures .....	76 %
4) Le mélange est chauffé à 150-160° dans une bouteille en verre Pyrex épais, hermétiquement close et disposée dans un four électrique qu'on fixe sur une machine à agitation (durée : 8 heures) .....	76 %
5) Enfin, on est parti de 0,500 g de CO <sub>3</sub> Ca traités par 100 cc de la solution de C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> , dans les mêmes conditions expérimentales que (4), avec une durée de 3 h. Le résidu de ce premier traitement était ensuite repris à nouveau par 100 cc de la solution de C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> pour subir le même mode opératoire. On a effectué ainsi 3 traitements analogues (durée : 3 heures) .....	95 %
Sur 5 traitements successifs (durée : 3 heures), on arrive à .....	98,5 %

**Remarque :** Ces pourcentages sont fournis par un dosage manganométrique de C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Ca obtenu à partir du CO<sub>3</sub>Ca attaqué.

#### b) Etude de la réaction (2) sur un phosphate tricalcique artificiel :

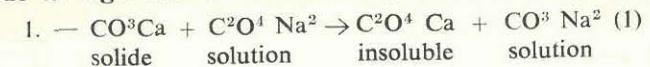
On a soumis 0,050 g (PO<sup>4</sup>)<sup>2</sup>Ca<sup>3</sup> pur à l'action de la même solution, en mettant en œuvre les mêmes modes opératoires.

En particulier, avec trois traitements successifs analogues à celui indiqué en (5), on aboutit à un rendement de 65 %.

On arriverait au rendement de CO<sub>3</sub>Ca en répétant davantage cette opération.

**Conclusion :** Les réactions (1) et (2), à condition de multiplier les attaques successives, permettent de transformer totalement, en l'absence de fer, les composés calciques en oxalate insoluble, et faire passer ainsi complètement en solution l'ion PO<sup>4</sup>--- combiné au calcium.

**Remarque :** Application de la règle sur les « volumes équivalents » (22) aux réactions (1) et (2).

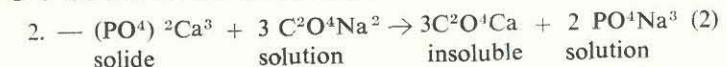


Nous envisageons les volumes équivalents de CO<sub>3</sub>Ca et C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Ca du point de vue de Ca seulement.

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_3\text{Ca}} &= 18,5 \\ V_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}} &= \frac{128}{2,2 \times 2} = 29,0 \end{aligned} \quad \Gamma = \frac{V_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}}}{V_{\text{CO}_3\text{Ca}}} = \frac{29,0}{18,5} = 1,5 > 1$$

La réaction (1) ne sera donc pas totale dans ce sens et sa vitesse ne fait que diminuer au cours de son évolution.

Ce résultat est en accord avec les essais précédents : il semble bien que le rendement maximum de 100 % CO<sub>3</sub>Ca transformé en C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Ca soit atteint *asymptotiquement*.



$$V_{(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3} = 16,0 \text{ (du point de vue de Ca seul)}$$

$$V_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}} = 29,0 \text{ et } \Gamma = \frac{29}{16} = 1,8 > 1$$

La réaction (2) s'effectue encore plus lentement que la précédente. Les résultats expérimentaux confirment cette donnée théorique.

#### Essais de vérification :

La réaction, bien que très lente, sera utilisable si les composés contenant du fer n'amènent pas d'interférences. Ceci a conduit aux essais suivants :

#### a) Action d'une solution de C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> sur (PO<sup>4</sup>)<sup>2</sup>Fe<sup>3</sup> artificiel :

On a traité une quantité de phosphate ferreux égale à trois fois environ celle que peut contenir 1 g de minerai de fer et on l'a soumise à l'action de 200 cc de solution de C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> à 3,35 g/100 cc, concentration utilisée précédemment. On devait conclure à une dissolution partielle du phosphate ferreux artificiel, car on notait la présence d'ion PO<sup>4</sup>--- dans le filtrat résultant de ce traitement.

Le même essai répété sur le phosphate ferreux successivement avec des solutions tamponnées (acide oxalique-oxalate de soude) neutre (Ph7), alcaline (Ph = 11,80) ; et acide (Ph = 4,80), a toujours conduit à une dissolution partielle de ce phosphate.

#### b) Action d'une solution de C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> sur la vivianite naturelle :

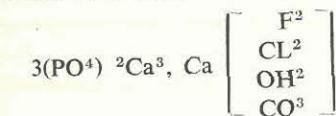
Le mode opératoire a été le même que précédemment et cet essai indiquait aussi une dissolution partielle de la vivianite.

**Conclusion :** En milieu neutre, l'oxalate de soude C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> a tendance à complexer les sels ferreux et à attaquer les phosphates de fer, ce qui rend la méthode inutilisable.

\*\*

## II. — ETUDE DES HALOGENES DU MINERAI

Nous avons indiqué, au début de ce chapitre, que l'observation minéralogique a permis de déceler, dans le ciment des minerais, des cristaux hexagonaux d'un fluoro-phospho-carbonate particulier : la francolite, désignation d'une variété de phosphate de chaux, de la famille des *apatites* :



où F est remplaçable, en particulier, par un autre halogène tel que Cl, par le radical hydroxyle ou par  $\text{CO}^3$  (23) (24).

Cette observation qualitative n'est pas surprenante puisque les phosphates de chaux du minerai de fer ont une origine organique et que la substance minérale de l'os paraît être constituée par une association de carbonate de calcium et de phosphate tricalcique hydraté (25), isomorphe d'apatites.

La corrélation certaine entre les phosphates de chaux et le fluor nous a donc amenés à doser cet halogène, ainsi que le chlore pour les mêmes raisons.

Nous avons déterminé la teneur en iode car cet halogène peut aussi s'insérer dans le réseau des apatites : on sait ainsi que les gisements de phosphates tricalciques d'Afrique du Nord contiennent de l'iode en quantité appréciable. Enfin, la présence de l'iode, d'origine végétale (algues) et du chlore peut s'expliquer étant donné que les minerais de fer oolithiques sont des sédiments marins de formation jurassique.

## DOSAGE DU FLUOR

Après une étude bibliographique des différentes méthodes de dosage du fluor, commentées et critiquées en particulier M. E. RINCK (26), nous avons utilisé deux méthodes :

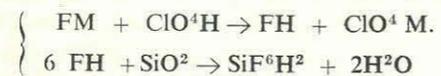
1) Une méthode colorimétrique au nitrate de zirconium-alizarine S, précédée d'une séparation du fluor par distillation.

2) Une méthode gravimétrique par précipitation de fluorure de triphénylétain  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{F}$ .

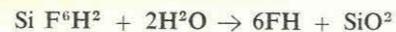
### I. — Distillation et Détermination colorimétrique du fluor.

#### Principe de la méthode :

a) Le minerai est d'abord attaqué, à  $135^\circ$ , par un mélange de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentré et de  $\text{ClO}_4\text{H}$  en présence de laine de verre broyée, qui constitue la source de silice nécessaire pour isoler le fluor sous forme d'acide fluosilicique, selon la réaction :



Et l'acide formé est entraînable par un courant de vapeur d'eau surchauffée et recueilli, après condensation, sous forme d'acide fluorhydrique :



Ce dernier est neutralisé dans le distillat par  $\text{CO}_3\text{H Na}$ .

Cette distillation, préconisée par WILLARD et WINTER (27) présente l'avantage d'isoler en une seule opération la quasi-totalité du fluor et d'éliminer en bloc les éléments divers contenus dans le minerai de fer et susceptibles de perturber la détermination ultérieure, en particulier, les sulfates, les chlorures et les phosphates.

b) Dans la seconde opération, on dose colorimétriquement la solution de fluorure isolée, par la méthode de DE BOER au nitrate de zirconium-alizarine sulfonate de sodium (28).

Ce réactif organique donne des laques roses avec l'hydroxyde colloïdal de zirconium  $\text{Zr}^{4+}$  ; en présence d'ions fluor, cette coloration disparaît par suite de la formation du complexe  $(\text{ZrF}_6)^{--}$ , à un pH voisin de 1.

Cette disparition progressive de la laque donne lieu à une série continue de teintes allant du rose au jaune-vert, teinte de l'acide organique libéré lorsque tout le zirconium est complexé.

Nous avons opéré avec un indicateur coloré acide, préparé à l'avance et préconisé par W.L. LAMAR (29). Il convient d'attendre douze heures pour que les teintes soient stabilisées, si on ne veut pas commettre d'erreur grossière. On compare alors la teinte de l'échantillon à doser, avec celles de laques standards obtenues à partir de la solution-étalon en fluor : cette comparaison est faite au photéromètre CENCO à lecture directe, à une cellule (type A, cuve de 1 cm).

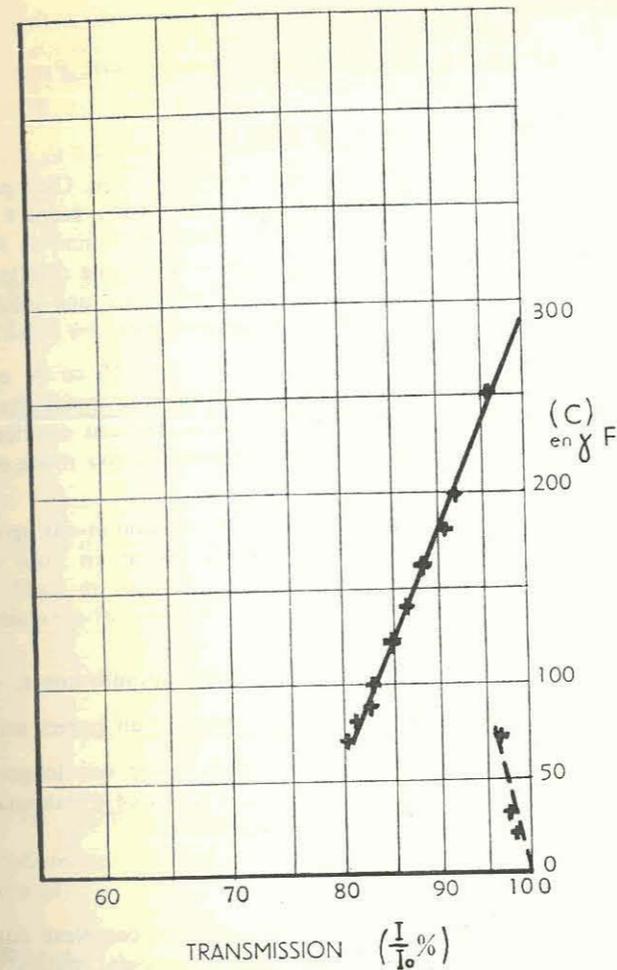


Fig. 4. — Courbe d'étalonnage au photéromètre CENCO  
—  $\lambda = 525 \text{ m}\mu$   
---  $\lambda = 410 \text{ m}\mu$   
(papier semi-logarithmique)  
— Volume des échantillons : 60 cc

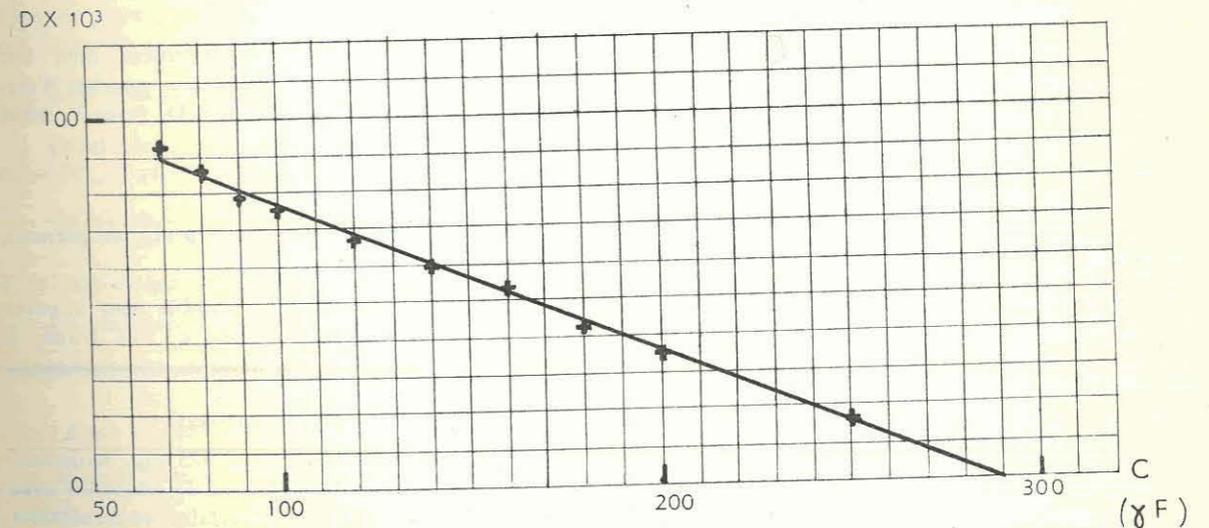


Fig. 5. — Courbe d'étalonnage au photéromètre CENCO  
( $\lambda = 525 \text{ m}\mu$ ) en échelles normales  
Volume des échantillons : 60 cc.

### Préparation des laques standards :

La distillation précédente introduit des causes d'erreur dues au fait que l'appareil est en verre Pyrex et il subit certainement une attaque de la part du fluor.

D'autre part, les appareils et les réactifs utilisés peuvent aussi contenir du fluor.

Enfin, une quantité de fluor, inférieure à 1 % de la teneur vraie, peut échapper à la distillation. C'est pourquoi, afin d'éviter un dosage à blanc incertain et pour éliminer ces causes d'erreur, nous avons préparé ces laques standards avec une solution étalon en fluor, obtenue par la distillation d'une quantité connue de fluorure, dans les mêmes conditions opératoires que le minerai de fer (30). A cet effet, on a opéré une distillation sur un poids déterminé de fluorure de lithium LiF pur sec (équivalent à 50 mg F), qui conduit à une solution à 0,1 mg F/cc, diluée à 0,01 mg F/cc (soit 10  $\gamma$ /cc) pour constituer la solution-étalon en fluor.

Les étalons de teintes sont alors préparés avec un volume exact de 0,1, 2, ..., 10, 12, ..., 50 cc de cette solution-étalon, que l'on complète chaque fois à 50 cc par de l'eau distillée. On neutralise rigoureusement chaque étalon avec  $\text{NO}^3\text{H}$  0,164 N (1 cc neutralise 10 mg de bicarbonate); on ajuste à 51 cc avec de l'eau distillée et on verse enfin exactement 10 cc de l'indicateur acide préparé au préalable (pour sa composition, voir mode opératoire).

Les laques standards ainsi préparées s'échelonnent de 0  $\gamma$  F à 500  $\gamma$  F, dans 61 cc de solution et ont permis de tracer une courbe d'étalonnage, à laquelle on se reporte pour la détermination de la teneur en fluor des échantillons à doser.

### Courbe d'étalonnage :

Le photémètre CENCO-SHEARD-SANFORD, à une cellule dont nous disposons primitivement, est gradué en % de transmission (soit  $\frac{I}{I_0}$  % dans la loi de BEER-LAMBERT) mais l'emploi d'un papier semi-logarithmique permet de tracer une courbe d'étalonnage qui est sensiblement une droite, pour une longueur d'onde donnée et constitue une représentation graphique de la loi :  $\log I/I_0 = -kcl$ . La courbe d'étalonnage peut aussi être représentée dans le système linéaire (densité optique, concentration), sachant que

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = D = kcl.$$

Le mélange des colorations dues à l'alizarine S libre et à la laque avec le zirconium non complexé équivaut à une addition des densités optiques  $D_1 = k_1c_1l$  et  $D_2 = k_2c_2l$  de ces deux composés colorés de concentration respective  $c_1$  et  $c_2$ , pour une même longueur d'onde  $\lambda$ ; il se traduit par une gamme continue allant du rose au jaune-vert, l'orange étant la teinte intermédiaire.

Par conséquent, le coefficient d'extinction moléculaire de la loi de BEER varie sensiblement, pour une même longueur d'onde, avec la concentration  $c$  en fluor, et nous devons établir au moins deux courbes d'étalonnage en choisissant pour chacune la longueur d'onde où l'absorption sera maxima : soit  $D_1$  (avec  $k_1$  aussi petit que possible), soit  $D_2$  (avec  $k_2$  aussi petit que possible).

### Valeurs de la concentration inférieures à 70 $\gamma$ F (dans 60 cc) : (laques roses)

On effectue l'étalonnage avec un filtre bleu, correspondant à la longueur d'onde  $\lambda = 410 \text{ m}\mu$ , en prenant, comme solution de référence, l'échantillon à 0  $\gamma$  F ( $I = I_0 = 100$ ).

L'absorption est importante pour l'alizarine S, mais le terme  $D_1$  est certainement trop faible pour imposer sa loi car  $c_1$  est petit. Comme  $D_2$ , terme prépondérant relatif à la laque, varie peu avec  $c_2$  très grand, il s'ensuit que, dans cette zone,  $D$  varie faiblement en fonction de  $c$  et la précision des mesures est insuffisante.

### Valeurs de la concentration supérieures à 70 $\gamma$ F (dans 60 cc) : (laques orange à jaune-vert).

On effectue l'étalonnage avec un filtre vert, correspondant à la longueur d'onde  $\lambda = 525 \text{ m}\mu$ , seulement en prenant comme solution de référence, l'échantillon à 300  $\gamma$  F, jaune-vert. Il importe peu de connaître avec précision la teneur en fluor pour laquelle la laque a totalement disparu : au delà d'une certaine concentration en fluor, les échantillons standards restent jaunes et il suffit d'en choisir un comme solution de référence pour tracer la courbe.

Dans la zone comprise entre 70  $\gamma$  et 300  $\gamma$  F, pour  $\lambda = 525 \text{ m}\mu$ ,  $D_1$  est très faible car on verra plus loin que  $k_1$  est pratiquement nul; on est alors ramené à l'étude des variations de  $D_2$  dans une zone où la concentration  $c_2$  de la substance colorée (laque rose) est faible : c'est le domaine de l'application optimale de la loi de BEER, et  $k_2$  est grand.

De ce fait, la courbe d'étalonnage est sensiblement une droite :

a) Dans la représentation graphique ( $c$ ,  $D$ ), sachant que  $l = 1 \text{ cm}$  :

$$D = -0,4 \times 10^{-3}C, \text{ si } c \text{ est exprimé en } \gamma \text{ F dans } 60 \text{ cc et } D \text{ en log}$$

$$\text{ou } D = -0,4 \times 10^3C, \text{ si } C \text{ est exprimé en ion-gr F/litre.}$$

Dans ces conditions, le coefficient d'extinction moléculaire vaut :

$$k = -400 \text{ pour } \lambda = 525 \text{ m}\mu$$

Couramment, on considère la quantité  $D \times 10^3 \text{ unités} = 10^3 \log_{10} \frac{I_0}{I}$ .

D'où :

$$D = -0,4 \times 10^6c; \text{ si } c \text{ est exprimé en ion-grF}^-/\text{litre}$$

$$\text{ou } D = -0,4c, \text{ si } c \text{ est exprimé en } \gamma \text{ F dans } 60 \text{ cc de solution.}$$

Dans ce dernier cas, la pente de la droite d'étalonnage est précisément égale à  $-0,4$  si  $C$  et  $D$  sont représentés avec la même échelle (fig. 5).

b) Dans le diagramme ( $c$ ,  $\log_{10} \frac{I}{I_0}$ ), avec  $l = 1 \text{ cm}$  :

$$\log \frac{I}{I_0} = 400c, \text{ ou } \log \frac{I}{I_0} = 0,4c, \text{ si } c \text{ est exprimé en } \gamma \text{ F dans } 60 \text{ cc.}$$

En employant l'échelle logarithmique pour les valeurs du rapport  $\frac{I}{I_0}$ , lues directement sur la graduation du photémètre CENCO, nous retrouvons la même droite en employant pour les concentrations l'échelle de la figure (4).

### Remarque :

En extrapolant la droite d'étalonnage (pour  $\lambda = 525 \text{ m}\mu$ ), on constate qu'elle coupe l'axe des concentrations au point d'abscisse 290  $\gamma$  F ( $D = 0$  ou  $I/I_0 = 1$ ). Il correspond à la valeur de la concentration en fluor pour laquelle la laque a totalement disparu car tout le zirconium est complexé en  $(\text{Zr F}_6)^{--}$ .

C'est donc la laque-standard à 290  $\gamma$  F dans 60 cc qui doit être prise comme solution de référence.

**Conclusion :** Pour les dosages ultérieurs des minerais, on s'efforcera de se placer dans la zone comprise entre 70  $\gamma$  F et 290  $\gamma$  F, dans 50 cc de distillat pour effectuer les mesures avec le maximum de précision.

On effectuera les mesures avec le filtre vert correspondant à  $\lambda = 525 \text{ m}\mu$ .

### Précision et sensibilité de la méthode :

Le photémètre CENCO utilisé est reproductible à 0,2 % de transmission près. On peut apprécier, par lecture directe, sur le galvanomètre, le 1/4 de division, soit une erreur de 0,25 % pour  $\frac{\Delta I}{I_0}$ . L'erreur  $\Delta D$  est

alors égale en moyenne à  $\frac{I}{360}$  (compris en général, entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$ ); par conséquent, une erreur d'appréciation de 0,25 % en transmission entraîne une erreur absolue de  $\pm 7 \gamma$  (dans 60 cc) sur la valeur de la concentration.

La limite inférieure de sensibilité est de 10  $\gamma$  dans 60 cc de solution.

### Spectres d'absorption :

Par la suite, après cette mise au point du dosage de F, nous avons disposé d'un spectrophotomètre BECKMANN DU (à quartz) et nous avons essayé de vérifier les résultats précédents concernant le choix de la longueur d'onde optima, en étudiant les spectres d'absorption des solutions de la laque seule et de l'alizarine S pour une bande comprise entre 400 et 600  $m\mu$ .

Nous avons, dans ce cas, utilisé rigoureusement le même mode opératoire que W.L. LAMAR pour préparer les laques standards (29) (25  $cm^3$  de solution d'alizarine S au lieu de 75  $cm^3$ , et volume des échantillons porté à 110 cc).

(a) L'étude de l'absorption d'alizarine S a été faite avec l'échantillon-standard correspondant à 300  $\gamma$  F (dans 110 cc). La courbe ( $D_1$ ) représente les variations de la fonction :  $D_1 = k_1 c_1 l$  (fig. 6) en fonction de  $\lambda$ , c'est-à-dire  $k_1 = f(\lambda)$  puisque  $C_1 l$  est constant.

(b) L'étude de l'absorption de la laque rose (alizarine S +  $Zr^{4+}$ ) est effectuée avec l'échantillon-standard correspondant à 0  $\gamma$  F (dans 110 cc). La courbe ( $D_2$ ) représente les variations de la fonction  $D_2 = k_2 c_2 l$ . (fig. 6), c'est-à-dire  $k_2 = f(\lambda)$ .

(c) On a représenté enfin les variations de la fonction ( $D_2 - D_1$ ), soit ( $k_2 - k_1$ ) en fonction de  $\lambda$ , pour déterminer à quelle longueur d'onde cet écart est maximum.

### Conclusions :

1) Pour  $\lambda > 500 m\mu$  :  $k_1$  est pratiquement nul et négligeable vis-à-vis de  $k_2$

Pour  $\lambda < 460 m\mu$  :  $k_1$  et  $k_2$ , ont des valeurs importantes et  $k_1$  est supérieur à  $k_2$ .

2) L'écart ( $D_2 - D_1$ ) ou ( $k_2 - k_1$ ) est maximum pour  $\lambda = 530 m\mu$  et cette longueur d'onde présente l'avantage de supprimer l'influence de l'alizarine S libre dans l'étude de l'absorption en fonction de la concentration. L'étalonnage doit donc être fait à 530  $m\mu$ .

3) L'écart ( $k_2 - k_1$ ) est également maximum pour  $\lambda = 420 m\mu$ , mais on ne peut effectuer l'étalonnage avec précision car elle correspond à un maximum simultané de  $k_1$  et  $k_2$ .

Nous retrouvons ainsi les résultats déjà énoncés précédemment, de façon empirique et nous ne commettons pas d'erreur importante en prenant  $\lambda = 525 m\mu$  pour l'étalonnage.

### Mode opératoire :

Toutes les déterminations ont été effectuées sur des prises d'essai de 1 g de minerai, passant au tamis de 120.

#### 1) Réactifs à utiliser :

- Solution de  $ClO_4 Ag$  à 33 %
- Laine de verre pilée
- Acide perchlorique  $ClO_4 H$  à 70 %
- Acide sulfurique concentré  $SO_4 H_2$ ,  $d = 1,81$
- Solution de  $CO_2 H Na$  à 5 %
- Solution de  $NO_3 H$  0,164 N.
- Solution de  $(NO_3)_2 Zr$  à 1,84 g de nitrate dihydraté dans 250 cc.
- Solution d'Alizarine-sulfonate de sodium filtrée à 0,37 g dans 250 cc.
- Solution de  $SO_4 H_2$  2,1 N.
- Indicateur acide : Ajouter 25  $cm^3$  de la solution de  $(NO_3)_2 Zr$  à 100  $cm^3$  d'eau distillée et introduire lentement, en agitant, 75  $cm^3$  de la solution d'alizarine S. Compléter à 500  $cm^3$  avec de l'eau distillée. Bien mélanger et ajouter 500  $cm^3$  de  $SO_4 H_2$  2,1 N. L'indicateur ainsi préparé est alors prêt en une heure et peut servir indéfiniment.

#### 2) Distillation (Schéma de l'appareil : fig. 7).

On introduit la prise d'essai dans le ballon d'attaque C, 50  $cm^3$  d'eau et 5 cc de  $ClO_4 Ag$  destiné à retenir les chlorures sous forme d' $AgCl$  car l'ion  $Cl$  perturbe le dosage colorimétrique. On ajoute 10 billes de verre et 1 g de laine de verre pilée. On verse lentement 25 cc d'acide perchlorique à 70 % (35 cc pour les minerais calcaires) et 25 cc de  $SO_4 H_2$  concentré. On branche alors le tube d'admission de vapeur et on élève la température jusqu'à 135° dans le ballon C, tandis que l'on chauffe le ballon G, de façon à maintenir une légère surpression en C.

A partir de 135°C seulement, par le jeu des clapets, on entraîne à gros débit de vapeur d'eau l'acide fluosilicique, et on recueille le distillat dans un flacon jaugé de 250 cc, contenant 5 cc de  $CO_2 H Na$  à 5 %. La presque totalité du fluor passe dans les 100 premiers  $cm^3$ .

La température doit être maintenue à 140° dans le ballon C, sans la dépasser car on risquerait de distiller les vapeurs de  $SO_3$  et de  $ClO_4 H$ , qui gênent le dosage suivant.

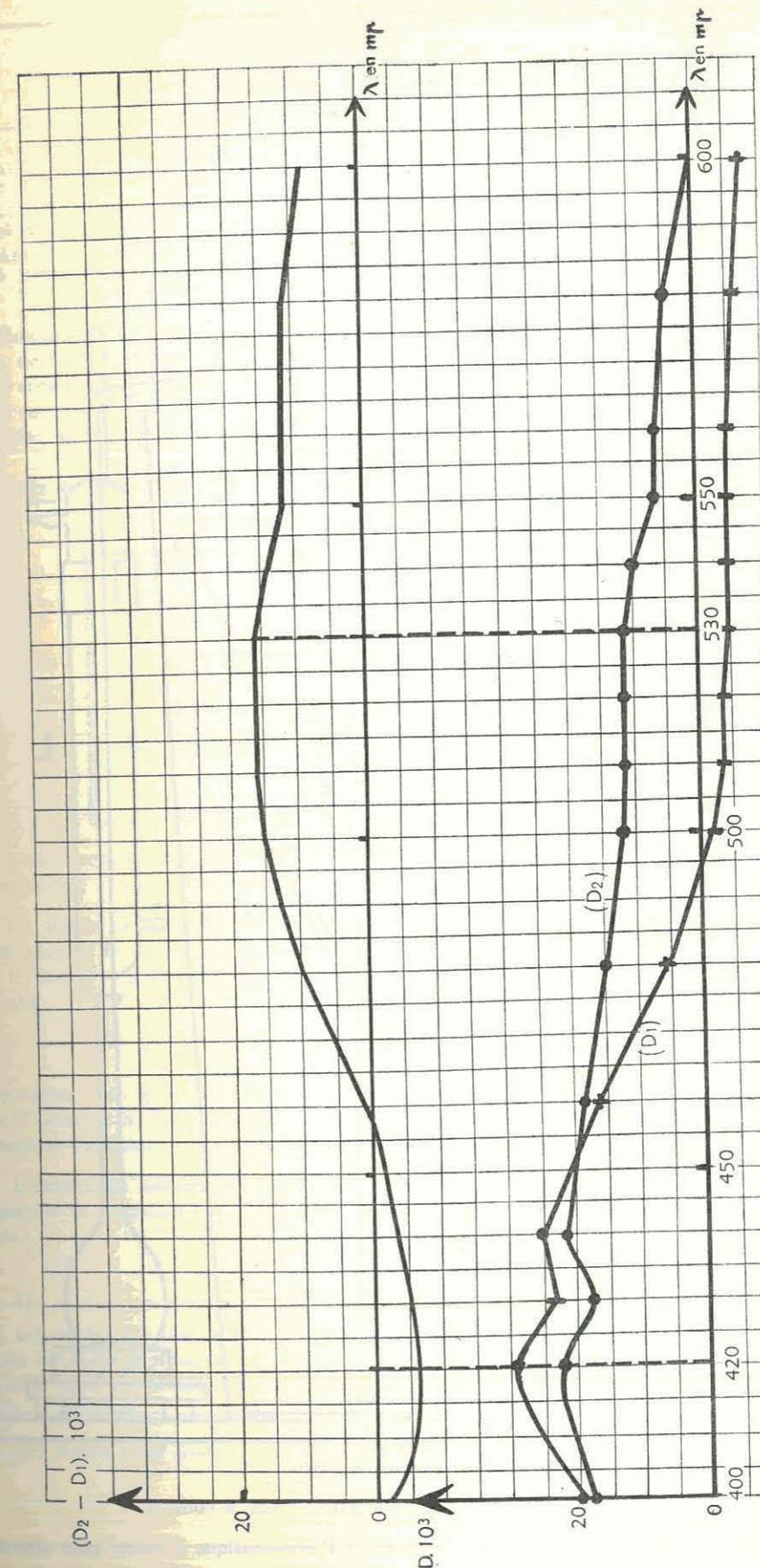


Fig. 6. — Spectres d'absorption au spectrophotomètre BECKMANN DU

(Cellule photoélectrique : 400 à 2.000  $m\mu$ )

( $D_1$ ) : alizarine S seule

( $D_2$ ) : laque (alizarine S +  $Zr^{4+}$ )

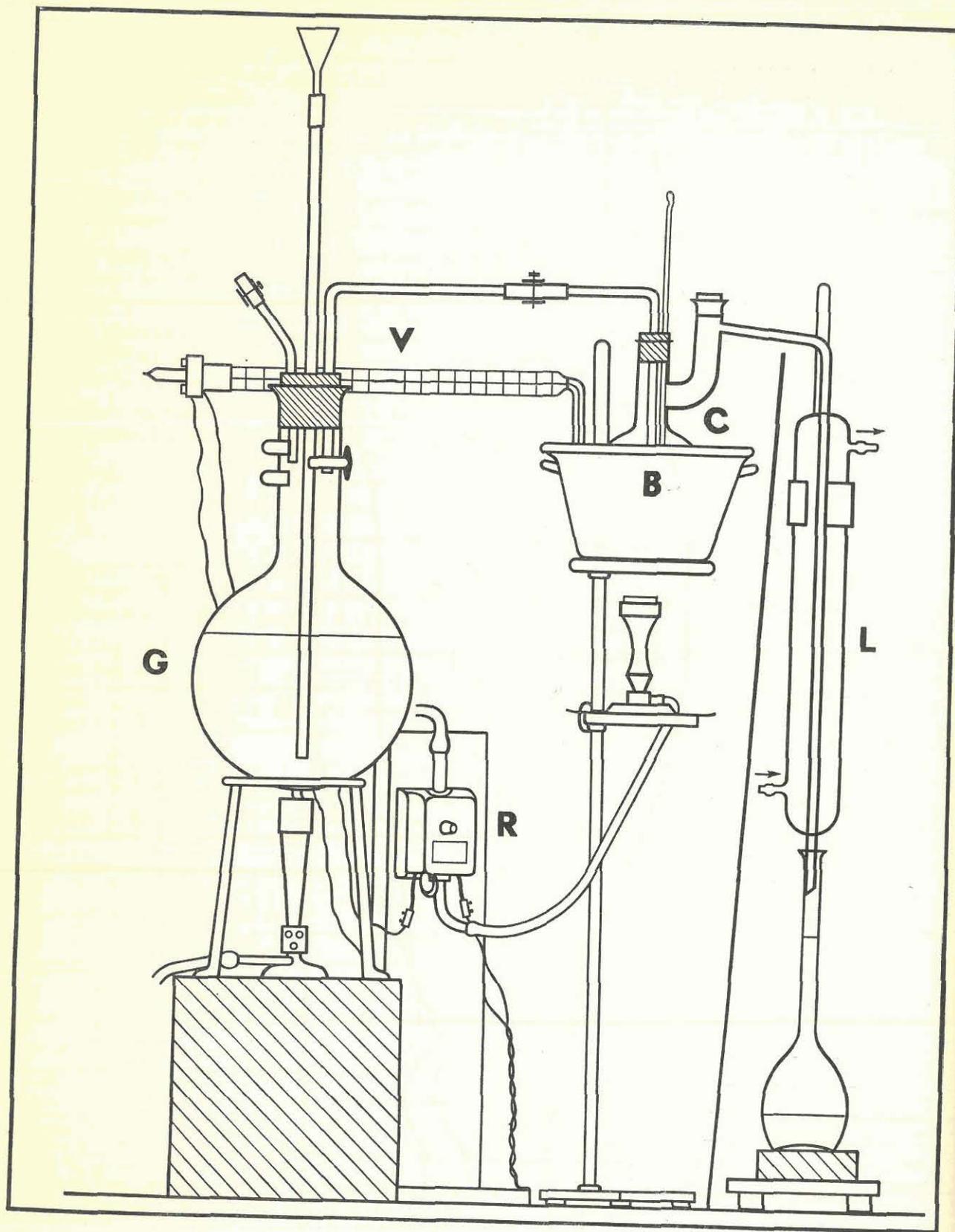


Fig. 7. — Appareil de distillation de  $\text{SiF}_6\text{H}_2$

G : générateur de vapeur d'eau  
 B : bain d'huile de vaseline  
 C : ballon de Claissen de 250 cc où se fait l'attaque  
 L : condensateur droit de Liébig soudé directement au Claissen

V : thermomètre Vertex, à contact  
 R : régulateur thermostatique à vanne pour chauffage à gaz.

La durée de cette opération est d'environ 1 heure et, avec le dispositif thermostatique utilisé, aucune surveillance n'est nécessaire dès qu'a débuté l'entraînement à la vapeur d'eau.

### 3) Dosage colorimétrique (dans le distillat de 250 cc).

On fait une prise d'essai que l'on complète à 50 cc par de l'eau distillée. On neutralise exactement la solution avec  $\text{NO}^3\text{H}$  0,164N. On ajuste à 51 cc et on verse enfin 10 cc de l'indicateur acide utilisé pour la préparation des laques-standards.

Le volume de la prise d'essai sera choisi de façon à contenir entre 70 et 290  $\gamma$  de fluor et à développer une coloration intermédiaire. On le prend égal à 50 cc dans le cas des 4 minerais-types.

Après un repos de 12 heures, l'échantillon à doser est comparé, au photomètre CENCO, à l'étalon de coloration jaune, équivalent à 300  $\gamma$  F et pris comme solution de référence. Toutes les mesures sont faites à 525  $m\mu$ . De la lecture de la graduation, on déduit, sur la courbe d'étalonnage, la teneur en fluor de cet échantillon.

**Remarque :** Certains auteurs préconisent, avant la distillation, une désagrégation à  $\text{CO}^3\text{K Na}$  de l'échantillon, destinée à solubiliser les composés fluorés résistant à l'attaque sulfurique-perchlorique. On retrouve la même teneur en fluor avec et sans désagrégation préalable, dans le cas de Tucquegnieux Calcaire ; cette opération supplémentaire s'avère donc inutile, ce qui indique que le fluor ne se trouve pas dans des silicates inattaquables par les acides, du type *topaze*.

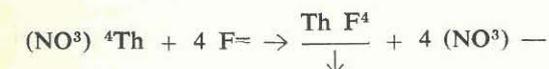
### Résultats et discussion :

TABLEAU 3

Minerais	% en fluor	g F/T. de minerai	% $\text{P}^2\text{O}^5$ associé à F (fluoroapatites)
Moulaine Calcaire $L_1 - L_2$ .....	0,078	780	0,87
Tucquegnieux Calcaire (c. grise)	0,083	830	0,93
Mont-Saint-Martin Siliceux $L_3$ ..	0,094	940	1,05
Moulaine Siliceux $L_4$ .....	0,047	470	0,52

Nous avons obtenu des résultats reproductibles, avec une erreur absolue de  $\pm 0,003$  %, ce qui équivaut, en moyenne, à une erreur relative de 4 %.

La teneur très faible des minerais en fluor justifie l'emploi d'une méthode colorimétrique sensible. Elle a été adoptée de préférence à la méthode volumétrique au nitrate de Thorium : dans cette méthode, on précipite le fluorure de Thorium, en milieu tamponné ( $\text{pH} = 3,5$ ), par une solution titrée de  $(\text{NO}^3)^4\text{Th}$ , suivant la réaction :



en présence d'alizarine S comme indicateur de fin de réaction (31), l'excès d'ions  $\text{Th}^{4+}$  donnant une laque rose avec l'alizarine S. Le virage du jaune au rose est imprécis car le précipité de fluorure de Thorium adsorbe fortement l'indicateur coloré et la laque qui apparaît momentanément, au voisinage du point d'équivalence.

L'emploi du Solochrome Brillant BS (32) dont le virage du rose au bleu est plus sensible n'a pas davantage augmenté la précision car, dans tous les cas, nous n'avons à introduire que de faibles volumes de la solution titrée.

### II. — Dosage gravimétrique au fluorure de triphénylétain (33) :

(a) Après une fusion alcaline de 2 g de minerai au carbonate double  $\text{CO}^3\text{K Na}$ , on élimine la majeure partie de la silice dissoute par le nitrate de zinc, et dans la solution neutralisée au rouge de méthyle, on élimine le reste de la silice par une solution zinco-ammonique (34). On évapore pour chasser l'ammoniaque en excès et on filtre.

(b) Après avoir ajusté le  $\text{pH}$  du filtrat entre 7 et 9, on précipite à ébullition le fluorure  $\text{Sn} (\text{C}^6\text{H}_5)^3\text{F}$

par action d'une solution alcoolique de chlorure de triphénylétain Sn (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sub>3</sub>Cl, dans un milieu dont la teneur en alcool doit être comprise entre 60 et 70 %. Après repos prolongé de la solution, le fluorure insoluble dans l'eau mais légèrement soluble dans l'alcool, est recueilli sur creuset de Schott taré, lavé avec une solution saturée de fluorure de triphényl-étain dans l'alcool, lavé à l'eau pour dissoudre tous les sels minéraux qui ont copécipité avec le fluorure. Enfin, le creuset et le précipité propre sont mis à sécher à l'étuve à 105° pendant trente minutes.

L'avantage de ce corps de forte masse moléculaire (M = 369) est d'avoir une teneur en fluor de 5,153 %. La solution à analyser ne doit pas contenir cependant plus de 40 mg d'ion fluor et on peut espérer doser jusqu'à 50 γ de F.

De nombreux essais nous ont conduits à opérer sur une solution finale de volume faible, compris entre 50 et 100 cc, pour avoir une précipitation effective du fluorure Sn (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sub>3</sub>F.

On a obtenu des résultats systématiquement plus faibles par cette dernière méthode que nous avons abandonnée.

#### Conclusions :

(1) Si on suppose que la totalité du fluor est associée aux phosphates de chaux du minerai sous forme de fluoroapatites :



On peut alors déduire, les teneurs en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> associé au fluor sous forme de fluoroapatites, pour chaque minerai, sachant que l'on peut écrire :  $P^2O^5 \% = 11,21 \times F \%$  (cf : Tableau 3).

On constate alors que ces teneurs en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> ainsi calculées sont inférieures aux teneurs en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> associé à CaO, déterminées dans la première partie de chapitre (cf : Tableau 2). Par conséquent, la totalité des phosphates de chaux des minerais de fer n'est pas constituée de fluorapatites. Il n'est pas interdit de supposer que, pour certains minerais, les phosphates de chaux, d'origine organique, n'ont pas atteint la saturation en fluor, la fluorapatite naturelle étant la plus stable de ces minéraux isomorphes.

(2) Application du dosage du fluor à la répartition de cet élément au Haut-Fourneau : (Aciéries d'Homécourt).

Afin d'établir le bilan de cet halogène au haut-fourneau, nous avons dosé le fluor dans le minerai calcaire du Fond de la Noue, dans le laitier et dans les poussières de gaz, primaires (pots à dépoussiérage) et secondaires (COTTRELL).

Toutes les déterminations ont été faites sur deux prises d'essai de 1 gr, fournissant chacune un distillat de 250 cc et le dosage colorimétrique a été effectué sur une partie aliquote de ce distillat.

En tenant compte de ces analyses et du bilan « matières », nous avons pu ainsi dresser le bilan du fluor par tonne de fonte produit dans ce haut-fourneau.

TABLEAU 4.

Désignation	% de fluor	Entrées		Sorties	
		Matières	Fluor	Matières	Fluor
Minerai Calcaire du Fond de la Noue.	0,11	3.000 kgs	3,3 kgs		
Laitier .....	0,20			1.000 kgs	2 kgs
Poussières de gaz primaires .....	0,17			120 kgs	0,20 kgs
Poussières secondaires (COTTRELL) ..	0,63			20 kgs	0,13 kgs
				Total .....	2,33 kgs

**Résultats :** Le fluor se concentre dans les poussières de COTTRELL mais au point de vue poids la plus grosse partie passe dans le laitier du haut-fourneau.

Ce bilan laisse cependant ressortir un déficit important. Ceci tient au fait que l'analyse a porté sur un échantillon unique de laitier, alors qu'il eût été nécessaire d'analyser une série d'échantillons, étant données les grandes variations possibles de composition de ce produit.

#### DOSAGE DU CHLORE

Le lavage d'une prise d'essai importante de minerai de fer Lorrain a montré que ce dernier contenait des chlorures extractibles à l'eau chaude ; d'autre part, si l'on reprend à l'eau le résidu d'une fusion alcaline du minerai à CO<sup>3</sup> K Na, on constate que, pour la même prise d'essai, ces eaux comportent des chlorures en quantité supérieure à celle des chlorures solubles directement. Les ions chlore non extractibles peuvent provenir de chloroapatites, par analogie avec le fluor lié, comme nous l'avons vu, aux phosphates de chaux du minerai sous forme de fluoroapatites, et nous avons essayé d'interpréter cet écart à l'aide des trois déterminations suivantes.

1) Détermination du chlore total par fusion alcaline :

##### Mode opératoire :

On fond 5 g de minerai avec un gros excès de carbonate double CO<sup>3</sup> K Na ; la masse fondue est reprise à l'eau chaude puis filtrée sur Büchner et essoreuse.

Après avoir acidifié le filtrat par l'acide nitrique concentré, on effectue le dosage du chlore par argentométrie, selon la méthode de VOLHARD, avec une solution de NO<sup>3</sup>Ag  $\frac{N}{25}$  et une solution de SCN (NH<sup>4</sup>) de même titre, en présence d'alun ferri-ammoniacal comme indicateur.

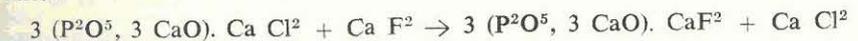
L'essai à blanc est constitué par la même masse de fondant et le même volume d'acide nitrique NO<sup>3</sup>H que ceux utilisés pour les minerais.

2) Détermination du chlore extractible à l'eau chaude :

La méthode de VOLHARD est appliquée ici directement aux eaux de lavage d'une prise d'essai de 5 g de minerai, lessivée à l'eau chaude jusqu'à épuisement en chlorures solubles.

3) Détermination du chlore associé à l'anhydride phosphorique :

Nous nous sommes inspirés d'un travail récent de R. WALLAEYS et G. CHAUDRON (35) sur la stabilité relative des fluoro-, chloro-, et hydroxyapatites ; selon ces auteurs la fluoroapatite est la plus stable des trois composés et, en particulier, la chloroapatite, mise en présence de CaF<sup>2</sup>, donne lieu, à 800°, à la réaction d'échange suivante :



s'accompagnant par conséquent d'une libération de chlorure de calcium, éliminable par simple lavage. Il suffit après un frittage en présence de CaF<sup>2</sup> de doser dans la solution, ce chlore extractible pour connaître la teneur en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> et CaO présents sous forme de chloroapatite.

Nous avons alors appliqué avec succès cette réaction au mélange d'un minerai de fer lavé et de CaF<sup>2</sup> : on décèle effectivement une libération de chlorures dans les eaux de reprise du mélange cuit à 800° et on l'attribue à la présence de chloroapatites.

##### Mode opératoire :

a) On lave 5 g de minerai (broyé et passant au tamis de 120) à l'eau chaude dans un godet de centrifugation. On centrifuge et on décante un premier liquide clair. On recommence le lavage à l'eau chaude, puis on centrifuge à nouveau et on joint le nouveau liquide clair au premier. On recommence plusieurs fois cette opération jusqu'à épuisement en chlorures solubles. On peut alors doser à nouveau ceux-ci dans la totalité des liquides après les avoir réduits par évaporation douce.

b) Le résidu du lavage est mis à sécher à l'étuve à 105° dans le godet, puis on le récupère et on le mélange intimement à 10 g de CaF<sup>2</sup>sec, exempt de chlorures. Le mélange est disposé dans des nacelles de quartz que l'on introduit dans un four porté à la température de 800°C, et on l'y maintient durant six heures.

c) Le résidu de cette réaction en phases solides est lavé à l'eau chaude et on dose la chlore, dans ces eaux, par la méthode argentométrique déjà employée.

#### Résultats et Conclusions :

TABLEAU 5

Minerais	Cl total en g/T	Cl soluble en g/T	Cl associé à P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> en g/T	% P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> associé à Cl
Moulaire Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> .....	740	180	550	0,33
Tucquegnieux Calcaire (c. grise)	480	150	330	0,19
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>2</sub> ...	420	90	70	0,04
Moulaire Siliceux L <sub>2</sub> .....	340	230	110	0,07

(1) Dans le cas de trois minerais-types, la teneur en chlore est la somme du chlore extractible par lavage et du chlore lié aux phosphates de chaux du minerai.

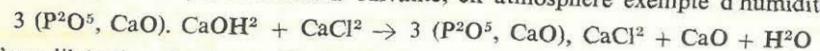
Au contraire, le minerai de Mont-Saint-Martin est différent et a une teneur relativement élevée en chlore non extractible à l'eau et non permutable par l'ion fluor.

(2) Nous avons ensuite calculé la teneur en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> associée à l'ion chlore sous forme de chloroapatite : 3 (P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, 3CaO), Ca Cl<sup>2</sup>, sachant que P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> % est égale à 6,0 × Cl %.

On constate alors que la teneur en chloroapatite est faible et nettement inférieure à la teneur en fluoroapatite, dont le pourcentage en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> oscille entre 0,52 et 1,05 % ; il est possible que les phosphates de chaux se soient saturés en fluor aux dépens du chlore.

#### Essais de détermination de la teneur en hydroxyapatite 3 (PO<sup>4</sup>)<sup>2-</sup>Ca<sup>3</sup>, CaOH<sup>2</sup>

Les résultats précédents pouvaient laisser croire à la présence d'hydroxyapatite, isomorphe des fluoro- et chloroapatites, et nous pensions le vérifier en nous appuyant, comme précédemment, sur les travaux de WALLAEYS et CHAUDRON relatifs aux réactions d'échange, à l'état solide, entre fluor et chlore, chlore et oxydrique, fluor et oxydrique dans les apatites. En effet, l'hydroxyapatite, mise en présence de CaCl<sup>2</sup> rigoureusement sec, donne lieu, à 800°, à la réaction suivante, en atmosphère exempte d'humidité :



s'accompagnant d'une libération de chaux, éliminable par simple lavage : la réaction alcaline des eaux de lavage permet de déceler la présence de chaux libre que l'on titre alors par acidimétrie. Il est cependant indispensable d'opérer en l'absence d'eau, donnant lieu à des réactions secondaires.

Dans le cas du minerai de fer, on ne peut songer à utiliser cette réaction car il se produit précisément, avant 800°, un départ d'eau de constitution des hydroxydes et des chlorites : ce dégagement de vapeur d'eau provoque alors, au sein du mélange solide, une hydrolyse perturbatrice de Ca Cl<sup>2</sup>, entraînant une erreur sur la détermination de la chaux libérée.

#### Remarque :

Des suintements de chlorure d'ammonium ont été constatés à travers les parois d'un haut-fourneau et on s'est efforcé alors de rechercher l'origine du chlore dans le coke métallurgique.

D'après NAQUET-RADIGUET (IRSID, Coke et fonte, n° 49, P. 105), une tonne de coke contiendrait 200 g de chlore ; les teneurs en chlore du minerai (340 à 740 g/T) sont plus élevées et, étant donnés les tonnages respectifs entrant en réaction, on voit que le chlore vient avant tout du minerai.

## DOSAGE DE L'IODE

### Principe de la méthode :

Nous avons adopté la méthode d'attaque par voie humide que préconisent E. KAHANE et H. RASCH pour le dosage de l'iode présent dans les phosphates de chaux naturels (36).

Ces minéraux libèrent leur iode sous forme de chlorure d'iode volatil, par action de l'acide chlorhydrique concentré.

L'iode est totalement recueilli dans un barboteur contenant de l'eau de brome par une attaque en deux étapes : la première chlorhydrique, la seconde en présence d'acide sulfurique concentré qui entraîne les dernières traces d'iode et de HCl. Cet iode, oxydé en iodate, après élimination du brome en excès, est titré à l'hyposulfite en milieu acétique suivant la technique habituelle.

Dans le cas des minerais de fer, la présence d'une grande quantité de fer ferrique laisse prévoir qu'une partie de l'iode peut distiller à l'état libre, par suite de l'oxydation, par Fe Cl<sup>3</sup>, des iodures susceptibles d'être associés aux phosphates de chaux du minerai. Cette réaction secondaire n'empêche pas le départ d'une partie de l'iode sous forme de chlorure d'iode.

### Agents perturbants :

E. KAHANE a montré que les différentes impuretés entraînaient (As, F, Si) ne perturbent pas les résultats. Mais dans le cas du minerai la présence de fer ferrique, entraîné au cours de la distillation sous forme de chlorure FeCl<sup>3</sup>, nous a amenés à modifier la méthode en fin de dosage car il oxyde l'iodure de potassium introduit en excès en vue de la réaction de titrage.

Nous avons éliminé cette cause d'erreur en acidifiant la solution finale par le bifluorure d'ammonium F<sup>2</sup>H(NH<sup>4</sup>), de préférence à l'acide acétique : il présente en effet le double avantage de complexer l'ion Fe<sup>3+</sup> et de tamponner la solution à ph = 3,5 environ qui convient pour le titrage par S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> Na<sup>2</sup> de l'iode libéré (37).

### Mode opératoire :

Toutes les déterminations ont été faites sur des prises d'essai de 15 g de minerai de fer broyé et passant au tamis de 120.

#### Réactifs :

- Acide Chlorhydrique concentré (d = 1,19).
- Acide sulfurique concentré (d = 1,81).
- Eau de Brome (5 cm<sup>3</sup> Br + 18 g BrK + 500 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>O).
- Ammoniaque 1/1.
- Bifluorure d'ammonium pur F<sup>2</sup>HNH<sup>4</sup>, solide.
- Iodure de potassium solide R.P.
- Solution de S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> Na<sup>2</sup> N/100.
- Empois d'amidon fraîchement préparé.

1) Le barboteur en W est rempli de 10 cm<sup>3</sup> d'eau de brome, tandis que, dans le ballon rodé de 300 cm<sup>3</sup>, on introduit la prise d'essai puis lentement 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré dans le cas d'un minerai siliceux, ou 75 cm<sup>3</sup> dans le cas d'un minerai calcaire (Schéma : Fig. 8).

Le barboteur est alors assujéti sur le ballon d'attaque et l'ensemble est disposé de façon à réfrigérer les boules de l'absorbeur par un mélange (eau + glace).

On chauffe modérément au début, puis on pousse ce chauffage pendant 15 minutes jusqu'à épuisement de la liqueur, et on arrête la distillation.

Dans cette première attaque, la majeure partie de l'acide libre a distillé et se dissout dans la solution de barbotage avec un grand dégagement de chaleur et il est indispensable de refroidir le barboteur ; mais la dissolution de l'acide chlorhydrique gazeux s'accompagne aussi d'une dépression et d'une aspiration dont il faut se méfier.

2) On débranche le barboteur et on refroidit le ballon ; on transvase une partie du contenu du barboteur dans une fiole d'Erlenmeyer et on y ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'eau de Brome.

Tout en refroidissant le ballon, et en l'agitant, on verse lentement 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et on adapte le barboteur.

Le chauffage est repris avec précaution et l'ébullition est maintenue pendant 10 minutes environ. Au bout de ce temps, il se forme une boue jaunâtre épaisse donnant lieu à des projections.

3) On transvase totalement le contenu du barboteur et on le joint à la première partie récupérée. On neutralise cette solution acide par de l'ammoniaque diluée 1/1, jusqu'à ph 7, la coloration orangée du brome

devenant jaune clair. On chasse le brome par ébullition. Après refroidissement de la solution, on introduit 3 g de biftuorure d'ammonium solide, on vérifie le pH de la solution (3,5) et on ajoute enfin IK solide en excès. On attend quelques minutes en agitant fortement la solution; on introduit alors seulement l'empois d'amidon pour mettre en évidence la teinte bleue-violette caractéristique.

On titre l'iode libéré par une solution d'hyposulfite de soude, de titre  $t$  N/100 avec une microburette (graduée au 1/100 de  $\text{cm}^3$ ).

Si  $N$  désigne le nombre de  $\text{cm}^3$  de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ , nécessaires pour titrer l'iode et si l'on est parti d'une prise d'essai de 15 g de minerai, la teneur en iode est donnée par la formule:

$$I = 1,41 \times N \times t \times 10^4 \text{ gr/T de minerai de fer}$$

Un essai à blanc, mené comme dans le cas du minerai, montre qu'il n'y a pas de terme correctif.

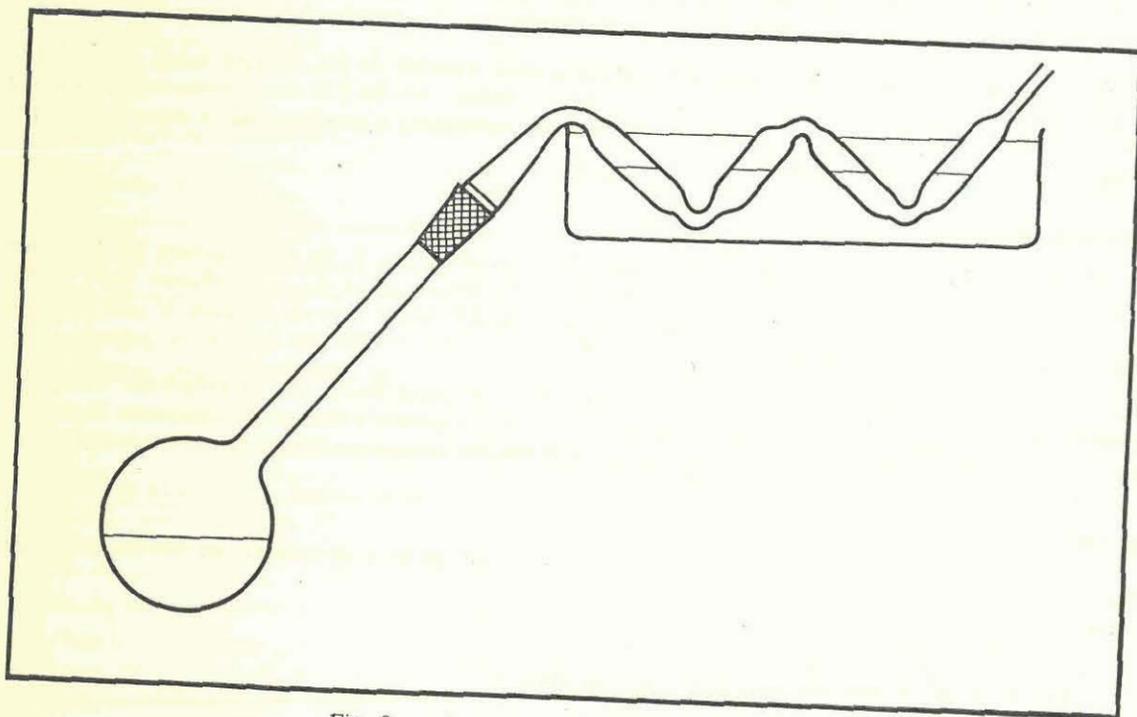


Fig. 8. — Appareil de distillation de l'iode.

#### Caractérisation de l'iode :

Deux essais ont été effectués sur 15 g de minerai de Moulaine Siliceux suivant le mode opératoire précédent en vue de procéder à l'identification spécifique de l'iode : on remplace simplement l'eau de brome par 15  $\text{cm}^3$  d'eau distillée.

Après les deux distillations, le contenu du barboteur est transvasé dans une petite ampoule à décanter avec 20  $\text{cm}^3$  d'eau de lavage et 1  $\text{cm}^3$  de chloroforme. Après agitation, la couche chloroformique est séparée et on constate déjà une très légère teinte violacée de cette phase, ce qui indiquerait la présence d'iode libre dans le distillat recueilli dans l'eau pure.

La phase aqueuse, récupérée dans une fiole conique à bouchon rodé, est additionnée de quelques cristaux de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  ; on agite énergiquement la solution avec 0,5  $\text{cm}^3$  de chloroforme : on n'a pu alors déceler la coloration violette.

..

#### Résultats et Conclusions :

TABLEAU 6

Minerais	g I/T. de minerai	% P	I/P $\times 10^4$
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> .....	1,06	0,72	1,47
Tucquegnieux Calcaire (c. grise)	1,12	0,74	1,51
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>3</sub> ..	1,75	0,67	2,61
Moulaine Siliceux L <sub>2</sub> .....	1,54	0,82	1,87

1) La teneur en iode, extrêmement faible, est sensiblement identique pour tous ces minerais.

*Le rapport des teneurs en iode et en phosphore varie dans de faibles limites.*

2) D'après KAHANE, les teneurs en iode des phosphates d'Afrique du Nord sont comprises entre 7,5 et 104 g à la tonne, avec une moyenne de 25 g à la tonne. Si l'on suppose alors que ces gisements sont constitués de phosphates de chaux purs du type apatites, la teneur en phosphore est égale à 18 % dans le cas de la fluoroapatite, à 17,8 % pour la chloroapatite et 18,5 % pour l'hydroxyapatite, et avec une teneur moyenne de 25 g I à la tonne, le rapport I/P  $\times 10^4$  vaut respectivement : 1,38 - 1,40 - 1,35.

On constate que les valeurs de I/P  $\times 10^4$  trouvées pour les minerais de fer sont très proches de cette valeur moyenne.

#### Détermination de chlore et d'iode dans les poussières de gaz de haut-fourneau.

Les chlorures et les iodures alcalins, étant volatils, sont entraînés par les gaz et nous avons dosé ces éléments dans les poussières primaires et secondaires (COTTRELL) provenant d'un circuit d'épuration de gaz de haut-fourneau de Mont-Saint-Martin.

#### (I) Poussières primaires :

Elles représentent environ 75 % du tonnage total des poussières et on peut admettre que l'on recueille 30 T/jour en moyenne, à chacune des quatre bouteilles primaires du circuit, pour une production de 800 tonnes de fonte/jour dans l'ensemble des trois hauts-fourneaux de cette usine.

En première approximation, leur composition est très proche de celle des minerais de fer, avec cette différence qu'elles contiennent de la chaux et de la magnésie libres, et environ 6 % de carbone.

Nous avons déterminé d'une part, la teneur totale en chlore et en iode de ces poussières ; d'autre part, nous avons recherché le pourcentage d'iode et de chlore extractible par simple lessivage de ces poussières à l'eau chaude, en vue d'une récupération industrielle simple et peu coûteuse de ces éléments.

**Mode opératoire :** 10 ou 20 g de poussières broyées (tamis 120) sont mis à bouillir, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec dix fois leur poids d'eau pendant une heure. On effectue les dosages de I et Cl sur des parties aliquotes des filtrats ajustés à 250 cc ou 500 cc.

Craignant que le carbone, assez abondant, ne joue un rôle absorbant vis-à-vis des iodures et des chlorures au moment du lavage, nous avons étudié l'influence de la calcination avant lavage et de la température de calcination sur la teneur en iode et chlore extractibles.

#### Résultats :

Tous les chiffres suivants sont rapportés aux poussières brutes.

TABLEAU 7

Echantillons	Iode totale en g/T	Iode extractible en g/T	Chlore total en g/T		Chlore extractible en g/T
Poussières brutes .....	25	15	1.430*	1.520*	1.080
Poussières calcinées à 400°C.....		15			1.080
Poussières calcinées à 600°C.....		Rien			780

\* Nota : Le chiffre de 1430 g/T a été obtenu par fusion à CO<sup>3</sup>K Na des poussières.  
Le chiffre de 1520 g/T a été obtenu par attaque nitrique à 10 % des poussières.

Conclusions :

La calcination à 400°C ne modifie pas les résultats du lessivage des poussières brutes.

A 600°C, la perte en iode est totale, et partielle pour le chlore : ceci tient sans doute à la composition des poussières riches en Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et en C. Au cours du grillage oxydant au moufle ; l'iode est entraîné dans le départ de CO<sup>2</sup>, ainsi qu'une partie des chlorures. Ce fait, signalé par de nombreux auteurs, explique en particulier que la teneur totale en chlore soit déficitaire si on la détermine par fusion à CO<sup>3</sup>KNa, en présence de carbone.

Il n'y a donc pas intérêt à calciner ces poussières avant leur lessivage. Mais on ne peut envisager la récupération industrielle de ces halogènes dans les poussières primaires car leur teneur ne constitue qu'un enrichissement faible par rapport aux minerais.

(II) Poussières d'épuration électrique (COTTRELL) :

Leur tonnage est moins important que celui des poussières primaires, dans le cas d'une épuration secondaire effectuée uniquement par voie sèche. A l'usine de Mont-Saint-Martin, on recueille, pour la moitié du volume total des gaz, 7 T/jour par épuration électrique.

Ces poussières sont très fines, de faible densité et riches en carbone.

Le mode opératoire du lessivage est celui indiqué pour les poussières primaires, avec la modification suivante :

Dosage de l'iode : (dans les eaux de lavage)

Pour éviter une action perturbatrice des ferrocyanures abondants dans ces poussières et solubles, on les élimine en milieu acide par SO<sup>4</sup>Zn qui précipite le ferrocyanure de zinc. On libère l'iode des iodures par NO<sup>2</sup>K en milieu acide et on l'extrait par de petites portions de CCl<sup>4</sup>, dans une ampoule à décanter. Il est titré par S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> Na<sup>2</sup> N/100 dans la solution de tétrachlorure.

Résultats : Les teneurs sont rapportées aux poussières brutes.

TABLEAU 8

Eléments	Teneur
Cl total	30 kg/T
Cl extractible	25 à 28 kg/T
Iode extractible	145 à 180 g/T
[Fe(CN) <sup>6</sup> ] <sup>4-</sup>	8 kg/T

Conclusions :

Ces teneurs représentent un enrichissement important par rapport aux minerais de fer utilisés dans ces hauts-fourneaux. Ces résultats joints à la forte teneur en fluor (0,63 %) de ce même type de poussières, indiquent que les poussières les plus fines se concentrent en halogènes.

A raison de 7 T/jour de ces poussières, la production journalière en iode s'élèverait à 1,500 Kg environ et, en chlore, à 180 Kg.

Par comparaison avec ces chiffres, nous indiquerons que, dans une aciérie allemande (Huckingen-Duisbourg) (38) possédant 4 hauts-fourneaux, le tonnage journalier en poussières fines s'élevait à 17,5 T et on récupérerait, par lavage et traitement approprié :

250 Kg de sel brut/T de poussières dont	175 Kg/T KCl (pur à 98,5 %) .....	} 3,35 T/jour KCl
	13 Kg/T KCl (à 98 %) .....	
	14 Kg/T NaCl + 7 Kg/T KCl .....	
	350 g Iode/T .....	

\*\*

III. — RESULTATS ET CONCLUSIONS

TABLEAU 9

Minerais	% P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> associé à F	% P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> associé à Cl	% P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> apatites	% P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> combiné à Ca	% P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> combiné à Fe	% P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> total
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> - L <sub>2</sub> .....	0,87	0,33	1,20	1,30	—	1,30
Tucquegnieux Calcaire (couche grise) .....	0,93	0,19	1,12	1,45	0,07	1,52
Mont - Saint - Martin Sili- ceux L <sub>1</sub> .....	1,05	0,04	1,09	1,17	0,23	1,41
Moulaine Siliceux L <sub>1</sub> .....	0,52	0,07	0,59	1,37	0,12	1,49

Nous avons rassemblée, sur un même tableau, les résultats sur l'étude de la répartition du phosphore obtenus par la méthode d'attaque sélective à Na<sup>2</sup>S (colonnes 4 et 5) et par la détermination des halogènes (colonnes 1, 2 et 3).

Si les teneurs en phosphates de chaux du type apatites sont inférieures aux teneurs totales en phosphates de chaux, on remarque cependant que l'étude des halogènes confirme que la majeure partie de P<sup>2</sup>O<sup>3</sup> est combiné au calcium, sauf pour le minerai de Moulaine Siliceux.

Pour interpréter l'écart entre les teneurs des colonnes 3 et 4, nous devons indiquer que nous n'avons pas réussi à déterminer la teneur en hydroxyapatite, ni celle en carbonatapatite et que les minerais de fer contiennent aussi des phosphates de chaux différents des apatites, du type dahlite : 2 (P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, 3CaO), CO<sup>3</sup>Ca, H<sup>2</sup>O, constituant des débris osseux.

(2) Teneurs en carbonate de calcium CO<sup>3</sup>Ca, déduites de cette étude :

— Pour les fluoro et chloroapatites des minerais, nous devons combiner 10 CaO à 3 molécules de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

Nous déterminerons directement par la suite la teneur en CO<sup>2</sup> lié à CaO par une méthode valable aussi bien pour la calcite que pour la carbonatapatite. Afin d'éviter de compter deux fois la chaux des phosphocarbonates, nous n'en tiendrons pas compte dans ce chapitre.

— Nous ferons intervenir le % de  $\text{CO}^2$  lié à  $\text{CaO}$  dans l'étude de la répartition de l'anhydride carbonique entre  $\text{CaO}$  et  $\text{FeO}$  : on n'a donc pas à tenir compte du carbonate de calcium des phosphocarbonates.

Devant l'impossibilité de déterminer le % en hydroxyapatite  $3(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3, \text{CaOH}^2$ , nous associons 3  $\text{CaO}$  à 1 molécule de  $\text{P}^2\text{O}^5$  en adoptant la formule  $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3, x\text{H}^2\text{O}$ , pour les phosphates tricalciques hydratés, isomorphes ou non d'une apatite. Ainsi, nous ne commettons pas d'erreurs importantes dans le calcul de la teneur en chaux associé aux phosphates des minerais.

Si on suppose alors que les chlorites de ces minerais ne sont pas calciques, la différence entre la teneur totale en chaux et celle précédemment calculée fournit la teneur maxima en chaux combinée à l'anhydride carbonique  $\text{CO}^2$  et la teneur maxima en carbonate de calcium  $\text{CO}^3\text{Ca}$  (calcite, dolomie, ankérites ou carbonates complexés de  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  et  $\text{Fe}$ ).

La connaissance de la teneur totale en  $\text{CO}^2$  et de la teneur maxima liée à  $\text{CaO}$  permet aussi de calculer par différence le % minimum de  $\text{CO}^2$  combiné à  $\text{MgO}$  et  $\text{FeO}$  :

TABLEAU 10

Minerais	% CaO total	% CaO associé à $\text{P}^2\text{O}^5, \text{F}, \text{Cl}$	% CaO combiné à $\text{CO}^2$	% $\text{CO}^3\text{Ca}$ calculé	% $\text{CO}^3\text{Ca}$ An. Th. Pond <sup>le</sup>	% $\text{CO}^3\text{Ca}$ GUINARD
Moulaine Calcaire $L_1 - L_2$	25,30	1,69	23,60	42,16	50,0	43,20
Tucquegnieux Calcaire (couche grise) .....	17,70	1,85	15,85	28,35	28,20	31,63
Mont - Saint - Martin Siliceux $L_3$ .....	2,40	1,51	0,89	1,60	2,0	3,52
Moulaine Siliceux $L_3$ ....	4,15	1,68	2,47	4,40	4,0	7,41

Nous avons alors comparé nos résultats à la teneur théorique en  $\text{CO}^3\text{Ca}$ , calculée par la méthode de M. GUINARD (colonne 6) et à la teneur obtenue expérimentalement par M. MICHEL, en analyse thermopondérale (colonne 5).

a) Pour trois minerais, les teneurs en  $\text{CO}^3\text{Ca}$  déduites de notre étude sont très proches des teneurs expérimentales de M. MICHEL.

b) Il existe un écart normal entre nos chiffres et ceux de M. GUINARD qui a supposé toute la chaux à l'état de calcite  $\text{CO}^3\text{Ca}$ , et cet écart est plus sensible dans les minerais siliceux que dans les minerais calcaires.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA RÉPARTITION DE L'ION CARBONIQUE

Introduction :

L'étude microscopique révèle l'existence de calcite  $\text{CO}^3\text{Ca}$ , en cristaux constituant souvent une grande partie de la gangue, mais ne permet pas d'identifier nettement la nature des minéraux où se trouve combinée la magnésie  $\text{MgO}$  : celle-ci peut se trouver en partie sous forme de carbonate dans le ciment, soit en *gioberite*  $\text{CO}^3\text{Mg}$ , soit plus probablement associé au carbonate de calcium en *dolomie*  $\text{CO}^3\text{Ca}$ ,  $\text{CO}^3\text{Mg}$ , mais elle peut aussi se rencontrer dans des chlorites magnésiennes, du type *chamosite*, dans des proportions inconnues.

De plus, l'observation minéralogique a depuis longtemps décelé la présence de *sidérose*  $\text{CO}^3\text{Fe}$ , existant aussi bien dans le ciment que dans les oolites, et entrant dans la composition du minerai pur, au même titre que les chlorites.

Par ailleurs, à côté de la dolomie proprement dite, on peut rencontrer des *breunérites*  $\text{CO}^3$  ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ) du type calcite, et des *ankérites*  $\text{CO}^3\text{Ca}$ ,  $\text{CO}^3$  ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ) du type dolomie.

Nous nous proposons, dans cette étude, de déterminer la proportion d'anhydride carbonique combinée d'une part à  $\text{FeO}$ , d'autre part à l'ensemble ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ), en comptant comme fer ferreux le manganèse combiné à  $\text{CO}^2$ .

Une méthode d'attaque sélective du minerai aux sels de sodium de l'acide E.D.T.A. permet de doser directement le  $\text{CO}^2$  propre à la sidérose, après élimination des autres carbonates. L'attaque sélective à  $\text{Na}^2\text{S}$  élimine tous les carbonates de fer conduit à la détermination directe de la teneur en  $\text{CO}^2$  combiné à la chaux et à la magnésie.

Rappel de généralités :

La sidérose  $\text{CO}^3\text{Fe}$  est un carbonate de fer à réseau simple, du type calcite. Ce minéral se caractérise par sa stabilité remarquable vis-à-vis des agents chimiques (39).

Les breunérites sont constituées de cristaux isomorphes de  $\text{CO}^3\text{Fe}$  et de  $\text{CO}^3\text{Mg}$  (sans composés définis) ; ces carbonates se rattachent au type calcite et répondent à la formule générale  $\text{CO}^3$  ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ).

On désigne par ankérite, une combinaison répondant à la formule générale :  $\text{CO}^3\text{Ca}$ ,  $\text{CO}^3$  ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ) du type dolomie où  $\text{Fe}$  se substitue partiellement à  $\text{Mg}$ . Selon Y. SCHWOB, ces minéraux seraient constitués de cristaux mixtes de dolomie normale ( $\text{CO}^3\text{Ca}$ ,  $\text{CO}^3\text{Mg}$ ) et de ferrodolomie hypothétique ( $\text{CO}^3\text{Ca}$ ,  $\text{CO}^3\text{Fe}$ ), en proportions non définies ; il faut considérer que c'est un motif cristallin différent du précédent du fait de l'introduction en proportions équimoléculaires des ions  $\text{Ca}$ , non substituables par  $\text{Mg}$  et  $\text{Fe}$ .

Tous ces corps cristallisent dans le système rhomboédrique.

∴



La moyenne des résultats (25,20 % et 25,75 %) donne 25,50 %  $\text{CO}^2$  associé à  $\text{FeO}$  ( $\text{CO}^3\text{Fe} = 67,06\%$ ), pour une teneur calculée de 25,60 %. L'accord est satisfaisant.

3. — **Conclusion** : La méthode préconisée permet donc de doser directement la teneur en  $\text{CO}^3\text{Fe}$  d'une breunérite, ou de connaître la répartition du  $\text{CO}^2$  entre Fe et Mg, sans passer par le dosage du fer ferreux. Elle permet ainsi d'isoler les cristaux de  $\text{CO}^3\text{Fe}$  de ceux de  $\text{CO}^3\text{Mg}$  dans le cas d'une breunérite.

Cependant, on peut se demander si la sidérose proprement dite ne subit pas une très légère attaque de la part du réactif.

4. — **Essai de détermination de la solubilité de la sidérose pure dans la solution d'attaque :**

La méthode précédente fournit un moyen de séparation de la sidérose pure dans les échantillons de fer spathique et permet ainsi de déterminer la fraction de sidérose dissoute dans un volume donné de la solution du sel désodique  $\text{Na}^2\text{H}^2$  (E.D.T.A.) à  $\text{ph} = 9,4$ .

A cet effet, nous avons éliminé les cristaux de  $\text{CO}^3\text{Mg}$  dans 0,200 g de fer spathique traités par 250 cc de solution « complexante ». Ce traitement conduit à un résidu de sidérose (0,1321 g) pratiquement pur. Sur une partie, on a dosé le  $\text{CO}^2$  total ; sur une autre partie, on a déterminé la teneur en  $\text{CO}^2$  après traitement de la prise d'essai par 100 cc de réactif, suivant le mode opératoire indiqué plus loin.

Les deux essais ont conduit à la même teneur en  $\text{CO}^2$ . On peut alors affirmer que la sidérose pure  $\text{CO}^3\text{Fe}$  ne se dissout pas dans le réactif d'attaque sélective, à  $\text{ph} = 9,4$ , qu'il s'agisse d'une dissolution physique à saturation, ou de la formation du complexe avec le fer ferreux. Ce résultat confirme la remarquable stabilité de ce minéral vis-à-vis des agents chimiques.

(C) **Attaque de l'ankérite de Styrie par le sel  $\text{Na}^2\text{H}^2$  (E.D.T.A.) à  $\text{ph} = 9,4$  :**

1. — **Analyse :**

L'échantillon est légèrement teinté en brun clair par des oxydes de fer. On le broie pour qu'il passe entièrement au tamis de 120.

$\text{FeO} = 20,74\%$	$\text{CO}^2$ associé à $\text{FeO} = 12,58\%$	$\text{CO}^3\text{Fe} = 33,32\%$
$\text{CaO} = 27,71\%$	$\text{CO}^2$ associé à $\text{CaO} = 21,76\%$	$\text{CO}^3\text{Ca} = 49,47\%$
$\text{MgO} = 6,84\%$	$\text{CO}^2$ associé à $\text{MgO} = 7,54\%$	$\text{CO}^3\text{Mg} = 14,40\%$
$\text{CO}^2 = 41,12\%$	$\text{CO}^2$ total = 41,88 %	Total = 97,19 %

L'ankérite traitée répondrait donc à la composition : 49,47 %  $\text{CO}^3\text{Ca}$ , 47,72 %  $\text{CO}^3$  (Mg, Fe).

2. — **Attaque de l'ankérite par 250 cc de réactif ( $\text{ph} = 9,4$ ) :**

Un premier essai a été effectué sur 0,200 g, c'est-à-dire en présence d'un excès de 160 cc de versénate, suivant le mode opératoire indiqué plus loin. La teneur en  $\text{CO}^2$  du résidu final est alors égale à 3,31 %  $\text{CO}^2$  associé à  $\text{FeO}$ , pour une teneur calculée à 12,58 %.

Ce résultat surprenant laisserait pressentir une très forte dissolution de la partie  $\text{CO}^3\text{Fe}$  de l'échantillon dans le réactif d'attaque. On constate d'ailleurs que le résidu d'attaque par 250 cc est très faible.

Un second essai a été mené sur 0,100 g d'ankérite dans les mêmes conditions opératoires : avec 150 cc de réactif, à ébullition, la dissolution de l'échantillon est presque assurée ; avec 200 cc au total, on constate la dissolution totale de cette prise d'essai ; il reste seulement un peu de quartz et d'hydroxyde ferrique.

Cependant, on procède aux vérifications suivantes :

a) Il ne reste que 0,45 % de fer dans le résidu solide, contre 16,50 % fer total.

b) Après destruction du composé organique, le dosage du fer (16 %) dans le filtrat d'attaque montre bien que la totalité du fer est passée en solution contre toute attente.

3. — **Conclusion** : Le comportement du fer dans l'ankérite est totalement différent de celui du fer dans la breunérite.

Le fer ferreux de  $\text{CO}^3\text{Fe}$  est complètement complexé à  $\text{ph} = 9,4$ , dans ce cas, et la méthode préconisée est en défaut : elle ne permet pas de doser directement la teneur en  $\text{CO}^3\text{Fe}$  d'une ankérite, car cette partie est complètement dissoute, comme  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$ , en présence d'une quantité convenable de réactif. Le sel disodique  $\text{Na}^2\text{H}^2$  (E.D.T.A.) à  $\text{ph} 9,4$  constitue simplement un réactif sélectif d'attaque dissolvante pour l'ankérite.

Il semblerait donc que, dans ce carbonate complexe,  $\text{Fe}^{2+}$  ait exactement les mêmes propriétés que Mg dans le réseau cristallin de l'ankérite, vis-à-vis du réactif utilisé.

**Application au dosage de la sidérose dans les minerais de fer :**

Dans le cas des minerais de fer, la méthode d'attaque sélective au sel disodique de l'acide E.D.T.A., à  $\text{ph} = 9,4$ , élimine en solution la calcite, la giobertite, la dolomie et les ankérites, et ne laisse inattaquée que la sidérose vraie  $\text{CO}^3\text{Fe}$ , dont on détermine la teneur sur le résidu solide du traitement.

**Choix de la prise d'essai :**

On sait qu'une partie de la chaux est liée aux phosphates et une partie de  $\text{MgO}$  est présente dans les chlorites, mais on suppose que la totalité de  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  est sous forme de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$  et on choisit une prise d'essai compatible avec les résultats relatifs à l'attaque totale des échantillons naturels de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$ .

On est ainsi assuré de dissoudre les quantités réelles de ces deux minéraux.

Ainsi, avec un volume total de réactif égal à 250 cc, les prises d'essai sont :

Minerais	
Moulaine Calcaire $L_1 - L_2$ .....	1 g
Tucquegnieux Calcaire (couche grise).	1 g
Mont-Saint-Martin Siliceux $L_3$ .....	3 g
Moulaine Siliceux $L_4$ .....	2 g

**Remarques :**

1. — Dans des essais préliminaires sur le minerai de Moulaine Siliceux nous avons soumis des prises d'essai de 3 g de minerai à des volumes croissants de réactif d'attaque : 100 cc, 150 cc, 200 cc et 250 cc, et nous avons déterminé chaque fois la teneur en  $\text{CO}^2$  du résidu solide.

On note alors une diminution régulière de cette teneur (fig. 9) et la courbe indique par extrapolation qu'il faut entre 330 et 340  $\text{cm}^3$  de solution complexante 0,1 M pour obtenir la valeur réelle 2,36 %  $\text{CO}^2$ . Or, dans le choix de la prise d'essai, on a vu qu'il faut au moins 110 cc de solution pour éliminer la totalité de la chaux et de la magnésie dans 1 g de ce minerai : il en faut  $3 \times 110 = 330$  cc pour 3 g.

2. — En recherchant Ca et Mg dans le résidu du traitement au sel disodique, à  $\text{ph} = 9,4$ , nous avons vérifié que :

a) Il ne reste pas de calcium dans le minerai de fer traité, à ce  $\text{ph}$ , par une solution 0,1 M du sel disodique de l'acide E.D.T.A.

b) Il reste une partie de la magnésie qui peut être attribuée aux chlorites, bien que celles-ci soient légèrement attaquées au cours de ce traitement alcalin.

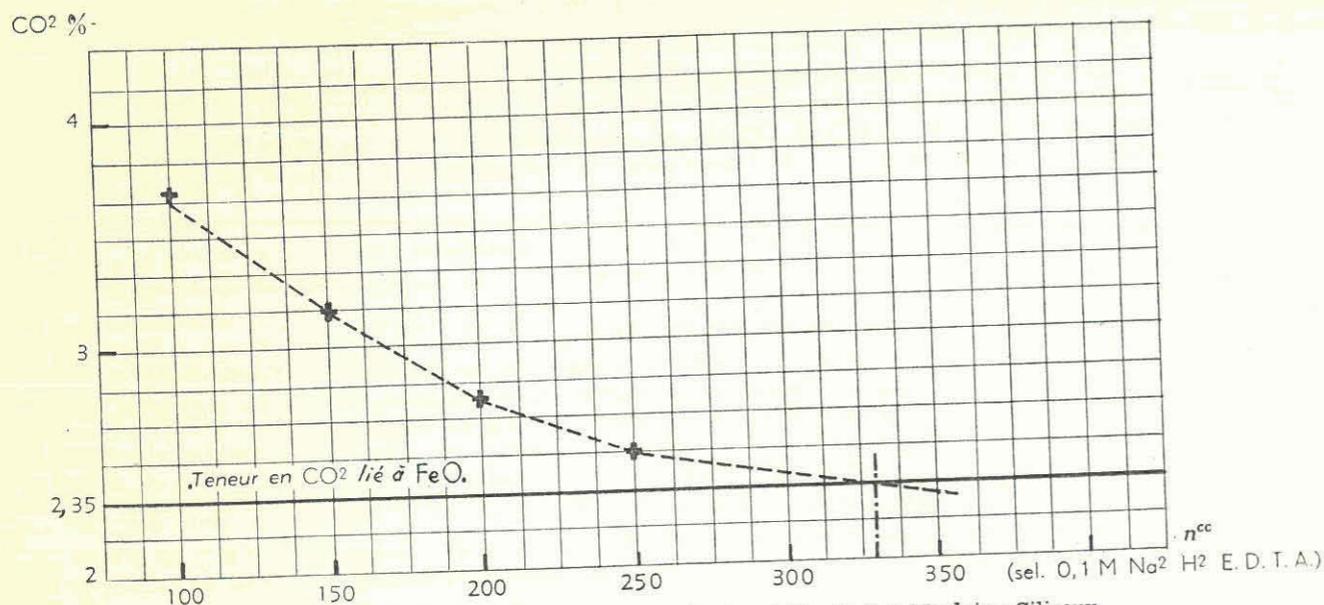


Fig. 9. — Variation de la teneur en CO<sub>2</sub> du résidu de 3 g Moulaine Siliceux, en fonction du volume du réactif complexant.

**Mode opératoire :**

**1. — Réactifs à utiliser :**

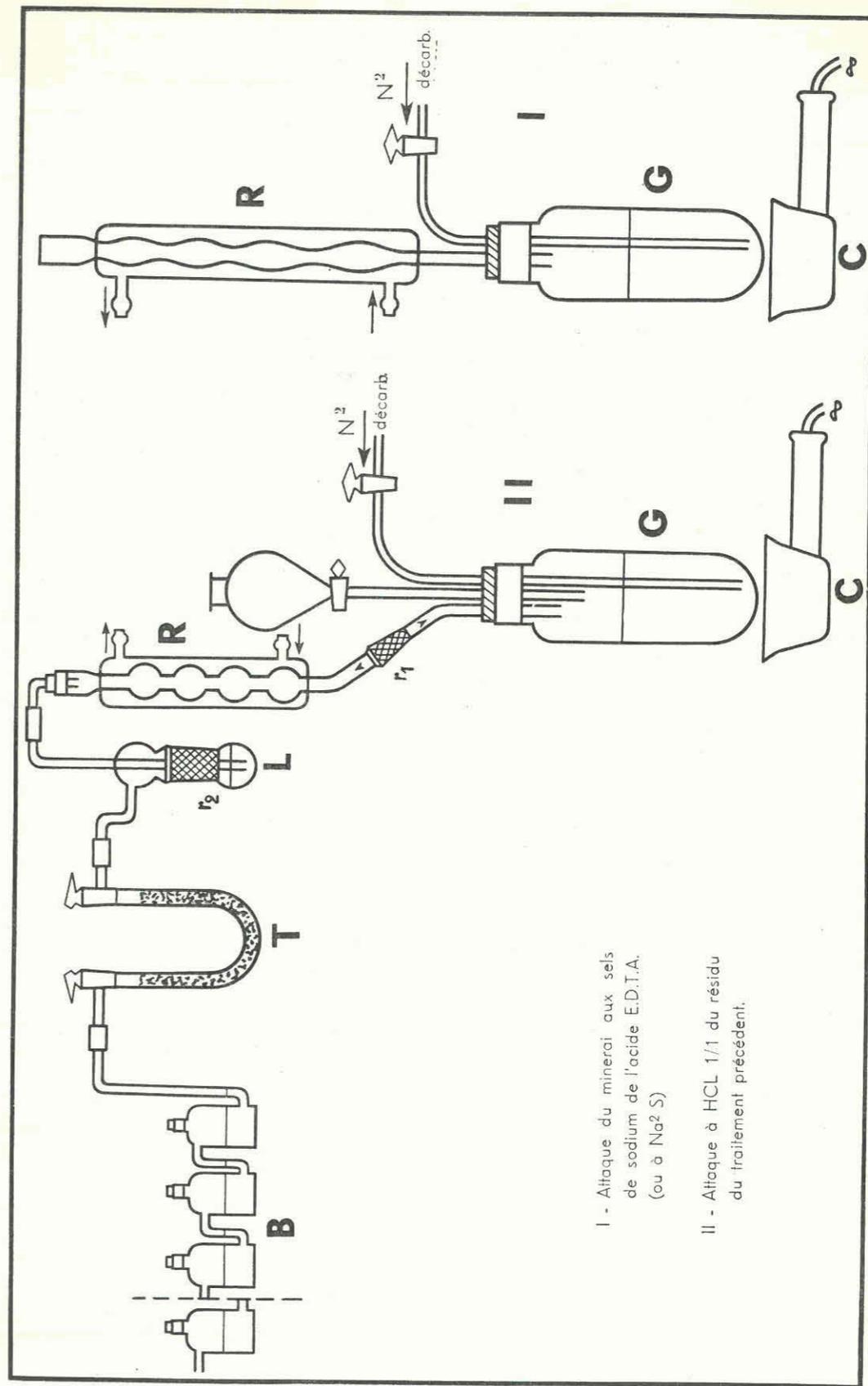
- Solution 0,1 M du sel disodique de l'acide E.D.T.A., amenée à ph=9,4 par des pastilles de soude caustique.
- Acide chlorhydrique 1/1, d=1,09
- Solution titrée de soude N/5
- Solution titrée d'acide chlorhydrique N/5
- Chlorure de Baryum BaCl<sub>2</sub>, en cristaux.

2. — La prise d'essai est attaquée, à ébullition, par une première portion de 100 cc de la solution du sel disodique, dans un godet de centrifugation de 300 cc (schéma de l'appareil, fig. 10), muni d'un réfrigérant ascendant, et avec barbotage d'azote car nous avons remarqué auparavant que l'oxygène de l'air favorise l'oxydation de CO<sup>2+</sup>Fe en milieu alcalin et conduit alors à la précipitation de Fe(OH)<sub>3</sub> aux dépens de cette sidérose. Puis on centrifuge le mélange après refroidissement et on décante; le résidu solide est repris par une deuxième portion de 100 cc, dans les mêmes conditions, puis on centrifuge à nouveau. Enfin, on effectue une dernière attaque par 50 cc de solution, on centrifuge et on décante. Le résidu solide est lavé à l'eau chaude dans le godet, puis centrifugé une dernière fois. On décante les eaux de lavage.

3. — On adapte le dispositif représenté sur la fig. 10, afin d'attaquer par 150 cm<sup>3</sup> de HCl 1/1 le résidu précédent dans le godet lui-même. Le gaz carbonique libéré est entraîné par un courant d'azote décarbonaté et recueilli dans un barboteur contenant un volume connu en excès de solution titrée de soude N/5.

Après avoir chauffé le godet pendant 45 minutes environ on débranche et on vide le barboteur dans un bécher. L'excès de soude non saturée en CO<sup>2+</sup>Na par CO<sup>2</sup> est alors titré en retour par HCl  $\frac{N}{5}$ , en présence de phtaléine comme indicateur, après précipitation de CO<sup>2+</sup>Ba par du chlorure de baryum solide (dosage de Winkler): on fait une première lecture au virage de la phtaléine du rose à l'incolore; puis on finit le titrage en présence d'hélianthine (ou de rouge de méthyle) jusqu'au virage au rose de l'indicateur, indiquant la dissolution totale de CO<sup>2+</sup>Ba: on fait alors une seconde lecture. La différence des lectures fournit le volume de HCl  $\frac{N}{5}$  effectivement nécessaire pour libérer le CO<sup>2</sup> absorbé par la solution de soude titrée et lié par conséquent à FeO dans la sidérose.

Il convient d'apporter un terme correctif dû au carbonate que contient la soude titrée.



I - Attaque du minéral aux sels de sodium de l'acide E.D.T.A. (ou à Na<sub>2</sub>S)

II - Attaque à HCl 1/1 du résidu du traitement précédent.

B: Barboteur systématique, rempli de NaOH N/5.  
C: Chauffage électrique avec épurateur.

G: Godet de centrifugation (300 cc) (r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>: rodages).

Fig. 10. — Appareil pour le dosage du CO<sub>2</sub> lié à FeO (ou à CaO + MgO).

L: Laveur à SO<sub>2</sub>H<sup>-</sup> conc. (retient HCl).

R: Réfrigérants ascendants.

T: Tube en U rempli de SO<sup>2+</sup>Cu anhydre sur ponce calcinée (fixe H<sub>2</sub>S).

Résultats :

TABLEAU II

Minerais	% CO <sup>2</sup> combiné à FeO	% CO <sup>2</sup> Fe sidérose	% CO <sup>2</sup> Fe GUINARD
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> .....	0,22	0,57	—
Tucquegnieux Calcaire (c. grise)	0,70	1,84	2,39
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>3</sub> ..	0,36	0,94	—
Moulaine Siliceux L <sub>3</sub> .....	2,36	6,18	3,74

Discussion :

Nous devons rappeler que les chiffres de la deuxième colonne ne tiennent pas compte du % en CO<sup>2</sup>Fe pouvant exister dans des ankérites et que ce carbonate de fer peut provenir aussi de breunérites.

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par la méthode de calcul de M. GUINARD, nous voyons effectivement que les deux minerais les plus riches en sidérose, d'après notre méthode, sont ceux qu'indique le calcul théorique.

Il est à prévoir que le minerai de Tucquegnieux, riche en chaux et en magnésie, doit contenir des ankérites, ce qui expliquerait une teneur expérimentale en sidérose inférieure à la teneur donnée par M. GUINARD.

L'analyse thermopondérale et l'analyse thermique différentielle ne permettent pas encore de doser quantitativement la sidérose sur le minerai de fer brut car elle se dissocie à 550°, température à laquelle simultanément les chlorites se déshydratent; ces études fournissent cependant des indications qualitatives utiles.

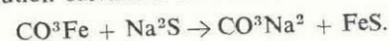
C'est ainsi que M. CAPDECOMME a reconnu la présence de sidérose dans les trois derniers minerais-types, par analyse thermopondérale.

\*\*

II. — DOSAGE DU CO<sup>2</sup> LIE A (CaO + MgO) PAR ATTAQUE SELECTIVE AU SULFURE DE SODIUM Na<sup>2</sup>S

Principe de la méthode :

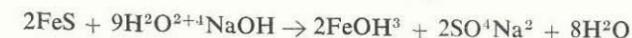
Afin de séparer les deux combinaisons de l'anhydride carbonique (fer et gangue), on soumet directement le minerai de fer à l'action répétée d'une solution à 20 % de sulfure de sodium, à ébullition : dans ce cas, les carbonates de chaux et de magnésie ne sont pratiquement pas attaqués alors que, dans les mêmes conditions, le carbonate de fer est éliminé en solution suivant la réaction :



Dans une première série d'essais, nous avons essayé de doser la partie de l'anhydride carbonique passant en solution alcaline-sulfurante : nous sommes ramenés alors au dosage de CO<sup>2</sup> en présence de sulfures alcalins, de leurs produits d'oxydation à l'état d'impuretés (polysulfures, hyposulfites, sulfites) et de sulfure de fer colloïdal. Il suffit d'oxyder tous les dérivés inférieurs du soufre (S<sup>2-</sup>, S<sup>2O<sup>3</sup>-</sup>, SO<sup>3-2-</sup>) à l'état de sulfates alcalins par oxydation à H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> en milieu alcalin et de déplacer ensuite par un acide fort (HCl 1/1) le CO<sup>2</sup> des carbonates alcalins que l'on recueille dans un absorbeur contenant de la soude titrée.

Mais ce dosage est délicat à effectuer sur la solution d'attaque du minerai car il s'introduit de nombreuses causes d'erreur au cours des manipulations : les solutions de Na<sup>2</sup>S (ph voisin de 12) sont carbonatées, ainsi que la solution de soude introduite pour l'oxydation, et, avec des solutions très alcalines, on doit toujours craindre la carbonatation due au CO<sup>2</sup> de l'air avoisinant, ce qui exige un appareillage assez compliqué. Pour éliminer ces causes d'erreur non reproductibles et importantes, nous avons d'une part décarbonaté les solu-

tions de Na<sup>2</sup>S et de NaOH, et d'autre part, construit un appareil permettant de faire l'attaque et l'oxydation en atmosphère d'azote. Cependant, le dosage reste long et pénible. Nous avons préféré déterminer la teneur en CO<sup>2</sup> du résidu solide de l'attaque à Na<sup>2</sup>S. On le traite par une solution d'H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> 3 % (11 volumes) en milieu alcalin pour oxyder les sulfures de fer suivant la réaction :



Après élimination de la solution alcaline d'oxydation, on est ramené au dosage du CO<sup>2</sup> dans un carbonate solide (CO<sup>2</sup>Ca + CO<sup>2</sup>Mg).

Ainsi, il n'y a plus le danger de contamination par l'air atmosphérique puisque la centrifugation permet l'isolement de toutes les solutions alcalines et le lavage systématique d'un résidu solide exempt de CO<sup>2</sup> perturbateur.

Etude expérimentale de l'attaque par Na<sup>2</sup>S 20 % d'une breunérite et d'une ankérite.

La teneur en CO<sup>2</sup> combiné à MgO dans le cas d'une breunérite CO<sup>2</sup> (Mg, Fe), et celle en CO<sup>2</sup> combiné à (CaO + MgO) dans le cas d'une ankérite CO<sup>2</sup>Ca, CO<sup>2</sup> (Mg, Fe) nous sont fournies indirectement par les dosages de MgO et CaO dans ces échantillons de minéraux. L'attaque à Na<sup>2</sup>S doit alors donner directement ces teneurs ; cette étude montre les conditions à réaliser pour éliminer quantitativement les carbonates de fer et indique qu'il faut faire intervenir la solubilité non négligeable de CO<sup>2</sup>Ca et CO<sup>2</sup>Mg dans le réactif Na<sup>2</sup>S.

(A) Attaque du fer spathique d'Allevard (breunérite) :

Pour mieux nous rendre compte des conditions d'attaque, nous avons utilisé les résultats précédents, relatifs à l'attaque au sel Na<sup>2</sup>H<sup>2</sup> (E.D.T.A.) du fer spathique : celle-ci permet en effet d'isoler la partie CO<sup>2</sup>Fe de cette breunérite en complexant CO<sup>2</sup>Mg. Si on soumet ensuite cette partie isolée à l'action de Na<sup>2</sup>S, il ne doit subsister aucun carbonate dans le produit résultant de ces deux attaques successives.

A cet effet, on traite 0,100 g de fer spathique par 250 cc de la solution 0,1 M du sel Na<sup>2</sup>H<sup>2</sup> (E.D.T.A.) à ph = 9,4 ; on reprend le résidu solide par 200 cc de Na<sup>2</sup>S 20 % et on titre finalement CO<sup>2</sup> dans le résidu final.

Résultats :

a) Il est nécessaire de mener l'attaque alcaline-sulfurante à ébullition pour obtenir un noircissement effectif de la sidérose CO<sup>2</sup>Fe, traduisant la formation de FeS. Il faut, par ailleurs, que l'échantillon soit finement broyé car la finesse des grains est un facteur important. Enfin, il faut agiter au cours de l'attaque.

b) Il ne reste, dans ces conditions opératoires, qu'une quantité négligeable de carbonate après le traitement alcalin sulfurant ; la sidérose a donc bien été attaquée totalement.

Solubilité de CO<sup>2</sup>Mg dans Na<sup>2</sup>S 20 % dans le cas d'une breunérite.

Le résidu d'attaque à Na<sup>2</sup>S titre 8,67 % en Mg alors que l'échantillon de fer spathique titre 8,78 % en Mg. CO<sup>2</sup>Mg est donc faiblement soluble dans le réactif d'attaque et, à saturation, la solubilité est égale à 0,24 mg Mg dans 200 cc Na<sup>2</sup>S 20 % (à ébullition) soit 0,4 mg CO<sup>2</sup> qui échappe au dosage final.

Elle entraîne un terme correctif égal à 0,10 cc HCl  $\frac{N}{5}$ , qu'il convient d'ajouter au volume de HCl  $\frac{N}{5}$  nécessaire pour titrer l'anhydride carbonique du résidu d'attaque sulfurante (voir mode opératoire).

Conclusions :

1) L'élimination de la sidérose CO<sup>2</sup>Fe, dans une breunérite par attaque à Na<sup>2</sup>S est totale mais longue du fait de la résistance bien connue de ce minéral aux agents chimiques.

2) On doit tenir compte d'une faible dissolution de CO<sup>2</sup>Mg dans le réactif.

(B) Attaque de l'ankérite de Styrie :

Nous avons traité par 200 cc de réactif des prises d'essai de 0,100 g de l'échantillon d'ankérite déjà mentionné. Le même mode opératoire conduit à des teneurs de 23,65 % CO<sup>2</sup> associé à (CaO + MgO), alors qu'on devait avoir 28,86 %.

La méthode préconisée fournit donc un chiffre plus faible ; il faut envisager aussi une dissolution partielle de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$  dans  $\text{Na}^2\text{S}$ , à saturation. Nous avons alors dosé Ca et Mg d'une part dans la solution alcaline-sulfurante d'autre part dans le résidu de ce traitement.

#### 1. — Solubilité de $\text{CO}^3\text{Ca}$ dans le cas d'une ankérite :

Dans 200 cc de  $\text{Na}^2\text{S}$  20 %, il passe, à ébullition, 3,4 mg Ca, correspondant à 3,7 mg  $\text{CO}^2$ .

Dans le résidu, il manque 3,7 mg Ca, correspondant à 4 mg  $\text{CO}^2$ , pour une prise d'essai de 0,100 g.

L'accord est donc satisfaisant. Cette dissolution à saturation de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  entraîne ainsi un terme correctif égal à 0,90 cc  $\text{HCl}$   $\frac{N}{5}$  qu'il faut ajouter au volume de  $\text{HCl}$   $\frac{N}{5}$  nécessaire pour titrer le  $\text{CO}^2$  du résidu d'attaque par 200 cc  $\text{Na}^2\text{S}$  20 %.

#### 2. — Solubilité de $\text{CO}^3\text{Mg}$ dans le cas d'une ankérite :

Elle est égale à celle trouvée précédemment dans le cas d'une breuménite, soit 0,24 mg Mg ou 0,4 mg  $\text{CO}^2$  pour 200 cc  $\text{Na}^2\text{S}$ . Le terme correctif à ajouter est donc égal aussi dans ce cas à 0,10 cc  $\text{HCl}$   $\frac{N}{5}$ .

Le terme correctif total est donc égal à 1 cc  $\text{HCl}$   $\frac{N}{5}$  et doit être ajouté au volume de  $\text{HCl}$   $\frac{N}{5}$  utilisé pour doser le  $\text{CO}^2$  du résidu d'attaque de l'ankérite par 200 cc  $\text{Na}^2\text{S}$  20 %.

#### 3. — Calcul du % $\text{CO}^2$ lié à ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) avec le terme correctif :

Avec une prise d'essai de 0,100 g d'ankérite, on trouve une teneur de 28,10 %  $\text{CO}^2$  au lieu de la teneur théorique de 28,86 %. L'accord des deux chiffres peut être jugé satisfaisant, en raison de la prise d'essai très faible.

On se rapproche davantage de la teneur vraie en employant une prise d'essai plus importante, et le même correctif : ce dernier est en effet constant pour un même volume de réactif et indépendant de la prise d'essai s'il correspond à la saturation de  $\text{Na}^2\text{S}$  en  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$ .

#### 4. — Conclusions :

L'élimination totale de  $\text{CO}^3\text{Fe}$  dans une ankérite est aisée par attaque à  $\text{Na}^2\text{S}$ , mais celle-ci fait intervenir une dissolution importante de la fraction  $\text{CO}^3\text{Ca}$  du minéral dans le réactif. Ceci tient à la fragilité relative de l'édifice cristallin des ankérites vis-à-vis des réactifs utilisés.

#### 5. — Remarque :

Nous avons trouvé que la solubilité de la calcite  $\text{CO}^3\text{Ca}$  (broyée et tamisée à 120) était égale à 1,40 mg Ca, ou 1,54 mg  $\text{CO}^2$ , dans les mêmes conditions que l'ankérite et n'entraîne qu'un terme correctif égal à 0,30 cc  $\text{HCl}$   $\frac{N}{5}$ .

Les variations des solubilités des carbonates de Mg et Ca s'expliquent par la variation de la solubilité en fonction de la dimension des grains du cristal.

#### Application aux Minerais de fer.

Les résultats précédents indiquent que l'on doit choisir les prises d'essai de façon à saturer la solution de sulfure de sodium en  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$ . On pourrait alors calculer la teneur réelle en  $\text{CO}^2$  associé à ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) en utilisant les termes correctifs mentionnés précédemment, mais nous avons vu qu'il y a une incertitude sur leurs valeurs. Pour éliminer cette cause d'erreur, on a calculé cette teneur en se servant du principe suivant :

Soit X g le poids réel de  $\text{CO}^2$  combiné à CaO et MgO, dans une prise d'essai de 1 g de minerai. Pour

une prise d'essai de pg. de minerai, la méthode d'attaque à  $\text{Na}^2\text{S}$  permet de doser  $M_p$  g. de  $\text{CO}^2$  combiné à ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) ; et avec une prise d'essai de q g. du même minerai, elle permet de doser  $M_q$  g. de  $\text{CO}^2$ .

Si, au cours des deux déterminations, on a pris soin d'opérer avec une saturation en  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$  de tous les réactifs intervenant dans le dosage, et avec les mêmes quantités de réactifs, on peut écrire :

$$M_p = (qX - S)$$

$$M_q = (pX - S)$$

S désignant le poids de  $\text{CO}^2$ , constant, résultant de la dissolution, à saturation de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CO}^3\text{Mg}$ .

On voit alors que :

$$X = \frac{(M_p - M_q)}{(p - q)} \text{ g. } \text{CO}^2, \text{ pour 1 g. avec } p > q$$

Ainsi, à condition que S soit faible vis-à-vis de  $M_p$  et  $M_q$ , il est inutile de connaître exactement le terme correctif S et on peut déterminer la teneur réelle 100 X % en  $\text{CO}^2$  lié à ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ).

#### Choix des prises d'essai :

Avec les quantités de réactif indiquées dans le mode opératoire, les prises d'essai sont :

Moulaine Calcaire $L_1 - L_2$ .....	0,700 et 0,500 g
Tucquegnieux Calcaire .....	0,500 et 0,250 g
Mont-Saint-Martin Siliceux $L_3$ ..	3 g et 2 g
Moulaine Siliceux $L_4$ .....	2 g et 1 g

#### Mode opératoire :

##### 1. — Réactifs à utiliser :

- Solution de sulfure de sodium  $\text{Na}^2\text{S}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$  à 20 %.
- Solution de  $\text{NaOH}$  2N environ
- Solution d'eau oxygénée à 3 % en  $\text{H}^2\text{O}^2$  (soit à 11 volumes)
- Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ ,  $d = 1,09$
- Solution titrée de soude  $\frac{N}{5}$
- Solution titrée de  $\text{HCl}$   $\frac{N}{5}$
- Chlorure de baryum R.P., en cristaux.

2. — La prise d'essai est attaquée, à ébullition par une première portion de 100 cc de  $\text{Na}^2\text{S}$ , dans un godet de centrifugation de 300 cc, avec agitation. On laisse refroidir. On centrifuge et on décante le liquide surnageant. On traite à nouveau le résidu solide, à ébullition, par 100 cc de  $\text{Na}^2\text{S}$ . Après refroidissement, on centrifuge et on décante la solution.

Le « Culot » est alors repris à froid par 20 cc  $\text{NaOH}$  2N et 40 cc de  $\text{H}^2\text{O}^2$  3 % préalablement neutralisés par 20 cc  $\text{NaOH}$  2N. La fin de l'oxydation est indiquée par l'apparition de la couleur rouille caractéristique de  $\text{FeOH}^3$ .

On accélère alors la destruction de l'excès d'eau oxygénée par barbotage d'air ou d'azote décarbonaté dans la solution. On centrifuge et on élimine la partie liquide. On lave à l'eau froide ce résidu, on centrifuge et on élimine la partie liquide. On lave à l'eau froide ce résidu, on centrifuge et on décante les eaux de lavage : en fait, il faut poursuivre le lavage du résidu solide jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage neutre.

3. — On attaque par 150 cc de  $\text{HCl}$  1/1 le « culot » de la dernière centrifugation, toujours dans le même godet auquel on adapte le dispositif de la figure.

Le  $\text{CO}^2$  libéré est entraîné par un courant d'azote décarbonaté et recueilli dans un absorbeur contenant un volume connu en excès de la solution titrée de soude  $\frac{N}{5}$ .

On poursuit l'attaque à ébullition pendant 45 minutes, on débranche le barboteur et on vide son contenu dans un bécher. On termine le dosage comme il est indiqué dans le mode opératoire de la première partie de ce chapitre à (3), en tenant compte toujours du carbonate contenu dans la soude titrée  $\frac{N}{5}$ .

4. — Mode de calcul de la teneur réelle en CO<sup>2</sup> lié à (CaO + MgO) :

Désignons par x le nombre de cm<sup>3</sup> de HCl  $\frac{N}{5}$  que l'on devrait effectivement utiliser pour doser X g. CO<sup>2</sup> combiné à (CaO + MgO) dans 1 g de minerai, en supposant que CO<sup>2</sup>Ca et CO<sup>2</sup>Mg demeurent rigoureusement inattaqués.

Une prise d'essai de p g. exige n<sub>p</sub> cm<sup>3</sup> de HCl  $\frac{N}{5}$  pour doser M<sub>p</sub> g. CO<sup>2</sup>

Une prise d'essai de q g. exige n<sub>q</sub> cm<sup>3</sup> de HCl  $\frac{N}{5}$  pour doser M<sub>q</sub> g. CO<sup>2</sup>

On peut écrire :

$$\begin{aligned} n_p &= (p x - c) \\ n_q &= (q x - c) \end{aligned}$$

c désignant le terme correctif exprimé en cm<sup>3</sup> de HCl  $\frac{N}{5}$  et résultant de la dissolution, à saturation, de CO<sup>2</sup>Ca et CO<sup>2</sup>Mg dans tous les réactifs.

Il en résulte que la valeur cherchée x s'exprime par :

$$x = \frac{(n_p - n_q)}{p - q} \text{ cm}^3 \text{ HCl } \frac{N}{5}, \text{ avec } p > q$$

à condition que c soit faible devant n<sub>p</sub> et n<sub>q</sub>.

Résultats :

TABLEAU 12

Minerais	% CO <sup>2</sup> combiné à (CaO+MgO)	% CO <sup>2</sup> combiné à CaO	% CO <sup>2</sup> Ca	% CO <sup>2</sup> combiné à MgO	% CO <sup>2</sup> Mg	% CO <sup>2</sup> Mg GUINARD
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	17,75	18,55	42,16	—	—	—
Tucquegnieux Calcaire (couche grise) .....	13,60	12,51	28,35	1,10	2,10	2,80
Mont - Saint - Martin Siliceux L <sub>5</sub> .....	0,92	0,70	1,60	0,22	0,42	—
Moulaine Siliceux L <sub>5</sub> .....	3,25	1,94	4,40	1,31	2,70	6,36

Nous avons rappelé dans la deuxième et la troisième colonne les teneurs en CO<sup>2</sup> associé à CaO et en CO<sup>2</sup>Ca, d'après les résultats de l'étude sur la répartition de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Nous avons supposé alors que les chlorites des minerais ne sont pas calciques.

Avec cette hypothèse, on peut ainsi déduire les teneurs en CO<sup>2</sup> combiné à MgO et en CO<sup>2</sup>Mg (colonnes 4 et 5) et on compare cette dernière aux teneurs données par M. GUINARD (colonne 6).



III. — UTILISATION SIMULTANEE DES DEUX METHODES

Conclusions

1. — Bilan de l'anhydride carbonique dans les minerais de fer :

L'application simultanée de la méthode à l'acide E.D.T.A. et de la méthode à Na<sup>2</sup>S peut permettre, en principe, de retrouver la totalité de CO<sup>2</sup> et appelle une comparaison avec les teneurs totales en anhydride carbonique et une vérification mutuelle des deux méthodes.

TABLEAU 13

Minerais	% CO <sup>2</sup> lié à FeO (sidérose)	% CO <sup>2</sup> lié à (CaO + MgO)	% CO <sup>2</sup> total	expérimental CO <sup>2</sup> total	% CO <sup>2</sup> lié à FeO (ankérites) par diff.
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	0,22	17,75	17,97	18,25	—
Tucquegnieux Calcaire (couche grise) .....	0,70	13,60	14,30	16,35	2,05
Mont - Saint - Martin Siliceux L <sub>5</sub> .....	0,36	0,92	1,28	1,62	0,34
Moulaine Siliceux L <sub>5</sub> .....	2,36	3,25	5,61	6,40	0,80

On indique, dans la troisième colonne, la somme des teneurs en CO<sup>2</sup> combiné d'une part à FeO dans la sidérose (méthode à l'acide E.D.T.A.), d'autre part à l'ensemble (CaO + MgO) (méthode à Na<sup>2</sup>S) et la quatrième colonne comporte les teneurs totales en CO<sup>2</sup> d'après nos mesures. Enfin, on mentionne, dans la cinquième colonne, la différence entre cette teneur totale expérimentale en CO<sup>2</sup> et celle déduite de l'utilisation simultanée des deux méthodes.

a) Minerais de MOULAINES Siliceux L<sub>5</sub>, MONT-SAINT-MARTIN Siliceux L<sub>5</sub>, TUCQUEGNIEUX

Il existe un déficit dans le bilan de répartition de l'anhydride carbonique pour ces trois minerais. Or, les études précédentes ont montré que la partie CO<sup>2</sup>Fe des ankérites est mise en solution à la fois par le réactif complexant (E.D.T.A.) et par la solution de Na<sup>2</sup>S : pour ces minerais, une partie de la teneur en CO<sup>2</sup> échappe donc aux deux déterminations proposées, puisque nous avons toujours dosé l'anhydride carbonique des résidus solides d'attaque sélective.

On peut alors admettre, pour ces trois minerais, que la teneur totale en CO<sup>2</sup> se décompose ainsi :

CO <sup>2</sup> combiné à CaO et MgO dans (méthode à Na <sup>2</sup> S)	} la calcite la giobertite la dolomie les breunérites les ankérites
CO <sup>2</sup> combiné à FeO dans (méthode à l'acide E.D.T.A.)	
CO <sup>2</sup> combiné à FeO dans les ankérites	

La différence entre les résultats des colonnes (4) et (3) peut représenter la teneur en CO<sup>2</sup> combiné à FeO dans ces ankérites.

Cette conclusion est en accord avec les résultats qualitatifs qu'a obtenus M. CAPDECOMME sur ces trois minerais par analyse thermopondérale et analyse thermique différentielle : ces deux méthodes physiques ont en effet permis de déceler la présence simultanée de sidérose et d'ankérite.

b) Minerai de MOULAINES Calcaire L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub> :

On retrouve presque, dans ce cas, la totalité de l'anhydride carbonique par les deux méthodes. Ce minerai contient essentiellement de la calcite CO<sup>2</sup>Ca. Ce résultat est confirmé à la fois par l'analyse thermopondérale,

l'analyse thermique différentielle et par l'examen microscopique et aux R.X. C'est aussi le seul cas où il y ait un écart relativement peu important entre le chiffre donné par la méthode de M. GUINARD (43, 20 % CO<sup>3</sup>Ca) et le chiffre déduit de notre méthode (42, 16 % CO<sup>3</sup>Ca).

2. — Si l'on interprète le déficit en CO<sup>2</sup> par la présence d'ankérites dans certains minerais, on peut alors calculer la teneur totale en FeO associé à CO<sup>2</sup> sous forme de CO<sup>3</sup>Fe de diverses origines. La différence avec la teneur totale en FeO représente alors la teneur en fer ferreux des chlorites ou silicates complexes de fer, alumine, magnésie et chaux.

De même, la méthode au sulfure de sodium fournit la teneur en MgO combiné à CO<sup>2</sup>, et, par différence avec la teneur totale en magnésie, on peut obtenir la teneur en MgO de ces mêmes chlorites.

TABLEAU 14

Minerais	% FeO (sidérose)	% FeO (ankérites)	% FeO total	% FeO (chlorites) par diff.
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> .....	0,35	—	0,75	0,40
Tucquegnieux Calcaire (c. grise)	1,14	3,34	8,95	4,47
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>3</sub> ..	0,58	0,70	2,70	1,42
Moulaine Siliceux L <sub>3</sub> .....	3,83	1,30	12,90	7,77

TABLEAU 15

Minerais	% MgO combiné à CO <sup>2</sup>	% MgO Total	% MgO (chlorites) par diff.
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> .....	—	0,69	0,69
Tucquegnieux Calcaire .....	1,00	1,34	0,34
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>3</sub> ..	0,20	0,90	0,70
Moulaine Siliceux L <sub>3</sub> .....	1,40	3,04	1,64

#### DOSAGE COMBINÉ DU QUARTZ ET DE CO<sup>2</sup> ASSOCIÉ A (CaO + MgO)

##### Mode opératoire :

Après l'attaque chlorhydrique destinée à libérer CO<sup>2</sup>, on centrifuge le contenu du godet et on élimine la solution : il reste en principe le quartz, la pyrite FeS<sup>2</sup> et un peu de S libre.

On traite alors ce résidu solide par 50 cm<sup>3</sup> de NO<sup>3</sup>H d = 1,19, pour éliminer la pyrite. On centrifuge et on décante la liqueur nitrique.

Pour éliminer S, on lave le culot avec la solution Na<sup>2</sup>S, à chaud et on le recueille sur un creuset d'alundun taré ; on le lave à l'eau chaude, puis à l'acide HCl d = 1,09. On effectue plusieurs fois le traitement alterné (Na<sup>2</sup>S + HCl). On termine par un lavage acide et un lavage à l'eau chaude. On sèche et on calcine légèrement le creuset et son contenu. Après refroidissement, on pèse. La différence des pesées donne la teneur en quartz.

## CHAPITRE IV

### ETUDE DE LA RÉPARTITION DU SOUFRE DOSAGE DE LA PYRITE

#### Introduction :

La pyrite FeS<sup>2</sup> est le seul minéral sulfuré reconnue dans les minerais de fer et les cristaux en sont visibles à l'œil nu dans le ciment de certains échantillons très sulfureux.

Dans les résultats d'analyse, le soufre est exprimé comme étant uniquement à l'état de pyrite. Cependant, il n'est pas impossible de le rencontrer aussi à l'état de sulfates, tels que le gypse. De plus, l'attaque acide (HCl 1/1) de certains minerais permet de déceler aisément la libération d'hydrogène sulfuré, alors que la pyrite est rigoureusement inattaquée dans les mêmes conditions : on est donc amené ainsi à envisager l'existence, à côté de FeS<sup>2</sup>, de sulfures métalliques solubles dans l'acide chlorhydrique, tels que la blende, la galène, les pyrrhotines, etc.

On se propose dans cette étude, de rechercher quantitativement par attaque sélective la répartition du soufre entre la pyrite, les sulfates et les sulfures attaquables. La méthode repose essentiellement sur la stabilité spécifique de la pyrite en milieu acide non oxydant.

#### Principe de la méthode :

Nous nous sommes inspirés d'un travail de P. MARECAUX (44) sur le problème du soufre dans les schistes bitumineux : il a étudié la répartition de cet élément entre la partie minérale et la partie organique des schistes et a été amené en particulier à isoler la pyrite et la matière organique après avoir éliminé la totalité de la substance minérale. Si le but poursuivi par cet auteur est différent du nôtre, le principe reste cependant applicable dans son ensemble au cas des minerais de fer.

1. — Une attaque à l'acide chlorhydrique HCl 1/1 dissout, à chaud, la gangue (carbonates, phosphates, et sulfates) et la quasi totalité des oxydes de fer, décompose une partie des silicates, et libère H<sup>2</sup>S des sulfures simples sans toucher à la pyrite.

2. — L'attaque fluorhydrique sur le résidu précédent élimine le quartz et la silice des silicates attaqués ou non au cours de l'opération précédente. Elle doit être répétée en raison de la résistance du quartz à H.F.

3. — Elle est suivie d'une attaque à l'acide chlorhydrique concentré, à chaud, destinée en principe à décomposer les fluosels qui ont pu se former au cours de l'attaque fluorhydrique.

Le résidu de ces trois attaques ne contient plus alors que la pyrite FeS<sup>2</sup>, les matières organiques, et quelques grains de quartz qui auraient pu échapper au traitement fluorhydrique.

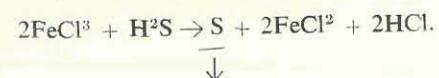
4. — L'attaque prolongée (6 heures) de ce résidu par l'acide nitrique dilué (1/4) d = 1,09, à froid, dissout la pyrite sans altérer la matière organique du minerai dans ces conditions.

Cette méthode nous fournit donc accessoirement un mode de séparation des matières organiques dans les minerais de fer.

## Modifications apportées à la méthode :

### a) Attaque chlorhydrique réductrice :

La libération d'H<sub>2</sub>S par HCl 1/1 à partir des sulfures autres que la pyrite n'est pas quantitative en présence d'un excès d'ion ferrique car ce gaz est oxydé en solution acide par FeCl<sup>3</sup> suivant la réaction :



Il est donc indispensable de réduire la totalité du fer ferrique en fer ferreux, en milieu acide, au moment de l'attaque initial : nous avons choisi le chlorure stanneux SnCl<sub>2</sub>, en liqueur chlorhydrique comme solution d'attaque. Elle facilitera la dissolution totale des oxydes de fer du minerai.

On verra d'ailleurs que cette réduction de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> est précisément nécessaire par la suite pour doser correctement les ions sulfates passés en solution chlorhydrique avec la totalité du fer.

### b) Centrifugation. Attaque fluorhydrique. Filtration :

L'élimination de la solution chlorhydrique contenant les ions SO<sup>4--</sup> est rendue pénible par filtration, en raison de la quantité importante de silice amorphe qui a été libérée par destruction des silicates. La centrifugation de ces solutions facilite cette opération et permet de laver plusieurs fois le résidu solide de cette attaque. Il suffit de sécher sous vide ce dernier dans le godet de centrifugation et de le reprendre ensuite par HF dans une capsule de platine.

Le résidu de l'attaque à (HF + HCl concentré) est récupéré, séché et pesé sur creuset de Schott n° 4 taré ou mieux sur creuset d'alundun : on peut ainsi déterminer la teneur globale en (pyrite + matières organiques). On attaque par NO<sup>3</sup>H dilué l'ensemble du creuset et du résidu. Une nouvelle pesée fournit en principe la teneur en pyrite et accessoirement la teneur en matières organiques.

### c) Détermination approchée des Matières Organiques par calcination :

Elles sont très peu abondantes et il reste toujours un peu de quartz de densité plus forte : la détermination indiquée ci-dessus est donc imprécise et fournit une teneur trop forte. On obtient un résultat plus exact en transvasant le résidu charbonneux sec dans un creuset de Pt taré : on pèse l'ensemble. Après calcination brutale du résidu, une nouvelle pesée du creuset fournit la teneur cherchée. Dans le cas du creuset d'alundun, on peut effectuer directement la calcination sur ce dernier.

## Essais de vérification :

On a soumis au traitement indiqué un échantillon de pyrite dorée du Piémont (broyé et tamisé à 120) pour vérifier la stabilité de ce minéral vis-à-vis des réactifs employés.

### 1. — Méthode à HCl seul :

Elle a été effectuée sur 0,100 g de cet échantillon. L'attaque acide initiale élimine des impuretés (oxydes de fer et gangue) ; et l'acide fluorhydrique le débarrasse du quartz. Au cours du traitement à HCl concentré, on constate une oxydation partielle de FeS<sub>2</sub> en (SO<sup>4</sup>)<sub>2</sub>Fe<sup>2</sup>, favorisée par une température moyenne et une légère humidité. Cette légère altération est en fait inévitable sur les parois de la capsule de Pt, car la pyrite a tendance à flotter et à s'oxyder à l'air.

En conclusion, la pyrite n'est pas altérée par les réactifs chlorhydrique et fluorhydrique, mais on doit tenir compte, dans les conditions opératoires indiquées, d'une *légère sulfatation de la pyrite à l'air* et il convient de doser les ions SO<sup>4--</sup> susceptibles d'exister dans les filtrats de l'attaque à HF et HCl concentré.

Cette sensibilité générale de la pyrite à l'oxydation est à redouter au cours de tous les séchages des résidus contenant ce minéral : il faut ainsi éviter de les sécher dans une étuve à 105°. Aussi cette opération sera faite dans un exsiccateur, sous vide phosphorique. Le résidu de l'attaque à HCl I/I, après lavage, peut être séché sans danger par chauffage, au bain-marie, du godet de centrifugation où l'on fait circuler un courant d'azote.

### 2. — Méthode à (SnCl<sub>2</sub> + HCl 1/1) :

Pour obtenir une pyrite pure exempte de sulfures attaquables par l'acide chlorhydrique, on attaque l'échantillon indiqué par HCl I/I avant de lui faire subir le traitement acide réducteur.

La pyrite purifiée est ensuite reprise par 300 cc du mélange (HCl I/I + SnCl<sub>2</sub>) dans un appareil destiné à doser H<sub>2</sub>S libéré, dans les mêmes conditions opératoires que les minerais de fer. Il faut attendre au moins sept heures avant de pouvoir déceler une trace sensible de ce gaz, dû à l'attaque de FeS<sub>2</sub> par le réactif : celle-ci entraîne alors un terme correctif extrêmement faible, dont on doit tenir compte dans le calcul de la teneur en sulfures autres que FeS<sub>2</sub>.

### Remarque :

L'action prolongée (sept heures) d'une solution réductrice de TiCl<sub>3</sub> dans HCl sur la pyrite pure conduit, avec la même prise d'essai et les mêmes conditions opératoires, à un terme correctif analogue : ce réactif n'a donc pas d'avantage sur SnCl<sub>2</sub>.

### Dosage du soufre dans chaque partie :

La méthode préconisée conduit ainsi à la détermination du % en S dans quatre cas très différents et la teneur totale en soufre d'un minerai doit alors être égale à la somme suivante :

Soufre sous forme d'ion SO <sup>4--</sup> , provenant des sulfates naturels passés en solution chlorhydrique avec un excès de fer .....	S <sub>1</sub>	} % S pyrite = S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub>	
Soufre sous forme d'ion SO <sup>4--</sup> , résultant d'une oxydation perturbatrice de FeS <sub>2</sub> , et passé en solution au cours des attaques à FH et HCl conc. : S <sub>2</sub> ...	}		}
Soufre de la pyrite FeS <sub>2</sub> , isolée avec les matières organiques, et transformable en SO <sup>4--</sup> par attaque à NO <sup>3</sup> H dilué : S <sub>3</sub> .....			
Soufre sous forme d'ion S <sup>2-</sup> , résultant de l'attaque en milieu chlorhydrique des sulfures autres que FeS <sub>2</sub> , avec libération d'H <sub>2</sub> S .....	S <sub>4</sub>		

$$S \text{ total} = S_1 + (S_2 + S_3) + S_4.$$

A l'exception de S<sub>4</sub>, nous sommes ramenés au dosage gravimétrique du soufre par précipitation de SO<sup>4</sup>Ba, en tenant compte des conditions optima d'obtention de ce composé et des ions interférents.

### 1. — Dosage des sulfates du minerai (S<sub>1</sub>), en présence d'un excès de fer :

La solution chlorhydrique contient pratiquement tous les éléments du minerai et, en particulier, une partie de la silice, passée en solution colloïdale, les ions dont le sel de Ba précipitent tels que F<sup>-</sup>, et les ions adsorbés par SO<sup>4</sup>Ba, tels que Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> et surtout la quasi-totalité du fer.

Il faut alors insolubiliser la silice colloïdale pour éviter de la précipiter ultérieurement avec SO<sup>4</sup>Ba en milieu acide, et l'isoler par filtration : on dose les ions SO<sup>4--</sup> dans le filtrat. Cette insolubilisation exige des évaporations répétées en solution chlorhydrique, au cours de laquelle on se débarrasse des traces de fluor présentes dans les minerais.

Les teneurs en aluminium et en manganèse sont assez faibles pour ne pas entraîner de grosses erreurs, mais nous nous sommes surtout intéressés à l'interférence de l'ion ferrique Fe<sup>3+</sup> très abondant (6 g en moyenne avec une prise d'essai de 20 g) et plus particulièrement entraîné par le précipité de SO<sup>4</sup>Ba. Deux solutions s'offrent pour éliminer cette perturbation :

### a) Séparer le fer par double précipitation de FeOH<sup>3</sup> avec NH<sup>4</sup>OH :

Du même coup, on isole Mn et Al mais cette méthode peut entraîner une perte en ion SO<sup>4--</sup>, retenu par le précipité volumineux d'hydroxyde ferrique.

b) Réduire  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  :

Car cet ion est retenu en quantité moindre que  $Fe^{3+}$ .

La double précipitation du fer avec des prises d'essai élevées est à éviter, en raison de la faible teneur en sulfates à doser et de la masse importante de  $FeOH^3$  à recueillir.

La deuxième méthode utilisant le chlorure stanneux comme réducteur est au contraire rapide car elle évite deux filtrations pénibles.

Nous avons comparé ces deux méthodes et préféré par la suite la méthode à  $SnCl^2$ .

Essais de dosage de soufre par  $SO^4Ba$ , en présence de  $SnCl^2$  :

a) Dosage des sulfates dans 5 g de Moulaine Siliceux :

On attaque la prise d'essai par 500 cc de HCl I/I puis on insolubilise  $SiO^2$  dans la solution chlorhydrique. Sur une moitié du filtrat, on dose le soufre après double précipitation du fer ; sur l'autre moitié, on réduit  $Fe^{3+}$  par 2 g de  $SnCl^2$ ,  $2H^2O$  et on précipite  $SO^4Ba$  en respectant les conditions d'acidité habituelles. On obtient ainsi le même poids de  $SO^4Ba$  à moins de 1 % près.

Il n'y a donc pas eu d'interférence de  $Sn^{2+}$  par adsorption.

b) Avec des quantités plus importantes d'ion  $Sn^{2+}$ , on doit craindre l'adsorption par  $SO^4Ba$ , et surtout l'hydrolyse du chlorure stanneux avec précipitation perturbatrice de  $SnOH^2$ , puisque le dosage ne peut se faire en milieu acide fort. On peut difficilement dissoudre cet hydroxyde par un acide fort sans entraîner un peu de  $SO^4Ba$ .

On obtient de bons résultats en lavant le précipité final de sulfate de baryum avec une solution diluée d'acide oxalique  $C^2O^4H^2$ ,  $2H^2O$  à 5 % ; qui forme un complexe soluble avec les ions  $Sn^{2+}$  et  $SnOH^2$  fraîchement précipité. La disparition de l'hydroxyde amorphe est visible à l'œil nu.

c) Vérification du titre d'une solution étalon de  $SO^4H^2$  N/10, avec la méthode à  $SnCl^2$  :

On précipite  $SO^3Ba$  par  $BaCl^2$ , dans des prises d'essai de 10 cc contenant 0,1 et 2 g de  $SnCl^2$  R.P. pour rechercher si  $Sn^{2+}$  interfère et si le lavage à  $C^2O^4H^2$  dilué entraîne une perte en  $SO^4Ba$ .

g $SnCl^2$ , $2H^2O$	$SO^4 Ba$ en mg
0	116,7
1	116,0
2	116,4

L'accord est donc satisfaisant.

**Conclusion :** Pour doser correctement les sulfates en présence d'un gros excès d'ion ferrique, on peut réduire ce dernier en fer ferreux par  $SnCl^2$  et précipiter  $SO^4Ba$  en respectant les conditions habituelles d'acidité et de concentration, mais on aura soin de laver le précipité, sur filtre, d'abord à l'eau chaude, puis avec une solution à 5 % de  $C^2O^4H^2$ ,  $2H^2O$ , et enfin à l'eau chaude.

Dans ces conditions, on assure la réduction totale du fer ferrique en utilisant pour l'attaque initiale 500 cc d'une solution à 4 % de  $SnCl^2$ ,  $2H^2O$  dans HCl 1/1, pour 20 g de minerai.

2. — Dosage de  $S_2$ , en présence d'ion  $F^-$  :

On a vu que, même sans évaporer à sec, on ne peut éviter une oxydation partielle de  $FeS^2$  en  $(SO^4)^3Fe^2$  et il faut alors doser le soufre dans l'ensemble des filtrats de l'attaque fluorhydrique et chlorhydrique concen-

tré, contenant des traces de  $Fe^{3+}$  et des ions fluor. Quelques cristaux de chlorhydrate d'hydroxylamine suffisent pour éliminer l'interférence du fer.

On complexe  $F^-$  par addition d'acide borique, car les fluoborates de baryum sont solubles. Avant de précipiter  $SO^4Ba$ , on introduira donc également 3 g de  $B^2O^3$  dans la solution acide.

3. — Dosage de la pyrite isolée  $FeS_2$  ( $S_3$ ) :

On obtient par pesée sur creuset de Schott taré, le poids de l'ensemble ( $FeS^2$  + Mat. Organ.) et, après attaque nitrique, le poids de la pyrite. Il faut cependant contrôler cette teneur approchée par le dosage du soufre et celui du fer dans la pyrite.

a) Fusion alcaline oxydante ( $CO^3K Na + NO^3K$ ) du résidu ( $FeS^2$  + Mat. Organ.) :

Si on ne tient pas à isoler la partie organique du minerai, cette méthode par voie sèche est la meilleure, car elle isole en une seule opération le fer sous forme d'oxyde  $Fe^2O^3$  et le soufre à l'état de  $SO^4Na^2$  : on les sépare par reprise à l'eau de la masse fondue, et on précipite  $SO^4Ba$  par  $BaCl^2$ , en l'absence de fer, dans le filtrat. On dissout le résidu ferrique dans HCl pour titrer le fer par  $TiCl^3$  et contrôler ainsi la teneur en S.

Pour un minerai de Moulaine Siliceux (couche verte), cette méthode a fourni un rapport atomique Fe/2S égal à 1,007, soit un excès de fer de 0,7 %, pour une valeur de  $S_3$  égale à 0,844 % ( $FeS^2 = 1,578$  %). L'écart relatif entre cette teneur en pyrite et celle obtenue par pesée est inférieure à 1 %.

b) Attaque à  $NO^3H$  1/4 ( $d = 1,09$ ), à froid :

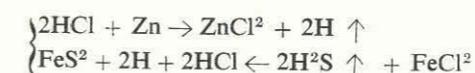
Elle permet d'isoler la matière organique qui n'est pas altérée à froid par ce traitement ; il faut ensuite chasser les nitrates par des évaporations successives en milieu HCl concentré, et réduire le fer ferrique par ( $NH^2 - OH$ , HCl) : ce réducteur convient parfaitement dans ce cas car il y a peu de fer en solution.

Nous avons employé ces deux méthodes, car nous désirions récupérer les matières organiques.

**Remarque :** On évitera de laver à l'eau chaude et à l'alcool éthylique tous les résidus récupérés sur creuset de Schott ; d'une part, un composé noir très fin passe en solution colloïdale dans l'eau chaude ; d'autre part, l'alcool éthylique brunît légèrement par lavage de ces résidus et on récupère un produit solide par évaporation à sec. Par contre, l'eau froide ne peptise pas les matières organiques.

c) Dosage de  $FeS^2$  par réduction à l'hydrogène (45) :

Nous donnons, à titre indicatif, une méthode de dissolution de la pyrite, à froid, par l'hydrogène naissant, en milieu acide (HCl + Zn), qui donne lieu à la réaction :



Elle s'accompagne d'une libération quantitative d' $H^2S$  qu'on peut alors doser comme  $S_4$  (sulfures autres que  $FeS^2$ ). Cette méthode est aussi précise que le dosage gravimétrique de  $SO^4Ba$  et présente aussi l'avantage de ne pas altérer la matière organique.

4. — Dosage du soufre  $S_4$ , sous forme d' $H^2S$  :

On s'inspire de la méthode de dosage du soufre dans les aciers (méthode d'évolution) pour déterminer la teneur  $S_4$  en sulfures attaquables par les acides :  $H^2S$  est libéré à chaud par attaque réductrice à (HCl +  $SnCl^2$ ), dans une enceinte où circule un courant d'azote destiné à entraîner ce gaz. Il est recueilli dans une solution d'acétate de cadmium à 10 % (46). CdS précipite ; on le filtre et on le titre ensuite par iodométrie.

La méthode est très sensible : après une attaque de sept heures, elle permet de déceler, avec une précision suffisante, 60  $\gamma$  de S résultant de l'attaque de  $FeS^2$  pure par ( $SnCl^2$  + HCl I/I), le terme correctif s'exprime alors par un volume d'iode titré N/100 égal à 0,40 cc. Il devrait être logiquement ajouté à la somme ( $S_2 + S_3$ ) : en fait, il est négligeable. Par contre, il faut le déduire du terme  $S_4$  qui intervient pour une faible part dans le bilan total du soufre.

### 5. — Dosage du Soufre total :

Il est effectué directement sur le minerai par fusion alcaline oxydante à  $(\text{CO}^3\text{K Na} + \text{NO}^3\text{K})$ , au creuset de Pt. La masse fondue est reprise à l'eau chaude, et on acidifie le filtrat à HCl pour insolubiliser la silice dissoute : on précipite enfin  $\text{SO}^4\text{Ba}$  dans le filtrat acide où l'on a introduit de l'acide borique pour éliminer l'interférence du fluor.

**Remarque :** On doit tenir compte de la teneur en sulfates des réactifs utilisés dans chaque cas pour apporter des termes correctifs.

#### Mode opératoire :

Les déterminations ont été faites sur des prises d'essai de 5 g pour le minerai de Moulaine Siliceux, et de 20 g pour les trois autres, broyés et passant en totalité au tamis de 100 (Stock d'octobre 1950).

##### 1. — Réactifs à utiliser :

- Solution de  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  R.P. à 4 % dans HCl 1/1
- Solution d'acétate de cadmium à 10 %
- Acide fluorhydrique R.P. à 40 %
- Acide chlorhydrique concentré R.P. ( $d = 1,19$ )
- Ammoniaque 1/1 R.P.
- Acide nitrique 1/4 ( $d = 1,09$ ) R.P.
- Solution de  $\text{BaCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  R.P. à 5 %
- Solution de  $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  R.P. à 5 %
- Acide sulfurique 1/9 (4N)
- Acide borique pur
- Chlorhydrate d'hydroxylamine R.P. cristallisé
- Eau de brome
- Carbonate double  $\text{CO}^3\text{K Na}$  R.P. en granulés
- Nitrate de potasse pur cristallisé
- Solution titrée d'Iode N/100
- Solution titrée de  $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}$  N/100
- Empois d'amidon fraîchement préparé.

##### 2. — Isolement de la pyrite et des matières organiques :

a) Dans une fiole conique munie d'un tube à dégagement, d'une arrivée d'azote et d'une ampoule à brome, on attaque la prise d'essai par 500 cc de la solution acide de  $\text{SnCl}_2$ . Après passage dans un réfrigérant ascendant, le gaz libéré  $\text{H}_2\text{S}$  est recueilli dans deux laveurs Durand en série, contenant chacun 10 cc de la solution d'acétate de Cd à 10 % et 40 cc d'eau distillée. On prolonge l'attaque pendant 7 heures, en chauffant à ébullition. On débranche les barboteurs où l'on dosera ultérieurement  $\text{S}_1$  par l'intermédiaire du sulfure jaune Cd S précipité.

b) Après refroidissement, on centrifuge le contenu de la fiole conique et on recueille par décantation la liqueur ferreuse. On lave le résidu solide à l'acide chlorhydrique 1/1 chaud pour ôter le fer retenu par la silice amorphe. On centrifuge et on joint cet acide de lavage à la première solution. On lave ensuite à l'eau chaude à deux reprises, en centrifugant et en décantant le liquide entre chaque lavage : les eaux de lavage sont alors recueillies et jointes aux liqueurs acides précédentes. On dosera le soufre  $\text{S}_1$  des sulfates du minerai dans la totalité de ces solutions ( $\text{F}_1$ ).

Le dernier culot de centrifugation est mis à sécher, dans le godet lui-même, sous vide phosphorique ou, à  $100^\circ$ , dans un courant d'azote pur.

c) Le résidu sec est recueilli dans une capsule de Pt (chauffée sur bain-marie, à ébullition) et traité par des petits volumes d'acide fluorhydrique 40 %, jusqu'à disparition du quartz, très long à éliminer (de 50 cc à 100 cc HF au total). On évite d'aller à sec.

Le résidu de cette attaque est ensuite repris par des petites portions d'acide chlorhydrique concentré (100 cc au total dans la même capsule, sans évaporation à sec. Après la dernière attaque, on distingue nettement les cristaux de  $\text{FeS}_2$  en paillettes jaunes très brillantes qui ont tendance à flotter, à côté d'une boue noirâtre très fine analogue à de la poussière de charbon. On recueille l'ensemble sur un creuset de Schott taré de porosité 4. On lave le résidu à l'eau froide et on le sèche dans un exsiccateur sous vide phosphorique. On pèse ; on obtient par différence le poids du résidu (Pyrite + Matières organiques). On conserve le filtrat et les eaux de lavage ( $\text{F}_2$ ) pour y doser le soufre  $\text{S}_2$ .

##### d) Isolement de la partie organique :

L'ensemble (creuset de Schott + résidu) est traité, dans une fiole conique, par 250 cc d'acide nitrique ( $d = 1,09$ ), à froid, avec agitation pendant 6 heures. On filtre sur le creuset, on lave puis on reprend une seconde fois le résidu par 50 cc d'acide nitrique dilué, pendant une heure. On filtre à nouveau le résidu sur le creuset de Schott, on lave, on sèche sous vide et on pèse : cette dernière lecture donne par différence avec la seconde la teneur en pyrite  $\text{FeS}_2$  et, par différence avec la tare du creuset, la teneur globale en matières organiques, par excès car il reste toujours quelques grains de quartz.

On transvase alors ce résidu d'aspect charbonneux dans un creuset de Pt taré : on pèse l'ensemble qui est ensuite calciné à  $750^\circ$ . On repèse après refroidissement ; la différence des lectures fournit ainsi une teneur plus exacte en Matières organiques.

On recueille les solutions nitriques et les eaux de lavage pour y doser le soufre  $\text{S}_3$  et le fer ( $\text{F}_3$ ).

### 3. — Dosage de $\text{S}_1$ , $\text{S}_2$ , $\text{S}_3$ et $\text{S}_4$ :

#### a) Dosage de $\text{S}_1$ dans ( $\text{F}_1$ ) :

On insolubilise la silice colloïdal de cette solution, dans une capsule de porcelaine, sur bain de sable, en allant à sec. On reprend la silice et la masse importante de sels par de l'eau légèrement acidulée à HCl 1/1 ; on filtre la silice qu'on lave soigneusement à l'eau chaude. On ajuste le filtrat à pH 2 et on ajoute si besoin un peu de  $\text{SnCl}_2$  solide si une partie du fer ferreux s'est réoxydé. Puis on porte à ébullition la solution dont le volume ne doit pas excéder 250 cm<sup>3</sup>, et on verse lentement la solution de  $\text{BaCl}_2$  à 5 %, en évitant un excès de ce sel.

On filtre  $\text{SO}^4\text{Ba}$  sur papier serré, on lave le précipité à l'eau chaude pour le débarrasser des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  ; puis avec une solution d'acide oxalique à 5 % tiède, enfin à l'eau chaude. Filtre et précipités sont ensuite calcinés en creuset de porcelaine taré et on a soin de réoxyder le sulfate réduit par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  1/9 en fin de calcination. On pèse. Le poids de  $\text{SO}^4\text{Ba}$  fournit la teneur en soufre  $\text{S}_1$  à l'état de sulfates  $\text{SO}^4$  dans le minerai, d'après :

$$\frac{\text{S}}{\text{SO}^4\text{Ba}} = 0,1373 \text{ et } \frac{\text{SO}^4}{\text{SO}^4\text{Ba}} = 0,411$$

#### b) Dosage de $\text{S}_2$ dans ( $\text{F}_2$ ) :

On neutralise la solution avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  1/1. On ajoute 1 cc de HCl 1/1, 3 g d'acide borique et quelques cristaux de  $(\text{NH}_2-\text{OH}, \text{HCl})$  et on précipite  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . On le filtre après repos, sur cône filtrant en alundun NORTON (n° 320) taré. On calcine l'ensemble. La pesée fournit la teneur en soufre  $\text{S}_2$ .

#### c) Dosage de $\text{S}_3$ dans ( $\text{F}_3$ ) :

On chasse les nitrates par l'acide chlorhydrique concentré (100 cc environ). On neutralise la solution avec l'ammoniaque diluée ; on ajoute à pH 2 et on introduit le chlorhydrate d'hydroxylamine jusqu'à disparition de la teinte de l'ion ferrique. On précipite alors  $\text{SO}^4\text{Ba}$  à ébullition. On filtre sur cône d'alundun taré, on lave le précipité à l'eau chaude. Après calcination, on déduit par pesée la teneur en soufre  $\text{S}_3$  de la pyrite  $\text{FeS}_2$ .

**Contrôle chimique de la pyrite :** On détruit par l'eau de brome l'excès de réducteur dans le filtrat de  $\text{SO}^4\text{Ba}$ , afin de réoxyder  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ . Et on titre  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{TiCl}_3$ , en milieu HCl fort, en présence de  $\text{SCN}(\text{NH}_4)$  comme indicateur. Le rapport atomique  $\text{Fe}/2\text{S}$  doit être voisin de 1.

La somme des teneurs ( $\text{S}_2 + \text{S}_3$ ) fournit la teneur totale en soufre lié au fer sous forme de pyrite  $\text{FeS}_2$ .

#### a) Dosage de $\text{S}_4$ :

On filtre CdS et on lave à l'eau tiède ; filtre et sulfure sont ensuite placés dans un bécher avec un volume connu d'iode N/100 en excès ; on acidifie avec HCl 6N en agitant énergiquement. Quand la réaction est terminée, on achève le dosage en titrant l'iode en excès par  $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$  N/100, en présence d'amidon en fin de titrage. Le volume d'iode réellement utilisé pour oxyder  $\text{H}_2\text{S}$  fournit alors la teneur en soufre  $\text{S}_4$  existant sous forme de sulfures autres que  $\text{FeS}_2$ , après déduction du terme correctif égal à 0,40 cc I<sup>2</sup> N/100.

4. — **Dosage du S total :** Il a été effectué sur une prise d'essai de 2,500 g pour le minerai de Moulaine Siliceux et de 5 g pour les trois autres. Il exige (5 g  $\text{CO}^3\text{K Na} + 0,500$  g  $\text{NO}^3\text{K}$ ) pour 2,500 g de minerai.

#### Contrôle minéralogique des résidus (avant l'attaque nitrique) :

Il a été effectué sur des résidus qui n'ont pas été soumis au traitement nitrique final, destiné à éliminer  $\text{FeS}_2$ . On reconnaît parfaitement les cristaux de pyrite, non altérés, exactement semblables à ceux observés dans le minerai non attaqué. On distingue à côté quelques grains de quartz, de zircon dans certains cas, et des grains non identifiables qu'il faut attribuer précisément aux matières organiques, d'aspect amorphe et charbonneux.

#### Résultats et discussion :

1. — Pour les trois premiers minerais, peu sulfureux, la teneur en sulfates est à peu près constante et du même ordre de grandeur que la teneur en soufre pyritique.

Le minerai de Moulaine Siliceux, très sulfureux, contient essentiellement de la pyrite  $\text{FeS}_2$  et la teneur en sulfates ne représente qu'une faible partie du soufre total ( $\# 1/25$ ).

2. — Le terme  $\Sigma$  est systématiquement plus faible. On peut attribuer la différence à la présence très probable du S organique. Mais étant données l'imprécision et les difficultés du dosage du soufre, une détermination quantitative par différence serait sans valeur, et la seule méthode exacte consistait à doser directement ce soufre sur la matière organique isolée.

#### 3. — Teneur en sulfures autres que $\text{FeS}_2$ , attaquables par HCl :

Elle est surtout importante dans le minerai de Moulaine Siliceux.

Pour interpréter l'existence de ces sulfures, nous avons mis à profit les résultats sur les teneurs en Zn des

mêmes minerais, obtenus par G. LAPLACE (47). Il est intéressant en effet de rechercher à quels éléments sont associés ces traces de zinc et on peut attribuer en particulier à la présence de blende ZnS l'existence de ce soufre en faible quantité. Nous avons alors rapproché les teneurs en zinc et en soufre  $S_4$  dans un même tableau et calculé le rapport Zn/S, exprimé en atome-gramme pour chaque élément.

TABLEAU 16

Minerais	% $S_1$ sulfates	% ( $S_2+S_3$ ) pyrite	% $S_4$ sulfures	$\Sigma$ ( $S_1+S_2+S_3+S_4$ )	% S total expérimental
Moulaine Calcaire M. 24.	0,024	0,011	$1,1.10^{-3}$	0,036	0,040
Tucquegnieux Calcaire (couche grise) .....	0,030	0,055	$0,8.10^{-3}$	0,086	0,090
Mont - Saint - Martin Sili- ceux $L_4-L_5$ .....	0,025	0,030	$0,6.10^{-3}$	0,056	0,062
Moulaine Siliceux M. 189.	0,046	1,048	0,016	1,110	1,138

TABLEAU 17

Répartition du soufre dans les minerais

Minerais	% $FeS_2$	% $SO_4^{--}$	% $S^{--}$	% Mat. Organ.
Moulaine Calcaire M. 24 .....	0,020	0,072	$1,1.10^{-3}$	0,037
Tucquegnieux Calcaire (c. grise)	0,102	0,090	$0,8.10^{-3}$	0,050
Mont-St-Martin Siliceux $L_4-L_5$ .	0,056	0,074	$0,6.10^{-3}$	0,065
Moulaine Siliceux M. 189 .....	1,960	0,138	0,016	0,040

TABLEAU 18

Minerais	Teneur en at-gr. S %	Teneur en at-gr. Zn %	Zn/S
Moulaine Calcaire M. 24 .....	$3.10^{-5}$	$37.10^{-5}$	12,7
Tucquegnieux Calcaire (c. grise)	$25.10^{-5}$	$44.10^{-5}$	17,6
Mont-S-Martin Siliceux $L_4-L_5$ ...	$18.10^{-5}$	$37.10^{-5}$	20,6
Moulaine Siliceux M. 189 .....	$50.10^{-5}$	$58.10^{-5}$	1,16

Ce tableau montre alors que le soufre libérable par HCl sous forme d' $H_2S$  peut provenir dans tous les cas de blende, mais, à l'exception du minerai de Moulaine Siliceux, le zinc est nécessairement associé à d'autres éléments, dans un minéral différent de la blende.

## CONCLUSION

Nous avons déterminé directement la teneur en certains constituants réels du minerai, tantôt en utilisant des *procédés d'analyse immédiate*, tantôt en utilisant des *réactions chimiques sélectives*.

L'application des méthodes expérimentales exposées dans ce travail nous a donné les résultats rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU RECAPITULATIF 19

	Moulaine calcaire	Tucquegnieux calcaire	Mont-St-Martin siliceux	Moulaine siliceux
% Quartz .....	5,55	1,41	15,25	5,22
% $P_2O_5$ associé au Fer .....	—	0,07	0,23	0,12
% $P_2O_5$ associé à CaO .....	1,30	1,45	1,17	1,37
F <sup>+</sup> des fluoroapatites en g/T .....	780	830	940	470
Cl des chloroapatites en g/T .....	550	330	70	110
I des iodoapatites en g/T .....	1,06	1,12	1,75	1,54
% $CO_2$ lié à FeO (sidérose) .....	0,22	0,70	0,36	2,36
% $CO_2$ lié à (CaO + MgO) .....	17,75	13,60	0,92	3,25
% $CO_2$ lié à FeO (ankérites) .....	—	2,05	0,34	0,80
% Pyrite .....	0,020	0,102	0,056	1,960
% $S^{--}$ (sulfures attaquables) .....	$1,1.10^{-3}$	$0,8.10^{-3}$	$0,6.10^{-3}$	0,016
% $SO_4^{--}$ (sulfates) .....	0,072	0,090	0,074	0,138

Certains de ces dosages (quartz, sidérose, soufre pyritique, apatites) présentent un intérêt immédiat pour les utilisations du minerai et tout particulièrement pour les problèmes de l'enrichissement, du grillage désulfurant et de la déphosphoration.

D'autre part, par différence, on peut déduire de l'analyse élémentaire et des résultats expérimentaux précédents les teneurs des éléments principaux des silicates.

TABLEAU 20

Minerais	% SiO <sub>2</sub> combinée	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% FeO silicates	% MgO silicates
Moulaine Calcaire L <sub>1</sub> - L <sub>2</sub> .....	4,65	3,68	0,41	0,69
Tucquegnieux Calcaire (couche grise).	4,39	4,36	4,47	0,34
Mont-Saint-Martin Siliceux L <sub>3</sub> .....	8,15	5,31	1,42	0,70
Moulaine Siliceux L <sub>3</sub> .....	10,58	4,90	7,77	1,64

Cet ensemble de résultats représente la composition d'une phase « silicates » très importante et il y manque les teneurs en Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et H<sub>2</sub>O que nos méthodes actuelles ne permettent pas d'atteindre.

Mais la question des silicates pose encore des problèmes à cause de la diversité même des espèces (chlorites, montmorillonites, argiles) dont la composition chimique est essentiellement variable et ces espèces ne peuvent être caractérisées que par leur réseau cristallin, souvent très fragile vis-à-vis des réactifs chimiques.

Nous n'avons résolu qu'une partie de la question, mais on peut espérer trouver d'autres techniques d'attaque sélective permettant de pousser plus loin les déterminations directes des éléments minéralogiques du minerai et complétant les résultats exposés dans ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) CAYEUX : Les minerais de fer oolithiques de France, 1922.
- (2) BOILEAU : Compte rendu d'Etude sur la composition du minerai.
- (3) ANGOT et BICHELONNE : Le bassin ferrifère de Lorraine.
- (4) S. CAILLERE et F. KRAUT : *Houille, Minerais, Pétrole*, Mars-Avril 1946, p. 109.
- (5) S. CAILLERE et F. KRAUT : *Houille, Minerais, Pétrole*, Janvier-Fév. 1947, p. 10.
- (6) S. CAILLERE et F. KRAUT : *Bull. Soc. Géol. de France*, 5<sup>e</sup> série, t. 17, Nos 1, 2, 3.
- (7) S. CAILLERE et F. KRAUT : *C. R. 1947*, t. 224, p. 1023-5.
- (8) J. ORCEL, S. HENIN et S. CAILLERE : *C. R. 1949*, t. 229, p. 134.
- (9) BENARD, MICHEL et CHAUDRON : *Bull. Soc. Fr. de Min. 1944*, LXVII, p. 373.
- (10) M. GUINARD : Composition du Minerai de fer de Lorraine, *Rev. Ind. Minérale*, Oct. 1943.
- (11) H. SAUZEAT : *Bull. Soc. Chim. Fr. 1948*, Mars-Avr., p. 271.
- (12) E. TRUOG : *Soil Science Soc. Amer.-Proceedings I*, 1936, p. 101-112.
- (13) J. BARON : *Chimie Analytique*, 1951, p. 333-341.
- (14) S. CAILLERE et F. KRAUT : *C. R. 1946*, t. 222, p. 810-11.
- (15) J.P. ARENDT : *Revue de Métallurgie*, 1933, p. 42-53, 142-51, 188-99, 227-37.
- (16) S. CAILLERE et F. KRAUT : *C. R. 1946*, t. 223, p. 862-3.
- (17) S. CAILLERE et F. KRAUT : *C. R. 1948*, t. 226, p. 86-7.
- (18) A. SANFOURCHE : *Bull. Soc. Chim. 1933*, 53, p. 951-63.
- (19) A. SANFOURCHE et B. FOCET : *Bull. Soc. Chim. 1933*, 53, p. 963-69.
- (20) A. SANFOURCHE et B. FOCET : *Bull. Soc. Chim. 1933*, 53, p. 974-80.
- (21) HERTZOG : Etude sur l'aptitude au lavage des composés du P dans les Minerais de fer de l'Alabama, *Bureau of Mines*, U.S.A. 1936.
- (22) F. TROMBE et M. FOEX : *Ann. de Chimie*, 11<sup>e</sup> série, t. 18, 1943, p. 97-144.
- (23) H.-A. BRASSEUR et M.-J. DALLEMAGNE : *Bull. Soc. Chim. Fr. 1949*, t. 16, p. 135-7 D.
- (24) G. CHAUDRON et R. WALLAEYS : *Bull. Soc. Chim. Fr. 1949*, t. 16, p. 132-4 D.
- (25) M.-J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR et J. MELON : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, t. 16, p. 133-45 D.
- (26) M.-E. RINCK : *Bull. Soc. Chim. Fr. 1948*, t. 15, p. 305-24.
- (27) H.-H. WILLARD et WINTER : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1933, 5, p. 7-10.
- (28) J.-H. de BOER : *Z. anorg. Chem. 1926*, 152, p. 213-220.
- (29) W.-L. LAMAR : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1945, 17, p. 148-9.
- (30) R.-H. KIMBALL et L.-E. TUFTS : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1947, 19, p. 151-3.
- (31) M.-P. MATUSZAK et D.-B. BROWN : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1945, 17, p. 100.
- (32) R.-F. MILTON, H.-F. LIDDELL et J.-E. CHIVERS : *Analyst*, 1947 72, p. 43-47.
- (33) N. ALLEN et N.-H. FURMAN : *J. Am. Chem. Soc. 1932*, 54, p. 4625.
- (34) J.-I. HOFMANN et LUNDELL : *Bur. Standards J. Resarch*, 1929, 3, p. 581-95.
- (35) R. WALLAEYS et G. CHAUDRON : *C. R. 1950*, 230, p. 1867-69.
- (36) E. KAHANE et H. RASCH : *Bull. Soc. Chim. Fr. 1950*, 17, p. 147-9.
- (37) G. CHARLOT : *Méthodes Modernes d'Analyse Quantitative Minérale*, 1949, p. 411.
- (38) DICKENS et MIDDEL : *Stahl und Eisen*, 1942, 62, p. 518-25.
- (39) Y. SCHWOB : *Thèse, Faculté des Sciences de Toulouse*, 1949.
- (40) J. BIERMANS et P. HENRARD : *L'Industrie Chimique*, 1952, 39, N° 414, p. 6-12.
- (41) G. SCHWARZENBACH et H. ACKERMANN : *Helv. Chim. Acta*, 1948, 31, p. 1029-48.
- (42) W. BIEDERMANN et G. SCHWARZENBACH : *Chimia*, 1948, 2, p. 56-9.
- (43) PFEIFFER et SIMONS : *Ber. 1943*, 76 B, p. 847-55.
- (44) F. MARECAUX : *Thèse, Faculté des Sciences de Nancy*, 1934.
- (45) T.-E. DANCY et F. GIEDROYE : *J. Inst. Petrol.*, 1950, 36, p. 593-603.
- (46) R.-S. GIBBS et F.-B. OLARDY : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, p. 535.
- (47) G. LAPLACE : *Thèse, Faculté des Sciences de Nancy*, 1952, p. 43.

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté :

Écoulement des fluides dans une couche de solide.

---

Nancy, le 30 mai 1952.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences :*

E. URION.

Vu et permis d'imprimer.

Nancy, le 3 juin 1952.

*Le Recteur de l'Académie de Nancy,*

*Président du Conseil d'Université :*

J. CAPELLE.