

3770

Publication de l'Institut National  
des Industries Extractives et de  
l'Administration des Mines

Publikatie van het Nationaal Instituut  
voor de Extractiebedrijven en het  
Bestuur van het Mijnwezen

**Edition - Abonnements  
Publicité**

**Uitgeverij - Abonnements  
Advertenties**

**Direction-Rédaction**  
Institut National  
des Industries Extractives  
B-4000 Liège, rue du Chéra, 200

**Directie-Redactie**  
Nationaal Instituut  
voor de Extractiebedrijven  
Tél. (041) 52 71 50



Les articles publiés dans cette revue  
n'engagent que la responsabilité de  
leurs auteurs et paraissent dans la  
langue choisie par ces derniers

De artikels gepubliceerd in dit tijdschrift  
verschijnen onder de verantwoordelijkheid  
van hun auteurs en in de door hen  
gekozen taal

Reproduction, adaptation et  
traduction autorisées en citant  
le titre de la Revue, la date et l'auteur

Reproductie, bewerking en vertaling  
toegelaten met aanhaling van het  
Tijdschrift, de datum en de auteur

**SOMMAIRE      INHOUD**  
**Mars-Avril 1985      Maart-April 1985**

M. Neuray et J.-M. Stevens : Biomasse Algale. Etude chimique constitutive	91
* R. Collée, G. Monfort, F. Windels : Valorisation des minerais de cobalt. Etude expérimentale d'un gisement	105
N. Pirard : Elimination des déchets industriels	132
M. Destordeur : Culture of a hydrocarbon producing Alga, Botryococcus braunii, at pilot level	137
R. Deswaef et D. Jacquemart : Mise au point d'une nouvelle méthode de dosage de la poussière respirable et de la silice libre aux postes de travail de la sidérurgie	143
Nouveautés techniques Technisch nieuws	164
Announcements	165
Selection of Coal Abstracts	166
Book Review	172

1333/2



Faint, illegible text in the upper section of the page, possibly containing a title or header.

Centered text block, possibly a date or a specific reference number.

Main body of faint, illegible text in the lower section of the page.



# Biomasse Algale

## Etude chimique constitutive

Marcel Neuray et Jean-Marie Stevens \*

S

### RESUME

Dans le cadre de la recherche de sources d'énergie alternatives et de la récupération d'énergies perdues, une étude de la production possible de biomasses algales a été entreprise par le Service de photobiologie de l'Université de Liège en association avec le laboratoire de l'Iniex. Les buts de cette étude étaient de sélectionner des espèces algales en fonction de leur rendement en biomasse, des conditions de culture imposées et d'évaluer les paramètres économiques de la culture en masse.

Afin de permettre la valorisation des algues cultivées, il était nécessaire de déterminer leur qualité, notamment par leurs analyses chimiques. Ces analyses, dont nous rendons compte ici, ont été réalisées au laboratoire de l'Iniex qui, grâce à son équipement et à son personnel qualifié, était particulièrement bien outillé pour réaliser cette partie de la recherche.

### ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Suche nach alternativen Energiequellen und der Aufbereitung verlorener Energien, hat die Abteilung für Photobiologie der Universität Lüttich, in Zusammenarbeit mit dem Laboratorium des Iniex, eine Studie über die mögliche Produktion von algalen Biomassen unternommen. Die Ziele dieser Arbeit waren die Auslese der algalen Gattungen, nach ihren Biomasse-Erträgen, nach den gebotenen Kulturvorsetzungen, und nach der Abschätzung der ökonomischen Parametern bei der Mengenkultur.

Um die Aufwertung der angebauten Algen zu ermöglichen, war es nötig ihre genauen chemischen Eigenschaften zu kennen, u.a. durch ihre chemischen Analysen. Diese Analysen, die wir hier darstellen, wurden im Laboratorium des Iniex durchgeführt, das, dank seiner Einrichtungen und seines qualifizierten Personals, bestens für diesen Teil der Forschung ausgerüstet war.

### SAMENVATTING

In het raam van het onderzoek van alternatieve energiebronnen en van de terugwinning van verloren energieën, werd een studie ondernomen betreffende de mogelijke produktie van algenbiomassa's door de dienst fotobiologie van de Universiteit van Luik in samenwerking met het Nieb-laboratorium. De doelstellingen van deze studie waren de selectie van algensoorten naargelang van hun biomassarendement, de opgelegde kweekomstandigheden en de evaluatie der economische parameters van de kweek op grote schaal.

Om de valorisering der gekweekte algen mogelijk te maken, was het nodig hun kwaliteit te bepalen met name door hun scheikundige ontleding. Deze analyses, waarover wij hier verslag uitbrengen, werden verwezenlijkt in het Nieb-laboratorium dat, dank zij zijn uitrusting en bekwaam personeel, bijzonder goed uitgerust was om dit onderdeel van de research uit te voeren.

### SUMMARY

Within the framework of the research on alternative energy sources and on the recovery of lost energy, a study on the possible production of algae biomasses was undertaken by the photobiology department of the University of Liège, in association with the Iniex laboratory. The aims of this study were the selection of the algae species according to their biomass output, of the given culture conditions and the evaluation of the economic parameters of the mass culture.

In order to allow the valorisation of the cultivated algae, it was necessary to determine their quality, especially by their chemical analyses. These analyses on which we report here, were carried out in the Iniex laboratory which, thanks to its equipment and qualified staff, is particularly well equipped for the carrying out of this part of the research.

\* Respectivement Docteur en Sciences chimiques, Chargé de Recherches Principal, et Gradué en Chimie, Institut National des Industries Extractives (INIEX), rue du Chéra 200, B-4000 Liège

## TABLE DES MATIERES

### 0. INTRODUCTION

1. MATERIELS ETUDIES
2. RECOLTE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS
3. ANALYSES REALISEES ET METHODES UTILISEES
  - 3.1. Analyses immédiates et élémentaires
  - 3.2. Analyses constitutives
    - 3.2.1. Glucides
    - 3.2.2. Lipides
    - 3.2.3. Protéines
  - 3.3. Analyses des éléments minéraux et des oligoéléments
4. REFERENCES

### 0. INTRODUCTION

Le renchérissement du coût des produits pétroliers, qui représentent les principales sources énergétiques et de carbone organique dans les pays industrialisés, a eu pour corollaire de relancer l'étude et la recherche de nouvelles sources d'énergie et de matières premières pour la chimie organique. Parmi celles-ci, les produits de la photosynthèse, que l'on désigne souvent sous le terme très général de biomasse, ont suscité un véritable regain d'intérêt dans de nombreux pays. En effet, la biomasse constitue une source de carbone renouvelable, en principe inépuisable, dont la majeure partie est encore actuellement non ou mal utilisée.

La mise en réserve de l'énergie solaire par la photosynthèse des plantes vertes ne représente cependant qu'un rendement faible, soit environ 0,1 % de l'énergie solaire incidente (1). Toutefois, certains végétaux, tels que les algues microscopiques ou filamenteuses, peuvent atteindre des taux de conversion de l'énergie solaire nettement plus élevés, soit de plusieurs dixièmes de pour cent à même quelques pour cent (2). De tels rendements ne sont naturellement observés que dans des conditions optimales de croissance de l'algue, comme un bon ensoleillement des eaux de cultures riches en sels minéraux nécessaires et dont la température serait supérieure à 20 °C. La vitesse de croissance maximale de certaines plantes marines et d'eau douce est liée à la température selon l'équation d'Arrhenius. C'est ainsi que la production de biomasse de phytoplancton en culture continue est plus que doublée lorsque la température du milieu passe de 15 ° à 25 °C (3).

De nombreuses industries et notamment les centrales électriques et la sidérurgie rejettent dans le milieu naturel de grandes quantités d'eaux plus ou moins chaudes, dont l'énergie calorifique est non seulement perdue mais peut, par ailleurs, perturber les biotopes naturels où ces rejets sont pratiqués. La culture d'algue dans ces rejets ou dans des eaux réchauffées par ces rejets permettrait de récupérer une part non négligeable de la chaleur de ces eaux sous forme de matière carbonée utilisable, en même temps qu'elle mettrait

en réserve une part accrue de l'énergie solaire incidente. C'est donc dans cette optique qu'une étude a été entreprise aux laboratoires de l'Inia en collaboration avec le Service de photobiologie du Professeur Sironval de l'Université de Liège.

Les buts de cette étude étaient :

- 1) de sélectionner des espèces algales en fonction de leur rendement en biomasse et en produits utilisables qu'elles produisent dans différentes conditions de culture;
- 2) de produire la biomasse en quantité suffisante pour tester les utilisations pratiques potentielles;
- 3) d'évaluer les paramètres économiques de la culture en masse et d'optimiser les coûts de production.

Le Service de photobiologie de l'Université de Liège disposait des installations nécessaires à la culture d'algues. Une installation pilote et avait acquis une bonne expérience de pareilles cultures. Etant toutefois mal outillé pour effectuer les nombreuses analyses chimiques nécessaires à tester les utilisations potentielles des algues cultivées, le Professeur Sironval a sollicité notre collaboration pour réaliser cette partie du programme, dont nous rendons compte ici.

### 1. MATERIELS ETUDIES

Les différentes algues étudiées appartiennent au grand groupe des algues vertes, les chlorophytes. Elles provenaient, soit :

1. de l'installation pilote d'une superficie totale de 200 m<sup>2</sup> réalisée au département de botanique de l'Université de Liège,
2. d'étangs expérimentaux creusés dans des terrains appartenant à la centrale nucléaire de Tihange I et mis gracieusement à notre disposition par la Société Intercom.

Dans l'installation, réalisée au département de botanique et installée dans le domaine universitaire du Sart Tilman, on a uniquement cultivé une micro-algue de l'ordre des Chlorococcales, famille des Scenedesmaceés (4) : Scenedesmus obliquus. Les cultures étaient réalisées à l'extérieur sans chauffage, dans un milieu de Müller légèrement modifié (5). La croissance des algues étant ainsi limitée par la température extérieure, les cultures étaient normalement arrêtées pendant les mois d'hiver. Toutefois, pendant un hiver, une des cuves de culture ayant été abandonnée à elle-même, il s'est développé un système écologique constitué d'un mélange de Scenedesmus obliquus et de deux Phormidium, algues bleues ou cyanophycées de l'ordre des Nostocales, famille des Oscillatoriacées (6). Bien que la production de ce système écologique fut faible, il nous a paru intéressant de l'étudier, étant donné les conditions drastiques de température et d'ensoleillement dans lesquelles il a grandi.

Les étangs, sis près de la centrale électrique de Tihange I, n'ont pas été ensemencés par une variété algale définie. On a préféré laisser se développer naturellement la ou les variétés d'algues les mieux

adaptées aux conditions de culture, soit les eaux de la Meuse réchauffées à une température comprise entre 20 et 30 °C par les rejets des circuits tertiaires de refroidissement de la centrale. Dans ces conditions, on a observé l'apparition, en premier lieu, d'une algue filamenteuse de l'ordre des Siphonocladales, famille des Cladophoracées (4) : Cladophora Glomerata. Cette algue, dont la croissance débute au printemps, est progressivement remplacée par une autre algue filamenteuse de l'ordre des Chlorococcales, famille des Hydrodictyales (4) : Hydrodictyon Reticulatum. Cette dernière algue supprime complètement Cladophora durant les mois de juin, juillet, août. A partir de la mi-septembre, Cladophora réapparaît et prédomine même en octobre, mais la production de biomasse algale faiblit par rapport à celle observée en été. Cette évolution saisonnière avec nette prédominance de Hydrodictyon est très probablement liée, notamment, à l'importance du rayonnement solaire; Cladophora Glomerata semble préférer une luminosité moyenne, tandis que Hydrodictyon Reticulatum, comme la plupart des algues vertes, a un développement directement lié à l'intensité des rayonnements solaires incidentes (2),(8).

En ce qui concerne l'envisager divers créneaux possibles de valorisation de la biomasse algale produite, des analyses comparatives ont été effectuées sur différents produits commerciaux, qui étaient :

• un amendement organique de sol composé d'algues marines séchées - Ascophilum, Fucus et Laminaires -, vendu sous le nom de "Brok-Algue";

• un foin de graminée recueilli dans les environs de Liège;

• trois granulés pour élevage de poissons : 1 granulé pour truites, 1 granulé pour alevins de truites et 1 granulé pour carpes.

## 2. RECOLTE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Scenedesmus obliquus, algue unicellulaire de quelques microns se présentant souvent sous forme de colonies de 2, 4 ou 8 cellules, a été récoltée par centrifugation du milieu de culture.

Le mélange écologique, constitué de Scenedesmus et de deux Phormidium formant des amas gélatineux fixés sur les parois de l'installation de culture, a été récolté en utilisant un filet construit à partir d'une étamine à fine maille. La majeure partie de l'eau contenue dans le système a été éliminée par centrifugation.

Les algues filamenteuses étaient récoltées par simple ratissage de la surface des étangs pour Hydrodictyon, algue flottante, et des fonds pour Cladophora, algue fixée. Après essorage, la masse algale était soigneusement lavée plusieurs fois à l'eau, afin d'éliminer les traces de boues, et essorée entre chaque lavage.

Les échantillons d'algues ainsi récoltés étaient conservés au congélateur à - 25 °C jusqu'à leurs utilisations ultérieures.

Pour les analyses, la masse algale, après dégel, est desséchée sous vide partiel d'environ 20 mm de Hg en utilisant un évaporateur rotatif, dont la température du

bain n'excédait pas 40 °C. Les algues séchées étaient ensuite finement broyées en utilisant un petit broyeur IKA type A 10. La poudre d'algue était homogénéisée manuellement.

Les autres produits soumis à l'étude, c'est-à-dire Brok'Algue, le foin et les granulés pour élevage de poissons, n'ont subi aucun traitement préliminaire. Ils ont été directement broyés et homogénéisés de la même manière.

Cette méthode de préparation des échantillons ne peut garantir une parfaite conservation de certains constituants, comme l'ont montré certains auteurs (9), (10). Mais l'utilisation d'une même méthode d'échantillonnage pour les différents produits étudiés permet cependant d'obtenir des résultats comparatifs et de plus les constituants pouvant être affectés, tels que les glucides et certains acides aminés, ne sont généralement que des constituants mineurs des algues.

## 3. ANALYSES REALISEES ET METHODES UTILISEES

Les différentes analyses réalisées peuvent être classées en trois groupes, soit :

- analyses immédiates et élémentaires,
- analyses constitutives,
- analyses des oligoéléments.

Les résultats des diverses analyses, qui sont présentés dans les différents tableaux donnés plus loin, représentent, sauf indication contraire, la moyenne d'au moins deux déterminations.

### 3.1. ANALYSES IMMEDIATES ET ELEMENTAIRES

Les analyses immédiates comprennent essentiellement la détermination de l'humidité résiduelle et la teneur en cendres.

Ces analyses ont pour but de caractériser rapidement et globalement les différents échantillons étudiés. Elles doivent également permettre de rendre comparables les résultats des autres analyses.

La détermination de l'humidité résiduelle a été réalisée, soit par distillation azéotropique avec du toluène ou du xylène en utilisant un décanteur de Dean et Stark (11), (13), soit par dessiccation à 90-100 °C sous vide partiel jusqu'à poids constant (12).

Les humidités résiduelles, désignées par He, des divers produits analysés sont données dans le tableau I. Ces valeurs ont été utilisées pour corriger les résultats des autres analyses qui seront ainsi toutes exprimées en fonction de produits parfaitement anhydres.

Idéalement, la teneur en cendres devrait représenter la détermination de la quantité totale des matières minérales contenues dans le produit à analyser. Cependant, la nécessité de chauffer à une température plus ou moins élevée pour détruire la matière organique entraîne inévitablement des transformations et même des pertes plus ou moins marquées de la matière minérale. L'incinération à 850 °C assure une destruction totale et rapide de la matière

organique, mais elle a pour corollaire la décomposition totale de certains anions, tels que les carbonates, et la perte partielle de certains cations par volatilisation (14). Aux températures modérées généralement admises (15), soit de l'ordre de 450 à 550 °C, si la décomposition des carbonates est évitée, les pertes d'autres anions, tels que les sulfates et les nitrates, restent toujours importantes (16). La volatilisation des oligoéléments, bien que nettement plus faible, est cependant loin d'être négligeable dans certains cas (14).

Nous avons déterminé comparativement les teneurs en cendres à 850 et 550 °C. L'échantillon d'environ 1 g dans une nacelle en porcelaine glacée de 50 x 40 x 0,5 mm est placé dans un four à moufle à température ambiante. Après avoir fait monter progressivement la température jusqu'à la température d'incinération choisie, celle-ci est maintenue pendant une heure. Après refroidissement, la pesée du résidu fournit le pourcentage de cendres, qui est alors corrigé en fonction de l'humidité résiduelle de l'échantillon analysé. Ces teneurs corrigées, symbolisées par le terme Cs, sont également données au tableau I.

Etant donné les valeurs élevées en cendres observées pour beaucoup d'échantillons, nous avons également déterminé leur teneur en carbonate et en silice.

La teneur en silice totale a été mesurée par calcination à 500-550 °C et solubilisation des cations par l'acide chlorhydrique. Le résidu insoluble après lavage à l'eau distillée et recalination à 850 °C constitue la silice totale (17). Les valeurs calculées sur matière sèche sont données au tableau I sous le symbole SiO<sub>2</sub>.

La détermination de la teneur en carbonate a été réalisée en décomposant à chaud une quantité exactement pesée d'environ 5 g d'échantillon par un mélange de 30 ml d'acide phosphorique p.a. et de 50 ml d'eau bidistillée. La quantité de dioxyde de carbone formé est généralement déterminée par pesée après entraînement vers un train d'absorbant, soit par aspiration, soit par balayage par un courant d'azote pur, comme décrit dans les méthodes AOAC 1010 et 1011 (18) et ASTM D-1756 (19). Cette méthode n'est cependant pas très sensible et ne convient guère à la détermination de faible quantité de CO<sub>2</sub>. Dans ce cas, nous avons préféré utiliser une méthode alternative (20) qui consiste à absorber le CO<sub>2</sub> formé par passage dans une série de trois barboteurs contenant chacun 50 ml d'une solution de baryte 0,1 N. L'excès de baryte n'ayant pas réagi est mesuré par titrage par l'acide oxalique 0,1 N en présence de phénolphtaléine.

Les quantités de dioxyde de carbone provenant de la décomposition des carbonates, exprimées en pourcentage de l'échantillon sec, sont données au tableau I sous le symbole CO<sub>2</sub>.

Les analyses élémentaires, réalisées sur les produits tels que les algues, doivent permettre entre autres de faire ressortir le rôle important que peuvent jouer certains éléments mêmes secondaires pour leur développement.

Les éléments qui ont été dosés sont le carbone C, l'hydrogène H, l'azote N, le soufre S et le phosphore P. Etant donné l'hétérogénéité des différents matériaux à analyser et comme, malgré le soin apporté à leur échantillonnage, il existe toujours un risque d'un certain manque d'homogénéité des échantillons à analyser, les dosages des divers éléments ont été effectués à l'échelle macro ou tout au moins micro.

Les déterminations de la teneur en carbone et en hydrogène ont été réalisées selon la méthode de combustion classique de Liebig telle qu'elle est décrite dans la recommandation ISO (21), mais adaptée pour des prises d'échantillons de 1 g (2). Les valeurs trouvées et corrigées pour l'humidité résiduelle sont données au tableau II. Les pourcentages de C obtenus par cette méthode représentent toutefois la quantité totale de carbone présente dans l'échantillon, c'est-à-dire la somme du carbone organique et du carbone provenant de la décomposition thermique des carbonates. En déduisant cette dernière du pourcentage en carbone total, on obtient la teneur en carbone organique présent dans l'échantillon.

Les déterminations des teneurs en azote ont été effectuées par la méthode de Kjeldahl, selon la recommandation ISO (23), en utilisant le sélénium comme catalyseur. Bien que cette méthode de dosage ne soit pas exempte de critiques (24), (81), les protéines qui constituent la principale classe de composé azoté des algues se prêtent particulièrement bien à ce type de dosage (25). Les pourcentages en azote calculés sur échantillon sec sont donnés au tableau II sous le symbole N.

Le dosage du soufre total a été réalisé par sa transformation en dioxyde et dosage iodométrique de ce dernier (26). L'échantillon à analyser est brûlé dans un courant d'oxygène à une température suffisamment haute que pour transformer le soufre en SO<sub>2</sub>. Ce type de dosage du S a été réalisé au laboratoire avec un appareil LECO modèle 623 (Laboratory Equipment Corporation, St-Joseph, Mi. 49085, USA), qui réalise une température de combustion de plus de 1500 °C.

Tableau I. Analyses immédiates des différents échantillons étudiés

Echantillon analysé	He	Cs à 550 °	Cs à 850 °	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Scenedesmus obliquus	8,7	8,0	7,2	0,8	0,5
Système écologique	6,9	33,8	33,0	6,3	0,5
Cladophora Glomerata	3,4	66,0	43,0	2,2	23,0
Hydrodictyon Reticulatum	4,6	52,8	35,7	0,8	16,8
"Brok-Algue"	10,5	20,3	18,5	1,7	1,3
Granulé pour truites	6,3	10,2	9,5	0,5	0,7
Granulé pour alevins	8,0	9,3	7,7	0,3	1,9
Granulé pour carpes	6,9	9,7	8,7	0,5	1,0
Foin de graminée	7,7	13,3	12,0	4,2	1,1

grâce à un four à induction à haute fréquence. Si, à ces hautes températures, la conversion du soufre en SO<sub>2</sub> est supérieure à 97 %, il se forme cependant également de petites quantités de SO<sub>3</sub>, notamment par refroidissement des gaz de combustion dans les canalisations allant au titrateur. On utilise de ce fait un facteur de correction qui est déterminé par combustion de produits étalons, dont les teneurs exactes en S ont été déterminées par d'autres méthodes. Les pourcentages en soufre calculés sur produit sec sont donnés au tableau II.

La détermination de la teneur en phosphore a été réalisée par dosage des ions PO<sub>4</sub><sup>---</sup> formés par minéralisation de l'échantillon. Les phosphates formés sont précipités sous forme de sel magnésien, dont la quantité est mesurée après ignition jusqu'à poids constant (27). Les pourcentages en phosphore calculés sur produit sec sont donnés au tableau II sous le symbole P.

### 3.1 ANALYSES CONSTITUTIVES

Les algues tout comme les plantes supérieures en opposition avec les animaux, sont des êtres vivants dits autotrophes, c'est-à-dire que ce sont des organismes survivant par eux-mêmes à leur propre bénéfice. En appartenant au groupe inférieur des thallophytes, les algues possèdent de la chlorophylle a. Cette chlorophylle, soit seule, soit associée à d'autres pigments (28), joue le rôle indispensable du catalyseur permettant d'utiliser l'énergie lumineuse pour synthétiser des molécules organiques plus ou moins complexes uniquement à partir de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et de quelques sels minéraux. L'anabolisme dans les plantes est très important, car elles synthétisent des substances en quantités excédant de beaucoup leur besoin. Par contre, le catabolisme est plus simple chez les végétaux que chez les animaux. L'énergie nécessaire au métabolisme est en partie apportée directement par l'énergie solaire et non pas uniquement, comme chez les animaux, par dégradation des substances de réserve. Le bilan final du métabolisme chez les plantes est donc largement positif. Différentes substances sont mises en réserve en quantités plus ou moins importantes. Ces substances appartiennent à un des trois grands groupes : glucides, protides et lipides; chacun de ces groupes ayant une importance différente suivant le type de végétal étudié.

#### 3.2.1. Glucides

Les glucides sont les substances formées en premier lieu lors de la photosynthèse par assimilation du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. On peut donc considérer que les autres composés organiques biochimiques dérivent des

glucides. Comme il est maintenant bien admis, nous désignerons sous le terme de glucide le groupe de substances qui comprend non seulement les sucres réducteurs, mais également les composés donnant par hydrolyse des sucres réducteurs accompagnés ou non d'autres corps.

Les méthodes de dosage des sucres libres sont généralement basées sur leur propriété réductrice. Les procédés les plus anciens, et encore les plus répandus, sont basés sur leur oxydation par des sels métalliques et principalement les sels cuivriques en solution alcaline et stabilisée par le tartrate sodico-potassique. L'oxydation des oses par ce réactif cupro-alcalin (liqueur de Fehling) est complexe et dépend de nombreux facteurs, tels que l'alcalinité du réactif, la température et la durée du chauffage, les proportions respectives de sucre et de réactif (29). Il est donc nécessaire, lorsqu'une méthode analytique est choisie, de respecter scrupuleusement le protocole opératoire, afin d'obtenir des résultats comparables entre eux. Nous avons choisi la méthode de Folin et Wu qui dose spectrophotométriquement à 420 nm le complexe obtenu par réaction entre l'oxyde cuivreux, formé lors de l'oxydation des sucres, et une solution d'acide phosphotungsto-molybdique (31).

Dans les plantes et les algues, les glucides se trouvent généralement dans divers états de condensation (35), (36). La totalité ou la grande majorité des fonctions réductrices sont masquées par liaison entre elles ou avec d'autres fonctions. Ils ne sont donc dosables qu'après libération de leurs fonctions réductrices par hydrolyse enzymatique ou chimique. Si l'utilisation d'enzymes convient parfaitement pour l'hydrolyse d'un polyose déterminé, leur action trop spécifique ne permet guère d'envisager leur emploi pour l'hydrolyse de mélange de polyoses divers (30). Par contre, les liaisons osidiques sont assez facilement rompues en milieu acide en dessous d'un pH de 2,0. Après extraction des glucides par l'alcool à 80 % et hydrolyse en milieu acide (32), les fonctions réductrices libérées ont été également dosées selon la méthode de Folin et Wu. La courbe d'étalonnage au spectrophotomètre a été établie en utilisant des solutions de glucose de concentration connue. Les pourcentages en glucides totaux et en sucres réducteurs libres, calculés sur échantillons secs et donnés au tableau III, représentent donc des équivalents glucose.

#### 3.2.2. Lipides

Contrairement aux glucides qui constituent une famille de composés relativement homogène, les lipides forment un groupe de composés très hétérogène. Des substances

Tableau II. Analyses élémentaires des différents échantillons étudiés

Echantillon analysé	C total	C organique	H	N	S	P
Scenedesmus obliquus	50,9	50,8	6,6	6,6	0,6	0,47
Système écologique	36,5	36,4	5,1	6,4	0,5	1,05
Cladophora Glomerata	23,2	16,9	2,1	2,2	1,2	0,07
Hydrodictyon Reticulatum	28,4	23,8	3,3	2,6	1,5	0,17
"Brok-Algue"	37,9	37,6	4,6	1,2	1,7	0,03
Granulé pour truites	47,2	47,0	7,3	8,1	0,7	0,38
Granulé pour alevins	47,1	46,6	7,2	9,1	0,6	0,28
Granulé pour carpes	44,4	44,1	6,9	4,7	0,4	0,29
Foin de graminée	43,4	43,1	5,2	2,2	0,2	0,09

de structures très différentes ont été ainsi réunies sous le terme général de lipide en raison de leur insolubilité dans l'eau et de leur solubilité dans des solvants organiques, tels que l'éther, l'acétone, les mélanges alcools-hydrocarbures chlorés, etc ... Mais, comme ces critères de solubilité ne sont pas absolus, on a voulu restreindre cette classe de composés en spécifiant que les lipides devaient soit comporter dans leur molécule une chaîne aliphatique d'au moins 8 atomes de carbone (33), soit être constitués exclusivement de dérivés d'acides gras (34). Malgré ces divergences de définition, les méthodes de détermination des lipides totaux dans les matériaux biologiques divers sont basées sur leur extraction par solvants organiques.

La méthode classique de J. Folch et coll. (37), qui utilise le mélange 2 : 1 volume par volume de chloroforme-méthanol, reste la plus populaire. Toutefois, certains problèmes encourus lors de l'utilisation de cette méthode (38) ont amené divers auteurs à proposer certaines modifications, telles que le changement des proportions des composants du solvant d'extraction (39), la nature du solvant d'extraction (40) à (42), la technique d'extraction (43), la méthode d'élimination des substances non lipidiques entraînées lors de l'extraction (44) à (47). La plupart de ces méthodes ont été mises au point pour l'extraction des lipides de tissus humain ou animal. La technique de Paquot et coll. (43) ayant été toutefois spécialement étudiée pour l'extraction des lipides des plantes, nous l'avons adoptée pour l'étude de nos échantillons, mais sous la forme légèrement modifiée par Paoletti et coll. (48). Après leur isolation et leur détermination par cette méthode, les lipides totaux ont été saponifiés par la potasse alcoolique et les lipides neutres insaponifiables étaient déterminés après leur purification par passage sur une colonne d'alumine neutre. Les pourcentages des lipides totaux et neutres insaponifiables sont donnés au tableau III.

### 3.2.3. Protéines

Les protéines, macromolécules formées de l'enchaînement d'une vingtaine d'acides aminés, sont synthétisées chez les plantes à partir de molécules minérales simples, tout comme les glucides.

Les protéines jouent un rôle économique et social très important, car les animaux comme l'homme sont incapables de les synthétiser directement. Leurs besoins en produit azoté dépendent donc essentiellement de leur alimentation. Les protéines végétales et notamment algales sont généralement insuffisantes à satisfaire tous les besoins humains. En effet, elles contiennent une gamme moins variée et moins bien équilibrée biologiquement en acides aminés indispensables que les protéines animales. Mais toutefois, la haute qualité nutritive des protéines des algues vertes a été démontrée pour l'alimentation animale et a été même reconnue nettement supérieure aux autres protéines végétales (49 a et b).

Une méthode couramment utilisée pour estimer la teneur totale en protéine dans les algues consiste à mesurer la concentration totale en azote de l'échantillon, généralement par la méthode de Kjeldahl, et de mul-

tiplier cette valeur par un facteur moyen de 6,25 (50) à (53). Ce procédé ne donne toutefois qu'une idée très approximative de la teneur en protéine, car elle suppose, d'une part, que tout l'azote dosé est de nature protéinique et, d'autre part, que les teneurs en azote de protéines d'origines différentes sont identiques ou très voisines. Les différences observées entre les teneurs estimées par cette méthode et celles mesurées par méthode chimique sont suffisamment importantes que pour se contenter de cette technique.

Les techniques les plus utilisées pour le dosage des protéines totales sont basées sur les méthodes calorimétriques, comme la méthode du biuret (54) et la méthode de Lowry (55) utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu.

La méthode de Lowry, bien que la plus populaire, n'est pas exempte de critiques. Par exemple, l'intensité de la coloration développée n'est pas une fonction linéaire de la concentration en protéines. Elle ne suit pas la loi de Lambert-Beer. Afin de remédier à ce défaut, plusieurs modifications (56), (57) ont été proposées à la méthode originale de Lowry. De plus, lorsque la méthode est utilisée pour des matériaux tels que les algues, il est nécessaire d'en extraire et de purifier les protéines préliminairement au dosage colorimétrique. Ces étapes longues et fastidieuses sont loin d'être quantitatives (58). Aussi Dorsey et ses collaborateurs ont étudié une méthode qui, en combinant le réactif du biuret au réactif de Folin, donne un dosage alliant la spécificité de la méthode du biuret à la sensibilité de la méthode de Lowry et qui surtout fournit une réponse colorimétrique égale pour différentes protéines (59). Cette technique légèrement modifiée, qui a pu être appliquée directement à des algues sans extraction préalable des protéines, permet de mesurer plus de 85 % du contenu protéinique de l'échantillon (60).

Les teneurs en protéine, qui sont données au tableau III, ont été déterminées par cette méthode de Dorsey (60) en utilisant de l'albumine de sang bovin (Merck 12018) comme étalon.

### 3.3. ANALYSES DES ELEMENTS MINERAUX ET DES OLIGOELEMENTS

Les éléments minéraux sont susceptibles d'être tous présents dans les plantes, mais leurs proportions sont fort différentes. Alors que certains jouent un rôle fondamental et participent à de multiples processus biologiques, d'autres, par contre, ne semblent jouer qu'un rôle très secondaire dans la biochimie cellulaire (61). Parmi les éléments nutritifs essentiels, beaucoup ne se trouvent que sous forme de trace, mais leur présence, même à ces très faibles concentrations, est absolument nécessaire; ils ne peuvent être remplacés par d'autres facteurs minéraux et, de ce fait, ont été désignés sous le terme d'oligoéléments (62). La détermination de la teneur des principaux éléments dans les algues fournit donc une indication très utile de l'importance relative que peuvent avoir ces différents éléments sur la croissance de l'algue. En outre, la valorisation de la biomasse algale pouvant déboucher sur son utilisation dans l'alimentation animale ou même humaine, il était impératif de vérifier si les teneurs en certains éléments étaient

Tableau III. Produits constitutifs, en %, sur matière sèche

Echantillon analysé	Glucides		Lipides		Protéines totales
	Réducteurs	Totaux	Totaux	Insaponifiables	
Scenedesmus obliquus	1,1	9,6	23,0	1,8	58,5
Système écologique	0,3	1,9	11,0	1,2	47,9
Cladophora Glomerata	0,3	1,3	5,8	0,3	20,7
Hydrodictyon Reticulatum	0,3	1,5	10,0	1,0	28,4
"Brok Algue"	1,1	5,9	20,7	0,9	16,4
Granulé pour truites	2,7	10,5	21,4	1,2	60,0
Granulé pour alevins	2,1	7,7	23,5	1,5	50,3
Granulé pour carpes	1,5	7,8	15,8	1,0	33,4
Foin de graminée	4,3	8,6	16,7	1,0	28,7

suffisamment faibles que pour ne pas être considérées comme toxiques.

Habituellement, les éléments des premier et deuxième groupes de la table périodique sont considérés comme cations majeurs, leur teneur dans les êtres vivants étant généralement élevée. Les cations des troisième et quatrième groupes, par contre, sont désignés comme éléments mineurs, car seulement de faibles quantités relatives sont nécessaires. Si dans ce chapitre nous suivons cet ordre, il faut toutefois préciser que cette distinction est tout à fait arbitraire, car les quantités relatives de certains cations présents dans les échantillons étudiés peuvent varier considérablement (63).

Le dosage des divers cations étudiés a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec un appareil Perkin-Elmer, modèle 460, en utilisant la flamme air-acétylène ou un four en graphite P.E. HGA 74 lorsque les concentrations étaient trop faibles pour être mesurables à la flamme. Le mercure, après réduction à l'état métallique, a été dosé par analyse sans flamme en utilisant l'atomiseur spécial P.E. MAS 50, selon la méthode de Hatch et Ott (64), (65). Nous ne présenterons pas les conditions opératoires utilisées pour l'analyse des autres éléments, car elles sont données dans la plupart des livres traitant de ce sujet (voir, par exemple, (66), (67), (68)). Le dosage du plomb pose cependant un problème, car des interférences dues à la matière peuvent amener une suppression jusqu'à 80 % du signal de mesure. Ces interférences sont généralement éliminées par extraction préliminaire du plomb après complexation avec un dithiocarbamate (67). Comme un résultat similaire peut être obtenu sans extraction, mais par simple adjonction d'acide ascorbique à la solution à doser (69), nous avons adopté cette méthode plus simple et plus rapide.

Les teneurs de certains éléments ont également été déterminées par des méthodes chimiques classiques. Si ces méthodes fournissent généralement des résultats en bonne concordance avec ceux obtenus par spectrophotométrie d'absorption atomique, elles présentent cependant le désavantage d'être souvent fort lentes.

Les cations dosés chimiquement étaient les suivants :

. le potassium gravimétriquement par précipitation à l'état de tétraphénylborate insoluble (70);

. le calcium par titrage par le permanganate après précipitation sous forme d'oxalate (71);

. le magnésium gravimétriquement sous forme de pyrophosphate (72), après élimination du calcium;

. le fer par colorimétrie avec l'o-phénanthroline (73), (74);

. le cuivre par colorimétrie après complexation avec le dibenzylthiocarbamate de zinc (75).

Préalablement à toutes analyses, les échantillons à étudier doivent être minéralisés afin d'éliminer la matière organique et de faire passer en solution les cations présents. Le processus de minéralisation pose des problèmes, comme le montre la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles et la dispersion des valeurs trouvées lors d'analyses comparatives de mêmes échantillons pratiquées par différents instituts (68), (76). De nombreuses méthodes de minéralisation sont proposées dans la littérature. En l'absence d'une ou de méthodes générales, le choix de la technique utilisée par l'un ou l'autre auteur dépend notamment de l'échantillon étudié et des procédés analytiques utilisés ultérieurement pour le dosage. Mais quelle que soit la méthode de minéralisation, elle doit assurer une destruction complète de la matière organique, sans provoquer une perte partielle de certains éléments soit par volatilisation, soit par insolubilisation.

Les différentes méthodes présentées dans la littérature pour la minéralisation de certains échantillons de végétaux peuvent être rassemblées dans les trois grands groupes suivants :

1. Minéralisation par calcination et mise en solution des cendres par acides ou par fusion alcaline.

2. Minéralisation par oxydation à basse température.

3. Minéralisation par voie humide.

Actuellement, les différents procédés par calcination préconisent la destruction de la matière organique à des températures relativement modérées, comprises entre 450 et 550 °C (15). Dans ces conditions, les pertes par volatilisation sont très variables selon la nature des cations, négligeables pour certains (16), (77), elles peuvent être très importantes pour beaucoup d'autres (14), (77), et même totales pour

le mercure (77). Après calcination, le résidu est mis en solution par un mélange d'acides. Toutefois, si certaines précautions ne sont pas prises (76), des pertes importantes sont observées car, lors de la calcination, il peut se former des oxydes difficilement solubilisables. Surtout dans le cas de végétaux riches en silice (14).

La carbonisation à basse température, soit entre 100 et 130 °C, réalisée par l'oxygène activé par passage dans un champ électromagnétique à haute fréquence, permet d'éviter les inconvénients de la carbonisation à haute température (77), (78). Cependant, cette technique présente le désavantage d'être lente et de demander un investissement relativement coûteux (16).

Dans le cas de la minéralisation par voie humide, l'oxydation de la matière organique est réalisée par un mélange, soit d'acide perchlorique avec l'acide nitrique, soit d'eau oxygénée avec un ou deux acides. L'emploi de l'acide perchlorique est très discuté, étant donné les dangers d'explosion inhérents à son utilisation. L'utilisation de l'eau oxygénée comme agent oxydant permet d'éliminer ce danger mais, par contre, entraîne souvent la formation de mousses. Les acides utilisés dans ce cas sont, soit l'acide sulfurique (79), soit un mélange  $H_2SO_4 - HNO_3$  ou  $HNO_3 - HCl$  (14). Les minéralisations, conduites à la température d'ébullition du mélange, présentent les avantages d'être rapides et de minimiser au maximum les pertes par volatilisation ou insolubilisation.

Nous avons testé, sur nos différents échantillons étudiés, trois méthodes de minéralisation, soit :

- 1) par carbonisation à 500-550 °C et reprise par HCl avec élimination de  $SiO_2$ , selon la méthode AOAC 3005 (17);
- 2) par action du mélange  $H_2O_2 - H_2SO_4 - HNO_3$ , selon la méthode de Hoenig et Vanderstappen (14);
- 3) par action du mélange  $H_2O_2 - HNO_3 - HCl$ , également selon Hoenig et Vanderstappen (14).

Les méthodes de minéralisation testées ont été réalisées en prenant les précautions nécessaires pour ne pas introduire de contaminants extérieurs. On doit utiliser, d'une part, une vaisselle soigneusement lavée et rincée à l'eau bidistillée et, d'autre part, des acides garantis pour usage électronique. Dans le cas du mercure, des attaques spéciales ont été effectuées en utilisant des acides à très faible teneur en mercure ( $< 5.10^{-7}$  % Hg). Pour le dosage du silicium, la mise en solution a été faite par fusion avec le tétraborate de lithium des cendres obtenues par calcination au four à moufle (80).

Les dosages réalisés sur les solutions obtenues par ces trois méthodes, et dont les valeurs calculées sur matière sèche sont données aux tableaux IV, V et VI, montrent que les résultats sont généralement en très bonne concordance. Contrairement aux affirmations de plusieurs auteurs (voir plus haut), nous n'avons pas observé de pertes par volatilisation ou insolubilisation en utilisant la méthode de carbonisation à 550 °C préconisée par l'AOAC.

Nous avons obtenu des résultats similaires aux deux méthodes de digestion par voie humide préconisées par Hoenig et Vanderstappen, qui elles-mêmes donnent des résultats équivalents pour les différents cations analysés, sauf toutefois pour le calcium. En effet, dans le cas du calcium, les teneurs mesurées après digestion sulfonitrique sont nettement plus faibles qu'après digestion nitro-chlorhydrique. Ces différences, très marquées dans le cas de fortes teneurs, sont probablement dues à la formation de sulfate insoluble qui échappe ainsi au dosage.

Les divers éléments trouvés dans les cellules algales proviennent essentiellement de leur milieu de culture.

Les cultures de *Scenedesmus* étaient réalisées par écoulement turbulent sur un plan incliné de 30 m<sup>2</sup> de la suspension algale dans le milieu de culture de la table (5), dont la composition est donnée au tableau VII. Ce milieu était obtenu par association des sels minéraux nécessaires de l'eau provenant du réservoir de la "ville de". Les teneurs élevées, trouvées dans l'algue pour certains cations, sont essentiellement dues à l'utilisation de cette eau, comme le montre l'analyse type donnée au tableau VIII. Les surfaces de culture de *Scenedesmus* étant très importantes, un apport non négligeable en divers éléments est dû aux retombées des particules provenant des diverses industries de la région.

L'importance de ces retombées a été déterminée par le placement, par nos soins, d'une jauge de dépôt de type Owen à proximité immédiate des bacs de culture (83). Les résultats des mesures de ces retombées, présentés dans le tableau IX, mettent en évidence l'impact de la pollution sur les teneurs relativement élevées de certains métaux dans l'algue.

Les éléments trouvés dans les algues cultivées dans les étangs de Tihange proviennent essentiellement des eaux de culture, soit les eaux de la Meuse. Nous ne possédons pas d'analyse d'échantillon d'eau prélevé à cet endroit, mais nous donnons, dans le tableau X, les résultats des analyses réalisées sur trois prélèvements d'eau de la Meuse, deux en amont et un en aval de Tihange. Les faibles différences, observées entre les résultats de ces trois prélèvements, indiquent que les concentrations des éléments dans les eaux des étangs de Tihange doivent être très proches de celles observées dans le tableau X.

Les analyses du tableau X ont été réalisées par les laboratoires de l'I.V. Antwerpse Waterwerken N.V.

Les nombreux auteurs ont montré que les algues possèdent la faculté de concentrer certains éléments et, plus particulièrement, les métaux lourds (voir par exemple : (82)). Ce phénomène est particulièrement mis en évidence dans le cas du système écologique qui, abandonné pendant plusieurs mois, a pu notamment accumuler des teneurs en fer atteignant 3,5 % du poids de l'algue.

Cette possibilité d'accumulation est cependant très variable d'une algue à l'autre

Tableau IV. Teneur en éléments majeurs, en %, sur matière sèche

Élément dosé *	Na			K			Ca			Mg		Si
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	3	Fusion
Scenedesmus obliquus	0.68	0.72	0.71	-	0.34	0.33	0.39	0.24	0.37	0.38	0.37	0.35
Système écologique	0.02	0.03	0.03	2.72	2.52	2.53	-	1.52	2.16	-	1.36	6.26
Cladophora Glomerata	-	0.05	0.05	2.23	2.36	2.35	23.57	8.11	23.96	0.30	0.26	2.53
Hydrodictyon Reticulatum	0.10	0.10	0.10	3.14	3.05	3.19	17.34	7.51	17.75	0.19	0.25	0.82
"Brok Algue"	3.36	3.30	3.37	3.51	3.55	3.53	-	0.94	1.32	-	0.80	1.91
Granulé pour truites	0.48	0.42	0.41	1.62	1.53	1.54	-	1.13	1.75	-	0.23	0.63
Granulé pour alevins	0.72	0.70	0.70	1.19	1.28	1.16	-	1.12	1.50	-	0.17	0.40
Granulé pour carpes	0.41	0.43	0.41	1.46	1.48	1.59	-	1.24	1.65	-	0.31	0.67
Foin de graminée	0.85	0.84	0.84	3.66	3.57	3.70	-	0.39	0.56	-	0.11	4.16

Tableau V. Teneur en oligoéléments, en µg, par gramme de matière sèche (ppm)

Élément dosé *	Fe			Zn			Cu			Mn	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	2	3
Scenedesmus obliquus	2300	2310	2440	385	361	368	665	671	675	70	76
Système écologique	35670	36420	35500	5290	5360	5412	846	851	863	3733	3792
Cladophora Glomerata	1200	1260	1270	589	549	533	19	22	22	850	913
Hydrodictyon Reticulatum	470	500	540	268	253	243	37	38	35	1208	1192
"Brok Algue"	590	550	560	57	54	61	5	3	3	72	78
Granulé pour truites	470	540	500	131	131	128	28	31	34	83	77
Granulé pour alevins	510	530	570	90	79	79	10	13	13	58	58
Granulé pour carpes	480	530	510	138	142	146	30	36	34	144	150
Foin de graminée	1140	1050	1020	66	70	70	14	18	17	65	68

Tableau VI. Teneur en éléments toxiques par gramme de matière sèche

Élément dosé	Pb			Cd			Hg		Cr
	µg (ppm)			µg (ppm)			ng (ppb)		µg (ppm)
Méthodes de minéralisation **	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Scenedesmus obliquus	41	30	39	6	6	6	500	506	42
Système écologique	251	267	269	-	86	79	470	498	289
Cladophora Glomerata	20	20	21	1	1	1	-	123	8
Hydrodictyon Reticulatum	11	14	13	1	1	1	-	125	6
"Brok-Algue"	0	1	0	1	1	1	-	0	3
Granulé pour truites	1	1	2	-	0.3	0.2	-	84	4
Granulé pour alevins	0	1	1	-	0.2	0.1	-	89	3
Granulé pour carpes	5	2	4	0.3	0.4	0.4	-	53	7
Foin de graminée	11	10	9	0.4	0.5	0.4	182	179	43

\* Dans le cas du potassium, calcium, magnésium, fer et cuivre, les dosages, après minéralisation par la méthode 1, ont été effectués par méthodes chimiques (pour plus de détails, cfr. le texte).

\*\* Pour les trois tableaux, les méthodes de minéralisation 1, 2 et 3 correspondent respectivement : 1. méthode AOAC 3005 (17), 2. attaque par le mélange acide sulfo-nitrique-eau oxygénée, selon (14), 3. attaque par le mélange acide nitro-chlorhydrique-eau oxygénée, selon (14).

Tableau VII. Composition du milieu nutritif de Müller de l'algue *Scenedesmus obliquus*

Sels utilisés	Concentration en mg/litre	Elément	Concentration en µg/litre
KNO <sub>3</sub>	1.140	K	440.900
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H PO <sub>4</sub>	226	P	730
MgSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	180	Mg	17.800
CaCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	2.690	Ca	940
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,860	B	50
ZnSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	0,222	Zn	20
CuSO <sub>4</sub> .5 H <sub>2</sub> O	0,079	Cu	500
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	1.550	Mn	
CoCl <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O	0,058	Co	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4 H <sub>2</sub> O	0,016	Mo	
Citrate de fer	5,300	Fe	
Acide citrique	5,300		

Tableau VIII. Concentrations de certains cations dans l'eau utilisée pour la culture de *Scenedesmus* (84)

Cations	Concentration en µg/litre	Cations	Concentration en µg/litre
K <sup>+</sup>	600	Cu <sup>++</sup>	40
Ca <sup>++</sup>	33.000	Ma <sup>++</sup>	150
Fe <sup>+++</sup>	420	Pb <sup>++</sup>	1
Zn <sup>++</sup>	20	Cd <sup>++</sup>	1

Tableau IX. Mesure des retombées atmosphériques au niveau des cultures de *Scenedesmus* (moyenne de 9 mois de mesure)

Retombées totales par m <sup>2</sup> et par jour : 120 mg	
Elément dosé	Teneur dans les retombées en µg/m <sup>2</sup> .jour
Ca	300
Fe	12.500
Zn	707
Cu	180
Pb	120
Cd	4
Hg	1
Cr	13

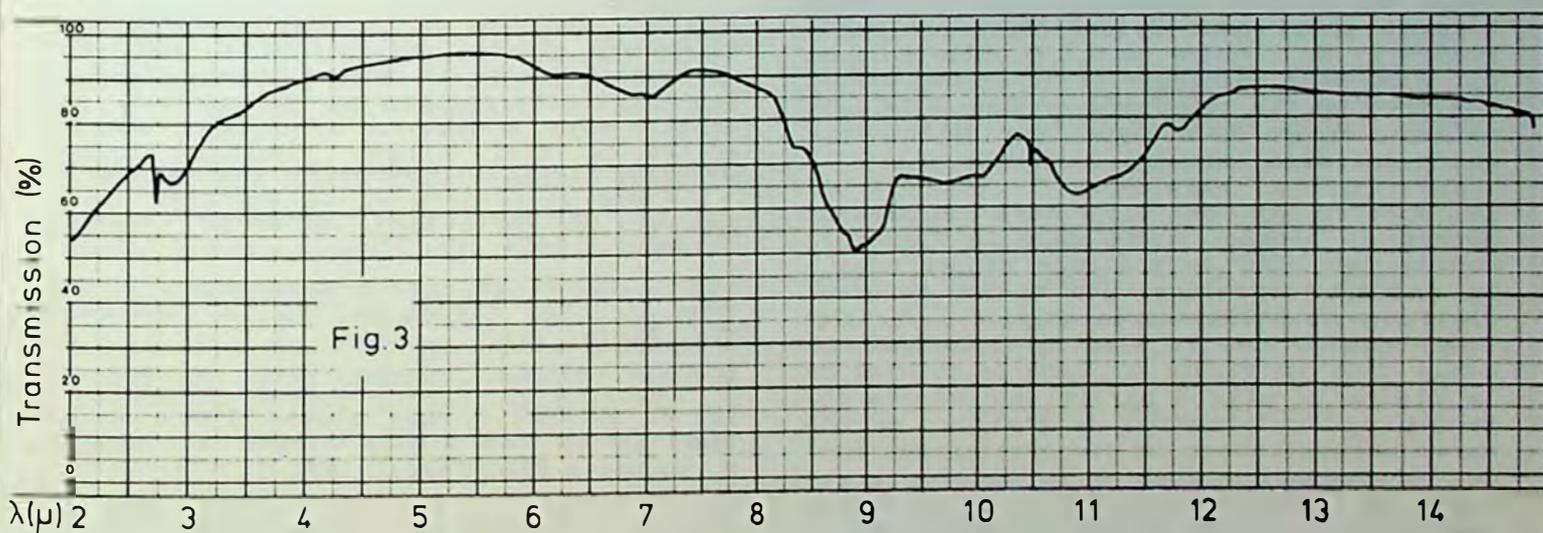
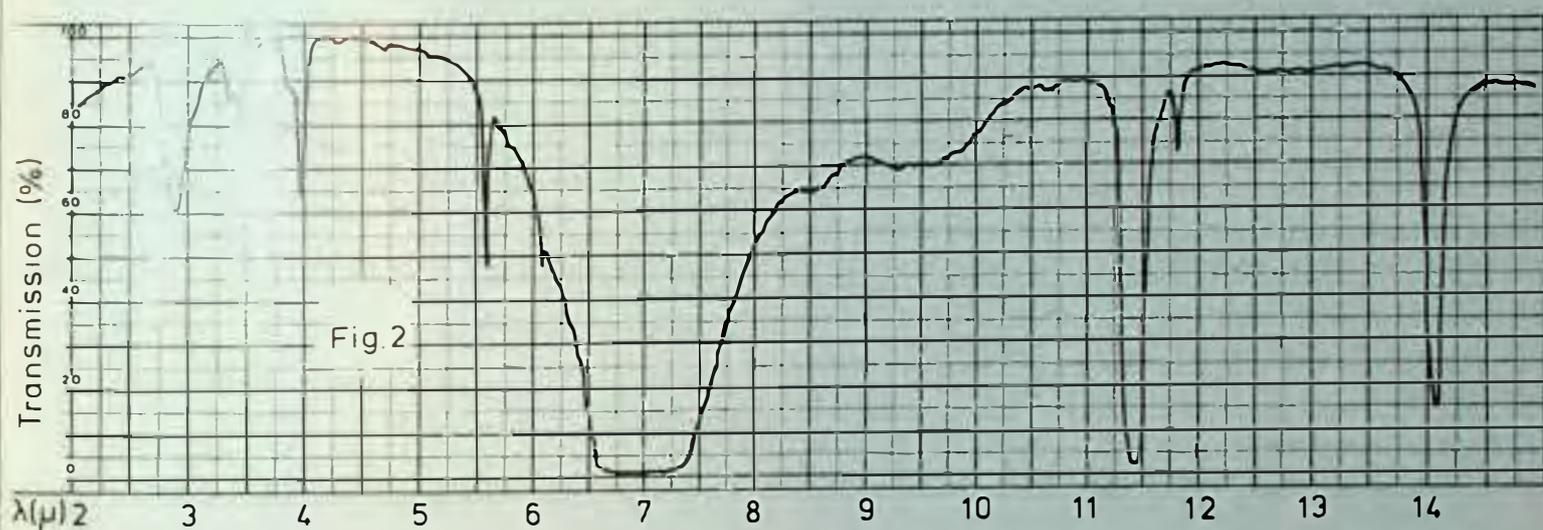


Fig. 1 : Spectre IR de *Cladophora* séchée

Fig. 2 : Spectre IR de  $\text{CaCO}_3$  pur

Fig. 3 : Spectre IR des cendres de *Cladophora*

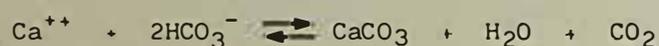
Tableau X. Analyses types des eaux de la Meuse

Eléments dosés	Concentration trouvée en µg/litre au prélèvement de		
	Jambes (Namur)	Namêche	Monsin (Liège)
Sodium	11.000	30.000	28.000
Potassium	2.900	4.000	3.900
Calcium	70.000	75.000	71.000
Magnésium	7.100	8.900	9.700
Fer	0,3	-	0,5
Zinc	302	437	605
Cuivre	33	13	16
Manganèse	81	100	191
Plomb	44	21	35
Cadmium	5,5	4,7	8,1
Mercure	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Chrome	3,2	5,0	9,2

et dépend non seulement des conditions de culture, mais également, très probablement, des concentrations critiques nécessaires aux cellules pour une croissance optimale. La plupart des algues vertes et bleues ont une concentration critique en calcium inférieure à 0,1 % (85). Comme on peut le voir dans le tableau IV, si ce fait se vérifie pour *Scenedesmus*, par contre, pour *Cladophora* et *Hydrodictyon* on observe des concentrations très élevées, soit respectivement 23,5 et 17,5 %. La concentration critique en Ca pour *Cladophora* (7) et probablement aussi pour *Hydrodictyon* est supérieure et de l'ordre de 0,4 %. Elle ne peut par elle-même expliquer cette accumulation. Ces très hautes teneurs sont dues à la calcification des deux algues par dépôt d'une gaine calcaire enrobant le thalle.

Le spectre IR de *Cladophora* simplement séchée et broyée, donné dans la figure 1, montre, en plus de quelques bandes dues à la matière organique, les bandes caractéristiques du CaCO<sub>3</sub>, comme on peut le voir en comparant ce spectre avec celui du CaCO<sub>3</sub> pur donné dans la figure 2. Dans le spectre de la figure 3, pris à partir des cendres obtenues par calcination de l'algue, on observe naturellement la disparition des bandes d'absorption dues à la matière organique mais également à CaCO<sub>3</sub>. On remarque, par contre, l'apparition des bandes caractéristiques de la silice amorphe à 8,90 et 10,90 µ.

Ce phénomène de calcification, assez exceptionnel chez les algues d'eau douce, n'a été possible que grâce à la réunion d'un certain nombre de facteurs dans les cultures réalisées dans les étangs de Tihange. La calcification, bien connue dans le cas des algues marines tropicales (86), (87), (88), est liée à des températures relativement élevées d'eaux riches en CaCO<sub>3</sub>, mais dont la pression partielle en CO<sub>2</sub> est faible du fait de ces températures. Le dépôt de CaCO<sub>3</sub> est alors une conséquence de l'extraction du CO<sub>2</sub> de l'eau durant la photosynthèse avec déplacement de l'équilibre vers la droite dans l'équation suivante :



Le facteur température est primordial car les teneurs en calcium des échantillons de *Cladophora* prélevés dans les Grands Lacs américains (7) sont au minimum cinq fois inférieures à celles que nous avons mesurées. Un autre point commun à toutes les algues calcifiées est la présence de substances de remplacement de la cellulose dans les parois cellulaires (86). Cette caractéristique serait aussi responsable des faibles teneurs en sucres totaux observées dans ces deux algues (cfr. tableau III).

En outre, dans le cas de *Cladophora*, on observe une concentration élevée en silice. Ce phénomène est dû au fait que le silicium est un élément nécessaire à sa croissance, comme l'ont d'ailleurs montré Moore et Traquair (89).

La concentration de certains éléments par ces facteurs très élevés pour atteindre 20.000 (2) nécessite de tenir compte des problèmes d'environnement pour la culture de biomasse algale non contaminée. Comme les surfaces de culture sont généralement fort grandes, les apports importants par la pollution de l'air (cfr. tableau IX) pourront être responsables de l'accumulation de certains éléments. C'est le cas du fer, du zinc, du mercure et du chrome dans les cultures de *Scenedesmus* réalisées au Sart Tilman.

## REFERENCES

- (1) G. GOMA. Informations Chimie, 1981, n° 212, 135.
- (2) J.C. GOLDMAN, E.H. WILSON. Parameters affecting growth, productivity and yield of aquatic plants in mass culture. Dans : Topical Report on sources and systems for aquatic plant biomass as an energy resource; edited by E.H. Wilson. Dynatech Report n° 1679, October 1977, NTIS : DST-4000-77/1.
- (3) J.C. GOLDMAN, E.J. CARPENTER. Limnol. Oceanogr., 1974, 19, 756.
- (4) P. BOURRELLY. Les algues d'eau douce. Tome I : Les algues vertes. N. Boubée & Cie, Paris, 1972.
- (5) H.M. MÜLLER. Planta, 1961, 56, 555.
- (6) P. BOURRELLY. Les algues d'eau douce. Tome III : Les algues bleues et rouges. N. Boubée & Cie, Paris, 1970.
- (7) G.C. GERLOFF, G.P. FITZGERALD. The nutrition of Great-Lakes *Cladophora*. Technical Report EPA 600/3-76-044, April 1976; available to NTIS : Report PB 253-343.
- (8) M.A. POCOCK. Journ. of South Afr. Bot., 1960, 26 (3,4), 167.
- (9) M. LILA, M. BUCHER, A. SAUVION. Ann. Amélior. Plantes, 1977, 27 (4), 465.
- (10) K. KOCH, G. HEHL. Z. Anal. Chem., 1975, 273 (3), 203.
- (11) Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists, 12th edition, 1975, published by the AOAC, Washington DC. Méthodes n° 7004 et 7005.
- (12) Ibid., méthode n° 7003.
- (13) Standard method of the American Society for Testing and Materials. ASTM designation D 95-62.

- (14) M. HOENIG, R. VANDERSTAPPEN. *Analysis*, 1978, 6 (7), 312.
- (15) Anon. Report of the Committee on washing methods. *J.A.O.A.C.*, 1969, 52, 355.
- (16) K.H. RUNKEL, I. BAAK. *Z. Anal. Chem.*, 1972, 260, 284.
- (17) Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, 12th edition, 1975, published by the AOAC, Washington DC. Méthode n° 3005.
- (18) *Ibid.*, méthodes 1010 et 1011.
- (19) Annual Book of ASTM Standards, published by the American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., Part 26. Méthode ASTM D 1756-62.
- (20) H. IXFELD, M. BUCK. *Brennstoff-Chemie*, 1966, 47 (3), 79. Verein Deutscher Ingenieure - Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf, Norme VDI 3481, Blatt 2, 1976.
- (21) Organisation Internationale de Normalisation, Recommandation ISO R 625, octobre 1967.
- (22) *Ibid.* Bulletin Technique n° 5, septembre 1951.
- (23) Commission Internationale de Normalisation, Recommandation ISO R 332, août 1963.
- (24) M. PESL, P. POIRIER. *Méthodes et réactifs de l'analyse organique*. Vol. 1 : Méthode de l'analyse générale. Masson & Cie, Paris, 1952.
- (25) J.E. COURTOIS, R. PERLES. *Précis de chimie biologique*, Tome II. Masson & Cie, Paris, 1972.
- (26) Standard method of the American Society for testing and materials : ASTM designation D 1552-64.
- (27) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 12th ed., 1975. Published by the AOAC, Washington DC. Méthodes n° 3061 et 8031.
- (28) M. BRODY, S.S. BRODY. Light reactions in photosynthesis, in *Physiology and biochemistry of algae*. Edited by R.A. Lewin, Academic Press, 1962.
- (29) J.E. COURTOIS, R. PERLES. *Précis de chimie biologique*, Tome 1, 4ème partie, chapitre IV : Méthodes générales d'identification et de dosage des glucides, p 350 et suivantes. Masson & Cie, Paris, 1971.
- (30) *Ibid.*, chapitre II : Les saccharides ou holosides, p 282 et suivantes.
- (31) Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, 12th edition, 1975, published by the AOAC, Washington DC. Méthodes n° 3081, 3082, 31054 et 31055.
- (32) *Ibid.*, méthodes 3002(b), 7065 et 31026(c).
- (33) J.H. WEIL. *Biochimie générale*, chapitre 5 : Structure et métabolisme des lipides. Masson & Cie, Paris, 1975.
- (34) J.E. COURTOIS, R. PERLES. *Précis de chimie biologique*, Tome II, 7ème partie, chapitre 1 : Constitution et propriétés des lipides. Masson & Cie, Paris, 1972.
- (35) R.J. STURGEON. *Carbohydr. Chem.*, 1978, 10, 218.
- (36) J.R. TURVEY. *Int. Rev. Biochem., Biochemistry of Carbohydrates II*, 1978, 16, 151.
- (37) J. FOLCH et coll. *J. Biol. Chem.*, 1951, 191, 833 et 1957, 226, 497.
- (38) P. SCHMID, E. HUNTER, J. CALVERT. *Physiol. Chem. Phys.*, 1973, 5, 151.
- (39) E.G. BLIGH, W.J. DYER. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 1959, 37, 911.
- (40) P. SCHMID, J. CALVERT, R. STEINER. *Physiol. Chem. & Physics*, 1973, 5, 157.
- (41) K.S. BJERVE, L.N.W. DAAE, J. BREMER. *Anal. Biochem.*, 1974, 58, 238.
- (42) Z. DUBINSKY, S. AARONSON. *Phytochemistry*, 1979, 18, 51.
- (43) L. PHAM QUANG, M.H. LAUR, C. PAQUOT. *Oléagineux*, 1970, 25 (4), 223
- (44) J.P. WILLIAMS. Glycerolipids and fatty acids of algae. In *Handbook of Phycological Methods, Physiological & Biochemical Methods*. Edited by J.A. Hellebust, J.S. Craigie, Cambridge University Press, 1978.
- (45) J.P. WILLIAMS, P.A. MERRILEES. *Lipids*, 1970, 5 (4), 367.
- (46) A.N. SIAKOTOS, G. ROUSER. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1965, 42, 913.
- (47) M.A.B. MAXWELL, J.P. WILLIAMS. *J. Chromatog.*, 1967, 31, 62.
- (48) C. PAOLETTI, B. PUSHPARAJ, G. FLORENZANO, P. CAPELLA, G. LERCKER. *Lipids*, 1976, 11 (4), 258.
- (49a) L. FOWDEN. Amino Acids and Proteins. In *Physiology and Biochemistry of Algae*. Edited by R.A. Lewin, Academic Press, 1962.
- (49b) N.E. GRISANTI, W.J. OSWALD. *Aiche Symp. Ser.*, 1978, 74 (181), 111.
- (50) A. HILLER, J. PLAZIN, D.D. VAN SLYKE. *J. Biol. Chem.*, 1948, 176, 1401.
- (51) P.L. KIRK. *Analyt. Chem.*, 1950, 22, 354.
- (52) Anon. *Fish. Res. Board Can., Bulletin n° 125*, 1960, 143 et *Bulletin n° 167*, 1968, 221.
- (53) A. HAUG, S. MYKLESTAD. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1973, 11, 15.
- (54) A.G. GORNALL, C.J. BARDAWILL, M.M. DAVID. *J. Biol. Chem.*, 1949, 177, 757.
- (55) O.H. LOWRY, N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR, R.J. RANDALL. *J. Biol. Chem.*, 1951, 193, 265.
- (56) E.F. HARTREE. *Anal. Biochem.*, 1972, 48, 422.
- (57) M. HIGUCHI, F. YOSHIDA. *Agric. Biol. Chem. (Tokyo)*, 1978, 42 (1), 75.
- (58) A.K.M. NURUL ISLAM, F. MENDES. *Bangladesh J. Bot.*, 1976, 89, et *Dacca University Studies, B*, 1977, XXV, 23-27, 51-54.
- (59) T.E. DORSEY, P.W. McDONALD, O.A. ROELS. *Anal. Biochem.*, 1977, 78, 156.
- (60) T.E. DORSEY, P. McDONALD, O.A. ROELS. *J. Phycol.*, 1978, 14 (2), 167.
- (61) W. WIESSNER. Inorganic Micronutrients. In *Physiology and Biochemistry of Algae*. Edited by R.A. Lewin, Academic Press, 1962.
- (62) J.E. COURTOIS, R. PERLES. *Précis de chimie biologique*, Tome 1, 2ème partie, chapitre III : Les oligoéléments, p 210 et suivantes. Masson & Cie, Paris, 1971.
- (63) J.L. GUIGNARD. *Abrégé de biochimie végétale*. Masson & Cie, Paris, 1974.
- (64) W.R. HATCH, W.L. OTT. *Analyt. Chem.*, 1968, 40 (14), 2085.

- (65) J.E. HAWLEY, J.D. INGLE Jr. *Analyt. Chem.*, 1975, 47, (4) 719.
- (66) W.J. PRICE. *Spectrochemical analysis by atomic absorption*. Heyden & Son Ltd. London, 1979.
- (67) M. PINTA. *Spectrométrie d'absorption atomique - Application à l'analyse chimique*, 2 vol., 2ème édition. Masson & Cie. Paris, 1980.
- (68) COMITE INTER-INSTITUTS POUR L'ETUDE DES TECHNIQUES ANALYTIQUES DU DIAGNOSTIC FOLIAIRE et M. PINTA. Détermination des éléments par absorption atomique. Communication présentée au 3ème Colloque Européen et Méditerranéen sur le contrôle de l'alimentation des plantes cultivées, Budapest, 1972.
- (69) J.G.T. REGAN, J. WARREN. *Analyst*, 1976, 101, 220. *Ibid*, 1978, 103, 447.
- (70) S. BONORA, G. CIRILLI, R. CIUCCHI. *Technica Molitoria*, 1978, 29 (1), 30.
- (71) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 12th edition, 1975. Published by the AOAC, Washington DC. Méthode n° 3011.
- (72) *Ibid*, méthode n° 3013.
- (73) *Ibid*, méthodes n° 3007 à 3009.
- (74) D. BERTRAND. Les méthodes chimiques de dosage des oligoéléments, usages biologiques. Cahiers Techniques du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation, publiés par le CNRS, Paris, 1962.
- (75) Norme belge NBN T 91-302 : Analyse des eaux - Détermination du cuivre, méthode colorimétrique.
- (76) COMITE INTER-INSTITUTS POUR L'ETUDE DES TECHNIQUES ANALYTIQUES DU DIAGNOSTIC FOLIAIRE. Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux. Oléagineux, 1969, 24, 497.
- (77) C.E. GLEIT, W.D. HOLLAND. *Analyt. Chem.*, 1962, 34 (11), 1454.
- (78) J. FABRY, P. NANGNIOT. *Analisis*, 1972, 1 (2), 117.
- (79) E. OLIVER. *Analisis*, 1979, 7 (1), 38.
- (80) Organisation Internationale de Normalisation. *Projet ISO/TC 27 N 1340*, juillet 1981.
- (81) M. GRINOVITS. *International Laboratory*, 1982, 14 (3), 33.
- (82) J.M. HASSETT, J.C. JENNETT, J.E. SMITH. *Heavy metal accumulation by algae*. In *Contaminants and Sediments*, vol. 2. Edited by R.A. Baker, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI., 1980.
- (83) INIEX. Réseau de contrôle de la pollution atmosphérique par les retombées dans les régions industrielles belges. Rapport de synthèse, 1981.
- (84) T. PIRET. Contribution à l'étude de la nutrition minérale de *Sce. de jus obliques* en culture massive. Travail de fin d'étude pour l'obtention du grade d'Ingénieur chimiste et des Industries Agricoles, Faculté des Sciences Agronomiques de l'Etat à Gembloux, 1978.
- (85) G.C. GERLOFF, K.A. FISHBECK. *J. Phycol.*, 1969, 5 (2), 109.
- (86) J.C. LEWIN. Calcification. In *Physiology and Biochemistry of Algae*. Edited by R.A. Lewin, Academic Press, 1962.
- (87) W.E. KRUMBEIN. *Stud. Environ. Sci.*, 1979, 3, 47-68.
- (88) M.A. BOROWITZKA. *Oceanogr. Mar. Biol.*, 1977, 15, 189.
- (89) L.F. MOORE, J.A. TRAQUAIR. *Planta (Berl.)*, 1976, 128, 179.

# Valorisation des minerais de cobalt

## Etude expérimentale d'un gisement

Robert Collée \*, Guy Monfort \*\*, Fabienne Windels \*\*\*

3



### RESUME

Le cobalt est un métal particulièrement important du point de vue de l'énergie et des matériaux à hautes performances. Son marché présente des aspects vulnérables, notamment à cause de l'étroitesse de la localisation géographique de ses gisements. Il peut donc être très utile de valoriser des résidus cobaltifères.

Un gisement de tels résidus est constitué par les Haldes de Bou Azzer au Maroc. Ces haldes contiennent encore des quantités importantes de cobalt, et aussi de nickel, d'or et d'uranium. En outre, elles présentent les avantages de ne plus exiger d'exploitation minière et d'avoir une granulométrie déjà réduite pour la plus grande partie par fragmentation et par broyage.

Nous avons fait l'étude expérimentale d'échantillons divers du gisement des haldes de Bou Azzer, en laboratoire et sur le site, par minéralographie, diffractométrie, analyses chimiques, moléculaires, radioactives et nucléaires.

Ces analyses ont notamment mis en évidence plusieurs minéraux de cobalt, particulièrement sous forme d'arséniures, d'oxydes et d'arséniates, et d'autres minéraux de nickel, de fer, de manganèse et d'uranium.

Les examens révèlent également des imbrications et des disséminations des associations minérales et la présence de minéraux valorisables très friables, avec des conséquences du point de vue du traitement des particules fines et ultrafines.

### SAMENVATTING

Kobalt is een in de energie nijverheid en in de materialen voor de hoge temperaturen tamelijk belangrijk metaal. Zijn markt is evenwel kwetsbaar en veranderlijk, vooral wegens de geografische lokalisatie van zijn erts. Dit toont dat het van belang is, mijnbeddingen, delfstoflagen en bezinksel-lens-beddingen, die Kobalt inhouden, te valoriseren.

Een zodanige bedding bevindt zich in Bou Azzer en bevat nog grote kwantiteiten van kobalt, evenals nikkel, goud en uranium. Daarenboven, deze beddingen van Bou Azzer bieden verscheidene andere voordelen aan: een reeds gerealiseerde mijnbouw en een geschikte korrelige vorming, al verkleind door vergruizing, verbrokkeling en vermaling.

Wij hebben, op de mijnbeddingen van Bou Azzer, talrijke monsters van de delfstoflagen geëxperimenteerd. Deze studies hebben verscheidene methoden gebruikt, bijzonders delfstoffenkunde, breking en diffractie, scheikundige en moleculaire analyses, radio-actieve en atomische proeven. De onderzoekingen hebben afwisselende Kobaltdelfstoffen (ingewikkelde sulfides, oxyden, arseneehoudende verbindingen) aangetoond, en nog delfstoffen van nikkel, ijzer, mangaan, uranium en goud. De proeven ook vertonen verspreidingen en verstrooiingen in de delfstoffelijke verbindingen en een grote brokkeligheid, met gevolgen op moeilijkheden in zake problemen en arbeidsvoorwaarden van verrijking, vooral de fijne deeltjes.

\* Ing. Mines, Ing. Métallurgiste, Dr. en Sc. App. et Professeur ordinaire

\*\* Ing. Physicien, Ing. Génie nucléaire et Assistant

\*\*\* Ing. Métallurgiste et Assistant

Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées, Laboratoires de Valorisation des Minerais, Minéralurgie, Electrochimie, Génie nucléaire (Prof. Collée), rue Armand Stévant 2, B-4000 Liège

Des investigations faites par séparation magnétique et par flottation, directement ou avec traitements thermiques préalables, au moyen de réactifs classiques ou au moyen de réactifs alkylhydroxamates, ont montré les limites des possibilités de valorisation par ces méthodes.

L'étude expérimentale de la minéralurgie a été principalement orientée vers des méthodes en phases liquides. Cette étude a porté sur plusieurs solvants et a mis en évidence l'intérêt d'une lixiviation sulfurique chlorurante, avec examen de nombreux facteurs opératoires. Un rhéogramme de traitement à la température ordinaire, par lixiviation et précipitation étagée, avec oxydation chlorurante, permet l'obtention d'un concentré de valeur marchande appréciable. Ainsi, l'étude expérimentale entreprise montre un exemple de ressources de valorisation d'un gisement résiduaire de cobalt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Der Kobalt ist ein besonders wichtiges Metall und die Industrialisierung verlangt den Gebrauch des Kobalts und Kobaltsverbindungen in den Materialien bei höheren Temperaturen. Die Lager dieses Metalls sind jedoch selten und sein Handelskurs ist nämlich sehr veränderlich. In dieser Hinsicht, ist es sehr nützlich die Aufwertung den Kobaltsbodensätze zu erforschen.

Ein besonderes Beispiel eines Lagers ist der Bodensatz von Bou Azzer, welcher noch berechenbare Mengen Kobalt, Nickel, Gold und Uranmetall enthält. Ausserdem, bietet dieser Bodensatz verschiedene Vorteile an: nämlich einen fertiggestellten Mineuntertagbetrieb und geeignete Granulation. Erzbrechung und Mahlung sind nicht nötig.

Laboratoriumsuntersuchungen haben zahlreiche Proben durch verschiedene Methoden studiert: Mineralographie, Brechung, chemische und molekulare Analysen, radioaktive Erforschungen. Die steinkundliche Forschungen zeigen die Anwesenheit verschiedenen Kobaltmineralien, besonders zusammengesetzte Sulfides, Oxydes und arsenikhaltige Verbindungen, und, ausserdem, Nickel-, Eisen-, Mangan-, und Uranmineralien. Die Versuche zeigen auch Zerstreungen und Verschiebungen der Mineralien. Zahlreiche mineralogische Verbindungen sind sehr bröckelig und zereissbar, mit grossen Schwierigkeiten in den Anreicherungsverfahren.

Experimente sind basiert auf der magnetischen Ausscheidung oder Flotation, manchmal nach Wärmebehandlungen, mit Hilfe gewöhnlicher Reagenzien oder alkylhydroxamater Kollektoren. Die Ergebnisse zeigen vorteilhafte Anreicherungen, welche Grenzen in den Konzentrationsgehälter haben.

Die Laboratoriumsuntersuchungen haben nämlich Methoden in Flüssigkeitsphasen entwickelt. Sie suchen die hauptsächlichsten Faktoren in diesen Fragen und zeigen die Wichtigkeit einer Auflösung in Schwefelsäure. Nach der Erlernung des Einflusses verschiedener

Onderzoekingen door magnetische afscheiding en door flotatie, soms met thermieke behandelingen, hebben klassieke reagenzen of alkylhydroxamates collectoren gebruikt. Ze preciseren de mogelijkheden om concentraten met gemiddelde gehalten te verkrijgen.

De minéralurgiekunde heeft de methoden in liquide fasen, met talrijke oplosmiddelen, gestudeerd. Een speciale toepassing, in zwavelzuur oplossingen, met chloriete reagenzen, is vooral belangrijk, zelfs aan de gewone temperaturen. De experimentele resultaten geven goede handelsprodukten van Kobaltsconcentraten. Onze onderzoekingen vertonen altoos een voorbeeld van valorisatie voor een bezinkselbedding met aanwezigheid van Kobalt.

#### SUMMARY

The cobalt is a metal essential and very important in numerous applications of the energy and the alloys and materials used at high temperatures. The ore layers of this metal are however rare and uncommon and its market is characterized by a vulnerability and a great fickleness. In this connection, it is very useful to study the valorization of cobaltiferous wastes.

An example of such wastes is the residues layer of Bou Azzer in Morocco, which contains important quantities of cobalt, and, in addition, notable amounts of nickel, gold and uranium. Moreover, this layer offers appreciable advantages as already achieved mining and suitable granulometry, previously obtained by crushing and grinding.

An experimental research, in our laboratory and in the layer's field, has been devoted to the study of many and various samples of Bou Azzer. We have used several methods, among others mineralography, diffractometry, chemical and molecular analysis, radioactive and nuclear investigations. The experimental results made clear the presence of cobaltiferous minerals, more particularly complex sulphides, oxides, arsenious compounds, and other minerals of nickel, iron, manganese, gold and uranium. Besides, the mineralogical investigations reveal a particular imbrication and dissemination in the internal associations of minerals, and emphasize the presence of several very friable and crumbly compounds among the valuable minerals, with consequences for the ore dressing of fine particles.

In order to study the beneficiation of the ores, a first experimental research has used methods by means, among others, of the magnetic separation and the flotation, sometimes after a previous thermal treatment, with conventional reagents or with alkylhydroxamate collectors. The experimental results are interesting.

Furthermore, the present research investigates likewise about methods of the hydromineralurgy. We have applied the investigations to processes in liquid phases, particularly to leaching in sulfuric acid, with many chloride reagents. The study point out

Faktoren, erlauben die Ergebnisse die Ausarbeitung eines interessanten Behandlungsverfahrens, bei gewöhnlicher Temperatur, mit aufeinanderfolgenden Niederschlägen und Erlangung von guten Handelsprodukten. Also, beweist diese Erforschung ein gutes Beispiel einer Kobaltsaufwertung.

## I. INTERET DE LA VALORISATION DE MINERAIS

### COBALTIFERES

#### A. IMPORTANCE INDUSTRIELLE DU COBALT

Les propriétés du cobalt et de ses alliages sont assurément remarquables dans l'élaboration de matériaux résistant aux températures élevées et sont largement employées dans l'industrie aéronautique, les moteurs à réaction, les turbines à gaz terrestres ou marines, les alliages magnétiques, les moteurs à hystérésis, les matériaux résistant à l'érosion et l'usure à chaud, les alliages métalliques à coupe rapide, les centrales thermiques.

Les dérivés du cobalt sont encore utilisés dans les appareillages électroniques, les alliages à haute limite élastique, les matériaux résistants à la corrosion, les liants de revêtement, la galvanoplastie, les industries céramiques, la catalyse chimique, la fabrication synthétique de l'essence, les catalyseurs au cobalt activé par le thorium, les sources radioactives, les applications médicales, le génie nucléaire. Ainsi, le cobalt apparaît comme un métal particulièrement intéressant dans le développement industriel et économique.

#### B. SUJÉTIONS POLITIQUES ET MARCHES

##### VULNÉRABLES

En regard de l'importance de ce métal, ses sources d'approvisionnement ont été dans le passé et peuvent redevenir tributaires de sujétions politiques et son marché comporte des facteurs vulnérables. Les minerais de cobalt se trouvent pour une part appréciable dans des régions pouvant poser des problèmes politiques d'approvisionnements pour le monde occidental. Au surplus, les gisements terrestres de cobalt sont caractérisés par une localisation particulièrement étroite du point de vue géographique. Assurément, des possibilités d'approvisionnement futur existent dans la valorisation des nodules polymétallifères océaniques (1) pour le nickel, le cuivre et le cobalt. Mais, d'une part, l'exploitation de ces nodules n'est pas encore arrivée à sa maturité industrielle. D'autre part, les gisements de nodules océaniques posent des problèmes particulièrement délicats d'ordre juridique et de propriété internationale. Plusieurs pays ou sociétés pourraient certes investir des montants importants dans l'exploitation des richesses minérales océaniques, mais manifestent logiquement des réticences devant ces incertitudes juridiques. Par ailleurs, il est sans doute difficile de prévoir quel sera le cours du cobalt dans les prochaines années. Par surcroît, en vue d'une réalisation industrielle, il importe de tenir compte de la durée de l'installation d'une usine et d'évaluer alors le cours du métal pour la durée de vie probable de

the influence and the interpretation of numerous parameters. The experimental investigations showed the interest of a flow sheet, at the ambient temperature, with successive precipitations and with chloric oxidation phenomena. The research emphasizes the possibilities of obtainment of good merchant concentrates and shows an example of valorization of cobaltiferous wastes.

l'exploitation du gisement métallifère envisagé. En conséquence, le cours du métal doit être étudié, non seulement du point de vue de la conjoncture et des variations occasionnelles, mais aussi en se basant sur la structure fondamentale du marché du cobalt, de ses facteurs essentiels et de ses qualités intrinsèques.

A cet égard, le cours du cobalt peut être soutenu par des éléments divers tels que valeur stratégique du métal, nombreux emplois dans des industries de pointe, utilisations spécifiques aux températures élevées, rareté relative des gisements terrestres, problèmes économiques et politiques de plusieurs pays producteurs, constitution ou reconstitution de stocks stratégiques, limitation du recours à des matériaux de substitution pour les applications principales.

#### C. PRESENCE D'AUTRES METAUX COMME LE NICKEL,

##### LE CUIVRE, L'OR ET L'URANIUM

Par surcroît, plusieurs gisements de minerais cobaltifères contiennent également d'autres métaux particulièrement intéressants comme le nickel, le cuivre, l'or et l'uranium.

Le nickel et ses alliages sont remarquables par leurs propriétés mécaniques et chimiques. Leurs applications sont nombreuses dans diverses industries, constructions terrestres et navales, condenseurs thermiques, moteurs à réaction, résistances électriques, alliages magnétiques, appareillages électroniques, catalyse, aciers inoxydables, galvanostégie, génie nucléaire, turbines énergétiques.

Le cuivre et ses alliages, par leurs qualités de conductivité électrique, de résistance à la corrosion, d'échange thermique, d'appétit à la fonderie et au formage, interviennent dans de nombreuses applications: industries électriques, conducteurs, installations chimiques, cryogénie, appareils sanitaires, échangeurs calorifiques, constructions, transports, marine, aviation, automobiles, chemins de fer, galvanoplastie, traitements fongicides et bactéricides, pigments, soudures et brasures, applications militaires, centrales thermiques et nucléaires, industries textiles, alimentaires et pétrolières.

En particulier, une forme d'énergie utilisable en développement est assurément l'énergie électrique pour les industries, le chauffage, le transport, les communications, la production ou la transformation de combustibles comme l'hydrogène. Comme le cuivre est le meilleur conducteur pratique de l'électricité (l'or et l'argent étant évidemment trop onéreux), l'essor de l'énergie électrique a normalement comme corollaire un accroissement de l'équipement et une augmentation de la consommation du cuivre.

L'or est suffisamment connu comme un facteur crucial dans le commerce international, le développement économique d'une nation et un élément capital dans la stabilité financière de plus en plus nécessaire à la création ou la reconversion d'industries, l'avenir de l'emploi et le niveau de vie sociale.

L'uranium est une des bases de l'énergie de

fission, dont les avantages, et notamment le prix de revient de l'énergie électrique produite, en font un des facteurs appréciables d'une politique énergétique.

Par surcroît, la présence simultanée, dans un même gisement, de plusieurs métaux valorisables, est évidemment bénéfique du point de vue de l'imputation diversifiée des coûts d'investissement et des frais d'exploitation.

## D. IMPÉRATIFS DE LA POLITIQUE MONDIALE

### ÉNERGÉTIQUE

Après une longue période de mésestimation des problèmes énergétiques, il a été compris que le monde, et en particulier l'Europe Occidentale, se trouvent dans une situation cruciale et vulnérable pour leur approvisionnement en sources d'énergie. Il suffirait d'ailleurs d'un embargo politique ou d'une déviation de conflits militaires locaux pour entraîner un effondrement de l'industrie européenne, une chute encore plus catastrophique de l'emploi et la ruine économique.

Il est d'ailleurs possible que la puissance économique, le développement social et le niveau de vie d'une nation ou d'une région de viennent dans l'avenir une fonction directe et nécessaire de leur politique énergétique

Assurément, le choix d'une politique énergétique dépend essentiellement du choix des sources d'énergie (2). Mais le succès d'une telle politique est aussi tributaire des métaux et matériaux utilisés. En outre, l'obtention de rendements thermodynamiques intéressants implique des progrès dans l'étude des matériaux, notamment en ce qui concerne les problèmes d'altération, de corrosion et de résistance thermique selon les températures. En particulier, dans les économies d'énergie des centrales électriques, l'autonomie énergétique d'une nation et le coût de son énergie peuvent être notablement influencés par la disponibilité et l'économie de matériaux métalliques (2,3).

Ainsi donc, la valorisation de gisements et de résidus polymétallifères et l'étude de méthodes de minéralurgie peuvent contribuer à la recherche d'une solution de nombreux problèmes de la politique industrielle.

## E. GISEMENT DES HALDES DE BOU AZZER

Un exemple d'un gisement de résidus polymétallifères est celui des Haldes de Bou Azzer dans le Sud du Maroc.

Ce gisement contient principalement du cobalt et accessoirement du nickel, du cuivre, de l'or et de l'uranium.

Les possibilités de valorisation d'un tel gisement présentent plusieurs facteurs favorables. Ainsi, le cours du cobalt, malgré ses fluctuations, est relativement élevé et permet des procédés de traitement plus élaborés et plus complexes que pour d'autres métaux non ferreux (4,5).

Un autre facteur est le tonnage disponible, relativement important et représentant pratiquement la possibilité d'un nombre appréciable d'années d'exploitation.

Au surplus, le gisement des haldes n'exige plus d'exploitation minière coûteuse. Par surcroît, le concassage et le broyage sont déjà faits en grande partie et il est possible d'envisager des méthodes de traitement sans broyage supplémentaire notable et sans modification sensible de la granulométrie.

L'étude et la mise au point d'une méthode pose cependant quelques problèmes et difficultés complexes. En effet, il s'agit essentiellement de résidus de traitements, notamment par gravimétrie et par flottation, traités antérieurement qui ont concentré et enlevé les parties cobaltifères les plus aptes à la valorisation. Dès lors, le cobalt et les autres éléments restant dans les haldes sont ceux qui ont "résisté" aux traitements antérieurs.

En outre, des précisions suffisantes manquent au sujet des traitements et manipulations antérieurs et ceux-ci ont subi des variations au cours de ces années.

Au surplus, non seulement des minéraux cobaltifères notamment, ont été altérés au cours des âges géologiques, mais ils ont subi des altérations naturelles ou anthropiques particulièrement par des phénomènes d'oxydo-réduction, ou encore des transformations physicochimiques résultant d'opérations antérieures. De telles altérations ont été mises en évidence par nos investigations minéralogiques et physicochimiques.

D'autres problèmes sont les analyses moléculaires quantitatives, l'étude des coûts d'investissements, des installations existantes ou aisément extensibles, les conditions énergétiques et géographiques.

Avant d'examiner certaines possibilités de valorisation du cobalt des haldes, nous estimons utile d'exposer succinctement les principales caractéristiques, le contexte minéralogique et la genèse du gisement primaire (ou "naturel") de Bou Azzer.

Les termes de gisement "primaire" et de minerai "primaire" sont employés ici dans l'optique de la minéralurgie et non dans le sens de la métallogénie. Il s'agit du gisement formé au cours des âges par la Nature, en opposition aux concentrés, mixtes, résidus haldes et déchets qui résultent de l'intervention humaine.

## II. LE GISEMENT PRIMAIRE DE BOU AZZER

### A. SITUATION GÉOGRAPHIQUE ET GÉOLOGIQUE

Les gisements cobaltifères de Bou Azzer se situent dans la partie méridionale du Maroc au Sud du massif de l'Atlas et au Nord-Est du Djebel Bani, entre Agdz et Tazenakht, à une altitude moyenne de 1.300 à 1.400 mètres.

La région est de nature subsaharienne et de type pseudodésertique, de telle sorte que la plus grande partie de l'eau doit être amenée par des canalisations.

L'infrastructure est toutefois susceptible de notables améliorations géographiques.

Du point de vue de la géologie, le socle de cette partie orientale de l'Anti-Atlas est principalement formé par des terrains pré-

cambriens qui se manifestent en "fenêtres" ou en "boutonniers" à travers des recouvrements cambriens et ordoviciens.

Les roches de ces "fenêtres" comprennent essentiellement, de bas en haut, des diorites quartziques, des micaschistes et gneiss, avec présence d'ophiolites dans les gneiss, un ensemble complexe ankamarites et une série sédimentaire comprenant des quartzites à banc conglomératique et des schistes verts psammitiques (6 à 9).

La minéralisation cobaltifère existe sous une forme filonienne au contact ou au pseudo-contact des serpentines et accessoirement des diorites. La gangue est essentiellement carbonatée.

Le gisement polymétallifère s'étend également vers la partie orientale de Bou Azzer, vers Bou Azzer-Graara et vers Taindrost.

## B. ESPECES MINÉRALES

La minéralisation cobaltifère contient des minéraux comme la smaltine, la skuttérodite, la safflorite, la nickéline, la rammelsbergite et la löllingite.

Quelques autres minéraux leur sont associés de telle sorte que les minerais contiennent du cobalt, du nickel, du cuivre, du fer, du molybdène, de l'argent, de l'or, du bismuth et de l'uranium. En particulier, l'or natif peut atteindre localement des teneurs appréciables.

Les minéraux cobaltifères sont quantitativement différents de ceux d'autres gisements importants du cobalt comme ceux du Shaba au Zaïre, ceux de l'Ontario au Canada (où la minéralisation est notamment argentifère alors qu'elle est aurifère au Maroc) et a fortiori différents de la minéralisation de nodules polymétallifères océaniques.

## C. ASSOCIATIONS MINÉRALES, PARAGENÈSE ET MÉTALLOGÉNIE

Les associations minérales et la métallogénie du gisement ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales (7 à 19). Selon la plupart de ces études, la minéralisation est principalement d'origine hydrothermale. Elle pourrait toutefois provenir également d'un phénomène initialement sédimentaire. Elle comprendrait plusieurs étapes, la plus ancienne se caractérisant par la formation de skuttérodite et de nickéline.

Viendraient ensuite d'autres arséniures cobaltifères comme le mispickel et d'autres minéraux comme le quartz et la calcite, avec présence de safflorite, de rammelsbergite et de löllingite.

Une troisième étape comprendrait de la chalcopryrite et de la dolomie. La source du cobalt et du nickel serait essentiellement liée à de la serpentine, avec localisation du cobalt en bordure de la serpentine comme l'ont montré des études géochimiques.

Comme la minéralisation n'est pas décelée dans les terrains cambriens, elle serait considérée comme de nature précambrienne. Les arséniures de cobalt, de fer et de nickel sont principalement liés du point de vue génétique. Le cobalt est prédominant dans les parties centrales du gisement, avec diminution vers l'Est et vers l'Ouest, tandis que les minéraux sont principalement

nickélifères aux extrémités orientales et occidentales. En outre, le cobalt est partiellement localisé dans la magnétite, surtout dans les formes les moins anciennes de celle-ci.

Par ailleurs, les teneurs en arsenic sont assez variables avec des anomalies caractéristiques. Dans la safflorite et la löllingite, le cobalt et le fer subissent des substitutions réciproques.

Les massifs de serpentine contiennent également des sulfures de cobalt, d'arsenic, de cuivre et de nickel.

L'or est présent pratiquement partout dans la minéralisation du gisement, avec des teneurs variables. Il est généralement associé aux arséniures, particulièrement à la smaltine et à la skuttérodite. Mais selon plusieurs investigations, l'arrivée de l'or serait indépendante de celles du cobalt et du nickel et serait antérieure, avec liaison éventuelle à du quartz, comme dans d'autres minéralisations du massif de l'Anti-Atlas. La venue cobaltifère aurait été localisée dans une région aurifère avec entraînement direct de l'or et nouveaux entraînements par des remaniements ultérieurs et plusieurs phases de recristallisation.

D'autres localisations minérales constatées sont notamment celle du bismuth natif associé à la nickéline, à la blende et à la magnétite, celle de l'étain à la chromite, celles d'autres minéraux comme des borates, molybdénite, bornite, chalcosine, covelline, bismuthinite, galène, sphalérite, celles de sulfures de nickel comme la gersdorffite, celles du quartz, de la calcite et de la dolomie.

L'uranium est présent dans plusieurs parties du gisement, notamment associé à des arséniures de cobalt et de nickel, à la molybdénite, la chalcopryrite, la pyrite, le mispickel et à l'or natif. Les auréoles radioactives se manifestent surtout au voisinage des diorites et beaucoup moins au voisinage des serpentines.

Les masses minéralisées se présentent principalement avec une géométrie lenticulaire, une puissance variant de quelques mètres à quelques dizaines de mètres, et des remplissages de carbonates, ceux-ci étant souvent schisteux, talqueux ou quartzifères.

Ainsi, l'étude de la paragenèse et des associations minérales permet encore de différencier nettement le gisement cobaltifère du Sud Maroc par rapport à ceux du Shaba, où le métal principal est le cuivre, avec une association métallogénique du fer, du cobalt et du manganèse, (minéraux "primaires" sulfurés chalcopryrite et bornite), du Canada où notamment la minéralisation argentifère est postérieure à celle du cobalt et du nickel (avec augmentation de l'argent dans la partie supérieure du gisement) et où la venue d'or est indépendante et antérieure à la venue cobaltifère, ou de la Nouvelle Calédonie, où le nickel et le cobalt se sont plutôt formés de manière séparée.

Enfin, et c'est un facteur distinctif et particulier prédominant du gisement de Bou Azzer, le principal métal valorisable est le cobalt, alors que dans la plupart des autres gisements, terrestres ou océaniques, le cobalt est généralement présent comme métal accessoire (par la teneur pondérale), dans des minéralisations de cuivre ou de nickel.

## D. HISTORIQUE DU TRAITEMENT DU MINÉRAI DU GISEMENT PRIMAIRE

Les premières manifestations d'utilisation des minerais cobaltifères de Bou Azzer ont vraisemblablement été relatives à l'emploi local d'un "produit rose" (érythrine) comme matière insecticide ou raticide. Les premières études d'un traitement industriel en vue de l'obtention d'un concentré marchand ont débuté vers 1930. Au cours des années, les procédés de traitement ont subi plusieurs modifications et des interruptions. En outre, l'exploitation a été faite chronologiquement sur des parties différentes du gisement. Dès lors, les haldes et résidus ont des origines diverses.

Pendant longtemps, les premières opérations sur le minerai ont été un scheidage ou triage manuel, un concassage et broyage relativement modérés, un classement granulométrique et diverses opérations de concentration par gravimétrie. Celle-ci a notamment compris un traitement de la granulométrie fine en pulpe aqueuse par tablage à secousses du type Wilfley et un traitement de la classe granulométrique la plus grosse par tables à secousses de type pneumatique (par exemple par des tables Birtley).

Un tel traitement mixte présente assurément des avantages dans une région où l'eau est rare, coûteuse et doit être amenée d'une distance relativement grande.

Pendant plusieurs années, le rhéogramme comprenait une séparation magnétique. Celle-ci a rendu des services appréciables dans la concentration des minéraux oxydés de cobalt et de nickel (notamment l'érythrine), minéraux dont la susceptibilité magnétique est relativement élevée.

En outre, les arséniures ne sont guère paramagnétiques, mais peuvent être transformés par grillage oxydant, avec élimination d'oxyde arsénieux  $As_2O_2$ , en arséniates paramagnétiques.

Le procédé par séparation magnétique donnait des résultats assez satisfaisants pour les teneurs en cobalt (et en or) des concentrés. Il laissait toutefois une proportion appréciable de la smaltine dans le résidu "stérile" et il était quand même nécessaire de prévoir une concentration par gravimétrie, par exemple par table à secousses.

Pendant une autre période de l'histoire du traitement du gisement, la concentration a été faite partiellement par la méthode de flottation, après une concentration gravimétrique. La flottation a été appliquée aux fines cobaltifères mais a suscité plusieurs complications telles que: différences de comportement des réactifs collecteurs selon les espèces minéralogiques, pertes dans les ultra-fines, récupérations relativement médiocres, flottabilité limitée des arséniures, entraînement des matières talqueuses.

Les déboires de la flottation ont conduit à un nouveau développement de la gravimétrie, celle-ci mettant particulièrement à profit les différences de densité entre les arséniures de cobalt et des parties de la gangue comme la calcite et la dolomie.

Au cours des années les plus récentes, le minerai du gisement primaire a subi une fragmentation comportant notamment un concassa-

ge primaire à mâchoires; un concassage giratoire et un broyage à barres. Selon les tranches granulométriques, la concentration a été faite principalement par gravimétrie avec accélération différentielle (jigs de type Hancock) ou en nappe fluante (spirales du type Humphreys et tables à secousses). Les tables ont généralement été employées sur des fines granulométriques plus fines que celles traitées aux spirales et leur utilisation a pris plus d'importance dans les dernières années.

Les installations ont également comporté des opérations de concentration à recycles avec des bacs à piston et des séparations granulométriques par cyclone; les lits filtrants des bacs à piston ont parfois été constitués de goethite ou de riblons de fonte. Ces procédés sur pulpe aqueuse comprenaient une récupération et un recyclage des eaux.

Un tel rhéogramme de traitement a permis de concentrer les minerais à des teneurs de 1 à 12 % de cobalt. Ces concentrés peuvent être vendus à des Sociétés métallurgiques en vue par exemple d'un traitement par grillage et hydrominéralurgie.

Les fluctuations du rhéogramme au cours des années montrent que le traitement a parfois été principalement un "écrémage" et a parfois visé une récupération élevée des métaux. Il en résulte que les résidus formant le gisement des haldes présentent des difficultés de concentration mais contiennent probablement encore une quantité notable de métaux valorisables.

## E. EXAMEN D'ÉCHANTILLONS DU GISEMENT PRIMAIRE

Avant d'étudier les possibilités de valorisation du gisement des haldes cobaltifères, nous avons estimé utile de destiner quelques investigations à l'examen d'échantillons du gisement primaire naturel dont les haldes sont un produit.

L'aspect extérieur de blocs de minerai montrant par exemple l'existence de cristaux cubiques cobaltifères avec éclat gris clair métallique, des cristaux maclés, des grains allongés ou losangiques métallifères, des enclaves dans la serpentine de roches carbonatées entourées par la minéralisation, la dispersion et la texture disséminée de minéraux de cobalt dans une gangue quartzo-carbonatée. Les examens par binoculaire et par microscope à réflexion manifestent des textures rubanées, des structures bréchiques, des minéralisations cobaltifères au contact des serpentines ou encore des minéralisations massives au voisinage de feldspaths ou d'autres minéraux d'origine volcanique.

Les photographies des figures annexées 1 et 2 mettent en évidence une minéralisation diffuse dans une gangue quartzo-carbonatée au contact de serpentines et une serpentine traversée par des filonets de quartz et de calcite, avec cimentage par une minéralisation cobaltifère très fine (20).

L'examen minéralogique, notamment par sections polies et lames minces, manifeste la présence de smaltine, skuttérudite, cobaltite érythrine, safflorite, löllingite, nickéline, rammelsbergite, calcite, quartz, dolomie, cloanthite, gersdorfite et mispickel.



Fig. 1 : Morceau d'échantillon du minerai du gisement primaire. Minéralisation diffuse dans une gangue quartzo-carbonatée au contact de serpentine fines



Fig. 2 : Morceau d'échantillon du minerai du gisement primaire. Serpentine avec filonets de quartz et de calcite et fine minéralisation cobaltifère

Les figures 3 et 4 montrent des exemples de minéraux du groupe de la skuttérodite en cristaux tronqués et légèrement corrodés, disséminés dans une gangue carbonatée, et des exemples de minéraux maclés de skuttérodite dans une gangue carbonatée contenant de la chromite (20).

Ces observations confirment les études des associations minérales et sont conformes à la géochimie et au lessivage du cobalt au cours de la paragenèse.

Une des constatations faites au cours de l'examen des échantillons est la présence fréquente d'une fine minéralisation cobaltifère en cimentation des minéraux de gangue. Cette cimentation est d'une part en relation avec la métallogénie du gisement et d'autre part a des conséquences sur la méthode de traitement granulométrique du minerai. Notre étude expérimentale du minerai primaire a comporté également des investigations relatives à sa concentration par minéralurgie (accélération différentielle, jiggage, tables à secousses, spirales, séparation magnétique, flottation). Les résultats ont notamment confirmé l'intérêt de la gravimétrie et une sensible limitation des performances de la flottation.

L'étude met encore en évidence la présence de minéraux valorisables très friables et, en conséquence, l'importance du traitement des matières fines et ultrafines.

### III. ANALYSES D'ÉCHANTILLONS DU GISEMENT

#### DES HALDES

##### A. MATIÈRES ANALYSÉES ET MÉTHODES

###### D'INVESTIGATION

Des échantillons de haldes ont été prélevés en plusieurs endroits du gisement et à différentes profondeurs. Chaque échantillon a fait l'objet d'examen et, en outre, un échantillon moyen a été constitué. Les examens et analyses ont été faits principalement par études minéralogiques, minéralographie, diffractométrie, analyses chimiques moléculaires et radioactives.

##### B. MINÉRALOGIE

###### 1. ESPÈCES MINÉRALOGIQUES

Au cours de l'examen minéralogique, fait notamment par sections polies (21), l'abondance approximative des phases identifiées a été appréciée par l'indication des signes suivants: A4-A3-A2-A1, par abondance décroissante, l'indice A4 correspondant donc aux espèces minéralogiques apparemment les plus abondantes.

###### a. Sulfures et arséniures

A4: safflorite.  
A3: pyrite.  
A2: skuttérodite.  
A1: rammelsbergite, chalcopryrite, orpiments, mispickel.

###### b. Oxydes et hydroxydes

A3: magnétite, rutile.  
A2: hématite, goéthite.  
A1: érythrine, pechblendé, hétérogénite, brannérite.

###### c. Carbonates

A3: sphérocobaltite, dolomite.  
A2: calcite.

#### d. Silicates

A4: quartz, argiles, divers (micas, feldspaths, pyroxènes).

#### e. Eléments

A1: or, graphite.

### 2. STRUCTURES ET ASSOCIATIONS MINÉRALES

a. Safflorite.  $\text{CoAs}_2$ , -phase très fréquente, systématiquement associée à des carbonates, dolomite, calcite ou sphérocobaltite. La safflorite révèle également une altération secondaire.

b. Skuttérodite.  $(\text{Co-Ni})\text{As}_2$ , -souvent en granules isolés, empâtés dans les argiles, les ornements ou du gypse - indices d'une teneur appréciable en nickel.

c. Erythrine.  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  - minéral identifié en placages et en fissures dans des grains de sphérocobaltite.

d. Sphérocobaltite.  $\text{CoCO}_3$ , -nombreux grains et granules avec parfois des inclusions résiduelles de skuttérodite.

e. Hétérogénite.  $\text{CoO} \cdot \text{OH}$  - minéral peu fréquent, notamment sous forme de rosettes dans des grains de carbonates.

f. Pyrite.  $(\text{Fe-Ni})\text{S}_2$ , -en cubes classiques, en association avec l'hématite et parfois en structure finement zonaire.

g. Magnétite.  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , -en plages irrégulières, parfois en ilméno-magnétite.

h. Leucoxène-rutile.  $(\text{FeO}) \cdot \text{TiO}_2$ , -plusieurs exemples, dérivant par altération de grains détritiques d'ilmérite - grains isolés en granules ou associés à des phases diverses.

i. Pechblende-Brannérite.  $\text{UO}_2$ , -quelques grains de pechblende en granules isolés.  
 $(\text{U,Ca})(\text{TiFe})_2\text{O}_6$ , -brannérite d'origine secondaire et recoupant titane, fer et uranium.

j. Minéraux de gangue. quartz très abondant, carbonates fréquents, calcite en cristallisations polies, dolomite en grains tailladés.

### 3. EXEMPLES DE FIGURES PHOTOGRAPHIQUES

Les figures 5 à 10 représentent quelques exemples de minéraux et d'associations minérales.

Figure 5. Cristaux de safflorite en blanc brillant - grandes plages de calcite - grain gris sombre de dolomite.

Figure 6. Cristallisation de safflorite en blanc brillant sur fond gris moyen de sphérocobaltite - à gauche grain de quartz.

Figure 7. Erythrine, gris clair, en filonets dans un grain gris moyen de sphérocobaltite

Figure 8. Minuscules rosettes d'hétérogénite en gris très clair, dans un grain de carbonate et voisinage quartzéux et dolomitique.

Figure 9. Granule de skuttérodite, blanc brillant - inclusion de skuttérodite dans grain central constitué de sphérocobaltite - voisinage quartzéux.

Figure 10. Magnétite (grain à gauche) sur fond de quartz et cristaux de safflorite

(grain à droite), également sur fond de quartz.

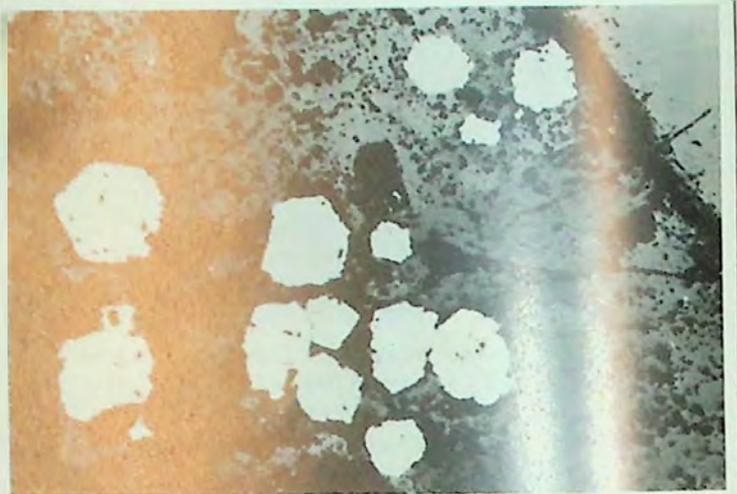


Fig. 3 : Minéraux du groupe de skuttérodite. Exemples de cristaux cubiques légèrement corrodés dans un grain de sphérocobaltite.

### 4. AUTRES INVESTIGATIONS MINÉRALOGIQUES

Au cours des travaux de recherche, de nouvelles investigations, par minéralographie ou par d'autres méthodes, ont été faites sur les échantillons des halles et sur les produits obtenus au cours des traitements de minéralurgie. Ces investigations ont confirmé la présence des minéraux suivants.



Fig. 4 : Exemples de minéraux maclés de skuttérodite



Fig. 5 - Safflorite, calcite



Fig. 7 - Erythrine, Sphérocobaltite



Fig. 6 - Safflorite, Sphérocobaltite, Quartz

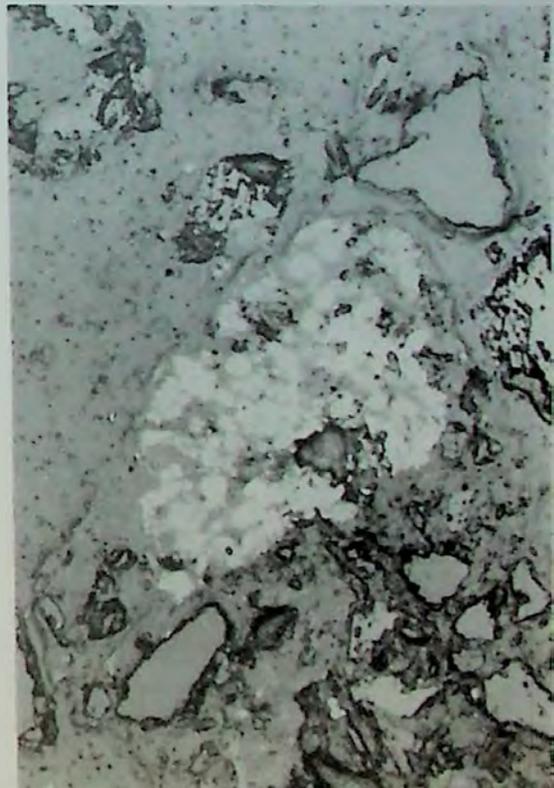


Fig. 8 - Rosettes d'hétérocobaltite

-skuttérodite, safflorite, érythrine.  
 -nickéline, löllingite, chalcopryrite, chromite, rutile.  
 -hématite, magnétite, goéthite.  
 -calcite, dolomite, quartz, minéraux argileux.  
 Ces examens ont également apporté des confirmations au sujet de l'altération et de la dissémination des minéraux cobaltifères.  
 -dissémination de safflorite et d'érythrine dans les minéraux de la gangue carbonatée.  
 -oxydation variable des arséniures de cobalt, oxydation souvent localisée en zones

minces superficielles.  
 -plages de skuttérodite corrodées par la calcite.  
 -altération partielle de minéraux tels que löllingite.  
 -présence de brannérite,  $(U,Th,TiO_2)$ , en association à des produits arséniés, uranifères et thorifères.  
 -exemples de structures étoilées de safflorite dispersée dans les minéraux de gangue.  
 -enrobage de grains dans des enduits d'argile talqueuse.



Fig. 9 : Skutterudite, Sphérocobaltite



Fig. 10 : Magnétite, quartz, safflorite

-interactions, enchevêtrements et chevauchements de minéraux cobaltifères dans les autres espèces minéralogiques.  
 -granulométrie particulièrement hétérogène.  
 -abondance plus grande de minéraux essentiellement cobaltifères dans les fines particules et de minéraux nickélifères dans les grosses particules, cette constatation se manifestant notamment par la présence privilégiée de skutterudite ou de cloanite.  
 -Contrairement aux résultats d'examen des échantillons du gisement primaire, pratiquement pas d'indices de smaltine dans les

halde, la smaltine ayant probablement été concentrée préférentiellement au cours de la valorisation primaire, et prédominance de la skutterudite qui est plus arsénicale.

### C. EXAMEN MINÉRALOGIQUE PAR DIFFRACTOMÉTRIE ET RADIOGRAMMES

#### 1. INTERÊT DE LA DIFFRACTOMÉTRIE ET DES RADIOGRAMMES

L'étude des espèces minéralogiques a permis l'identification de plusieurs minéraux cobaltifères et la mise en évidence d'associations minérales et de dissémination de minéraux valorisables. Ces résultats peuvent influencer la recherche d'une méthode de valorisation optimale, car celle-ci dépend notamment de la structure minéralogique.

Nous avons donc estimé utile de recourir à une autre méthode complémentaire basée sur des principes différents, en vue de confirmer et d'orienter les investigations de structure et, particulièrement, de la présence de cobalt soit comme élément majeur dans une phase minéralogique distincte, soit comme élément mineur dans un ou plusieurs autres minéraux par exemple suivant le processus d'un cation bivalent, formant ainsi une solution solide.

Comme méthode complémentaire, nous avons choisi l'étude des échantillons des halde par diffraction des rayons X. Au cours de ces investigations, deux procédés ont été appliqués (21) : utilisation du diffractomètre pour étudier les composants de la matière et emploi des cameras Debye-Scherrer pour étudier des grains isolés, après examen à la loupe binoculaire.

#### 2. CONDITIONS OPERATOIRES

##### a. Diffractogrammes de poudre

Radiation CuK alpha-avec monochromateur placé derrière l'échantillon-Tension 35 kV-30 mA-Constantes d'enregistrement 400/4-Vitesse de balayage du goniomètre 1°/min Vitesse déroulement papier 10 mm/min.

##### b. Radiogramme sur film

Radiation: Cu filtrée au Ni-Tension 35 kV -30 mA-Exposition 5 heures-Diamètre de la camera 114,59mm.

#### 3. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Avant d'être soumis à la diffractométrie, l'échantillon subit une préparation comportant notamment un tamisage sous eau, un traitement aux ultrasons et un classement granulométrique fournissant les classes suivantes: supérieure à 2 mm (+ 9 mesh), entre 2 et 1 mm (-9 + 18 mesh), entre 1 et 0,5 mm (-18 + 35 mesh), entre 0,5 et 0,3 mm (-35 + 50 mesh) et inférieure à 0,3 mm (-50 mesh)

4. DIFFRACTOGRAMMES DES DIFFERENTES CLASSES GRANULOMETRIQUES

a. Classe inférieure à 0,3 mm

L'examen des diffractogrammes manifeste la présence des minéraux suivants: quartz  $\text{SiO}_2$  -dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  -calcite  $\text{CaCO}_3$  -chlorite  $(\text{Mg,Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  -talc  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  -plagioclase  $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ . D'autres minéraux décelés sont l'antigorite  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  et l'érythrine  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_8\text{H}_2\text{O}$ .

b. Classe inférieure à 0,3 mm, traitée par l'acide chlorhydrique

Cette investigation confirme la mise en évidence des silicates ferromagnésiens. On remarque aussi la disparition de la raie caractéristique de l'érythrine.

c. Classe comprise entre 0,5 mm et 0,3 mm

Dans ce diffractogramme, l'érythrine n'apparaît plus, la présence d'antigorite

est confirmée. En outre, la teneur est plus élevée en quartz et en carbonates. Cette constatation apparaît normale car des phyllosilicates comme le talc et la chlorite sont peu résistants au processus de broyage et se trouvent préférentiellement dans la classe la plus fine.

d. Classe comprise entre 1 mm et 0,5 mm

Le diffractogramme est semblable au précédent, avec toutefois une plus grande abondance en quartz.

e. Diffractogrammes sur quelques grains

Plusieurs diffractogrammes sur grain révèlent la présence de plagioclase, d'un feldspath potassique  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , de chlorite accompagnée de quartz.

5. INVESTIGATIONS PAR RADIOGRAMME

Par ailleurs, des radiogrammes de poudre ont montré l'existence d'érythrine dans la classe granulométrique fine et de skuttéridite dans la classe comprise entre 2 mm et 1 mm.

Les figures 11 et 12 illustrent deux exemples de diffractogrammes relatifs à la classe granulométrique la plus fine, sans traitement préalable (figure 11) et après traitement chlorhydrique (figure 12), avec les sigles suivants: Q quartz - Do dolomite - Ch chlorite - Ta talc - Plag plagioclase - Ant antigorite - E erythrine - SKU skuttéridite.

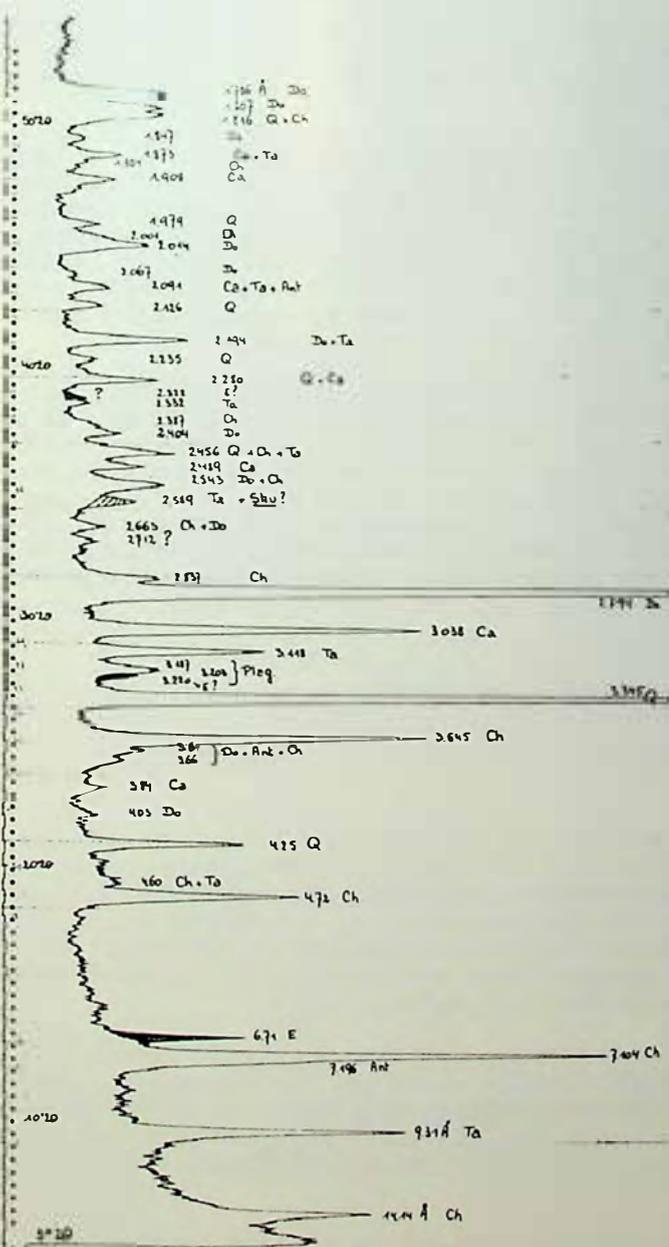


Fig. 11 : Exemple de diffractogramme de la classe granulométrique fine

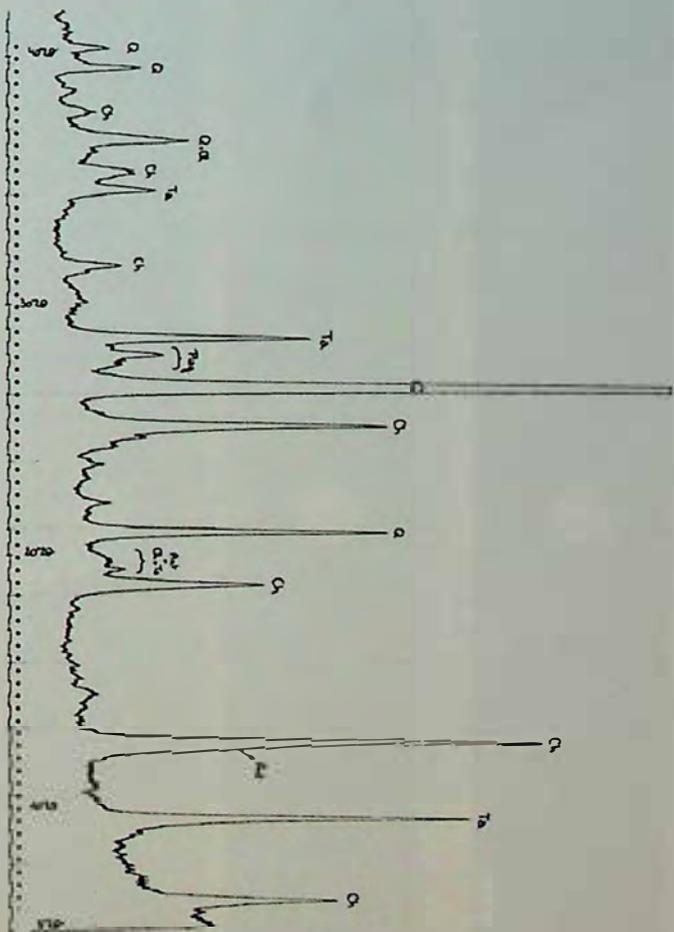
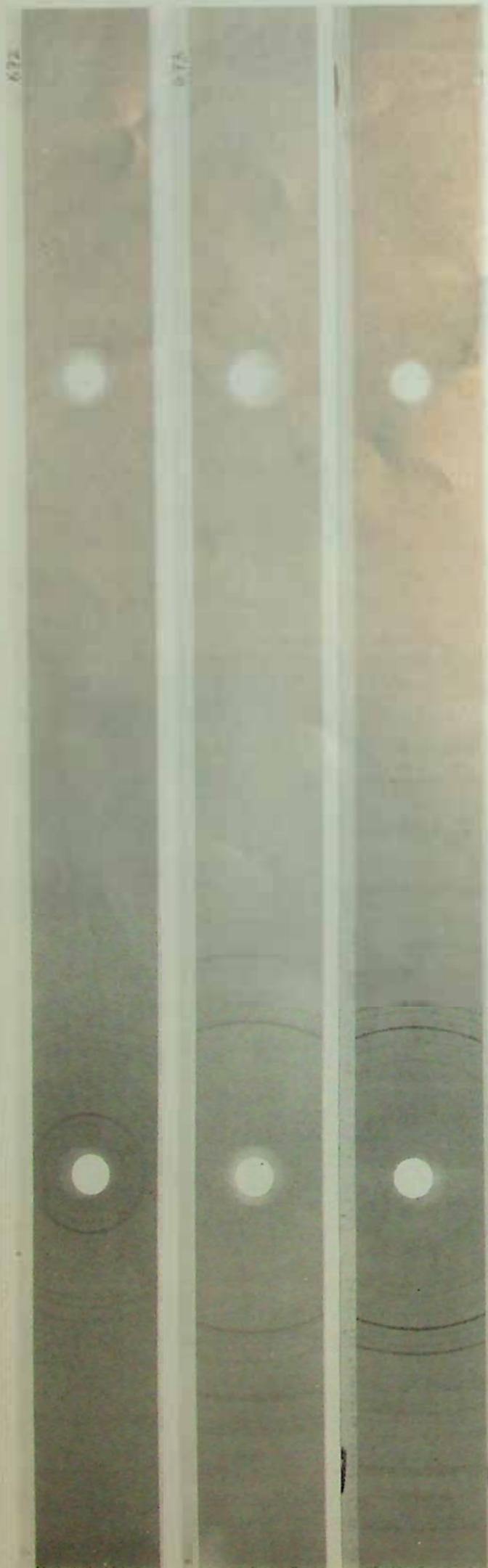


Fig. 12 : Diffractogramme de la partie fine après traitement chlorhydrique



Les figures 13 à 15 représentent des radiogrammes Debye-Scherrer relatifs à l'érythrine, à la skuttérodite et au Fer-Manganèse.

Fig. 13 (ci-contre à gauche) Radiogramme Debye-Scherrer. Erythrine

Fig. 14 (ci-contre au milieu) Radiogramme Debye-Scherrer. Skuttérodite

Fig. 15 (ci-contre à droite) Radiogramme Debye-Scherrer. Fer, manganèse

#### 6. CONSEQUENCES DU POINT DE VUE DE LA NATURE MINÉRALOGIQUE COBALTI-FÈRE

Les études des diffractogrammes et des radiogrammes permettent de déterminer deux phases minéralogiques cobaltifères, la skuttérodite et l'érythrine. Selon l'analyse des diffractogrammes et l'examen à la loupe binoculaire, le teneur de la somme de ces deux minéraux pourrait être de l'ordre de 2 % dans les échantillons étudiés. Le cobalt pourrait encore être présent comme élément mineur en association avec la dolomite ou la chlorite.

D'autres investigations ont montré la prédominance des carbonates dans les minéraux de gangue et la présence de chrysotile et de fluorine.

Un élément important des examens est l'abondance relative de l'érythrine de telle sorte que le cobalt serait notablement présent sous forme d'arséniate, dont les caractéristiques sont nettement différentes de celles des oxydes et des arséniures. Ce facteur est susceptible d'influencer des résultats de concentration par minéralurgie.

En outre, l'importance relative d'érythrine dans la fraction inférieure à 0,3 mm est une manifestation de la fragilité et de la friabilité de cette espèce minérale, de sa faible résistance au broyage et de sa tendance à la fragmentation par attrition. Dès lors, de même que pour les phyllosilicates, cette abondance est normale dans les fines.

#### D. ANALYSES CHIMIQUES

##### 1. CHOIX DES METHODES D'ANALYSE

Les méthodes d'analyse chimique en général, et celles du cobalt en particulier, sont très diverses et possèdent chacune des avantages variés par rapport aux autres, du point de vue de la sensibilité, de la précision, de l'appareillage employé, de la rapidité des manipulations opératoires.

Dans le choix des méthodes, nous avons notamment eu le souci du "recoupement" des résultats expérimentaux et de la vérification par des méthodes indépendantes et basées sur des principes différents ou complémentaires.

En outre, la valeur ou l'excellence d'une méthode peuvent être variables selon plusieurs facteurs inhérents au cas particulier étudié. Dès lors, suivant chaque problème examiné, nous avons varié le choix des méthodes, selon les expériences et selon les ca-

ractéristiques des matières traitées, selon l'état physique, solide ou liquide, la gamme des teneurs, le but poursuivi dans l'analyse, l'abondance éventuelle des éléments gênants exigeant des modifications opératoires.

Les principes des méthodes d'analyse chimique les plus employées dans notre recherche sont exposés ci-dessous de manière succincte et schématique.

## 2. PRINCIPES DES METHODES EMPLOYEES DANS NOS ANALYSES CHIMIQUES DU COBALT

### a. Gravimétrie et électrolyse

Attaques diverses, notamment par fusions - traitement acide - élimination des éléments gênants - précipitation du cobalt en milieu acétique - alpha-nitroso-bêta naphthol - calcination - redissolution acide puis ammoniacale avec addition de sulfite - électrolyse du cobalt. Variantes: obtention du sulfate de cobalt et calcination - précipitation intermédiaire à l'état de phosphate - séparation particulière du cobalt et du nickel par double électrolyse.

### b. Colorimétrie et spectrophotométrie

En milieu thiocyanate d'ammonium avec complexation du fer - extraction par méthylisobutylcétone - alcool amylique - spectrophotométrie Metrohm Herisau E 1009. Colorimétrie après traitement au réactif alpha-nitroso-bêta naphthol.

### c. Absorption atomique

Utilisation d'un appareil PYE-UNICAM SP 90 A - spectrophotométrie modèle modifié et adapté dans notre laboratoire.

### d. Complexométrie

Méthodes mises au point dans nos laboratoires depuis une trentaine d'années en vue de l'analyse des métaux non ferreux - utilisation notamment de la formation d'un complexe avec l'acide EDTA éthylène-diamine-tétra-acétique ou le Titriplex bisodique. Indicateur au Murexid ou violet de pyrocatechol. Ou excès d'EDTA et titrage par solution de sulfate de magnésium en présence de noir d'ériochrome.

### e. Extraction liquide-liquide

Après formation d'un complexe cobaltifère, avec méthylisobutylcétone ou diéthylthiocarbamate, méthodes que nous avons mises au point antérieurement, notamment dans le cas de minerais de thorium (3 à 5, 23 à 28).

### f. Autres méthodes chimiques

- Titrage et utilisation du potentiel d'oxydoréduction, par le ferricyanure en milieu ammoniacal et en présence de citrate ammoniacal. Contrôle du potentiel par voie électrochimique.

- Titrage par ampérométrie dans une cellule d'électrolyse à potentiel constant, avec l'alpha-nitroso-bêta naphthol en milieu acétate, ou le sulfocyanure de potassium avec pyridine.

- Procédés particuliers d'élimination du fer, du nickel, du zinc et du manganèse.

- Séparation du cobalt par rapport aux éléments alcalins et alcalinoterreux par précipitation à l'état de sulfure, avec un entraîneur comme le plomb, le cuivre ou le cadmium.

- Précipitation du cobalt par l'acide rubénique, l'octo-hydroxyquinoline ou l'acide anthranilique.

- Chromatographie sur papier.

- Echange ionique avec des résines fortement basiques comme Dowex 1 ou amberlite, en combinaison éventuelle avec l'extraction de sulfocyanure de cobalt par méthylisobutylcétone ou le cyclohexanol ou l'ether isopropylique.

Réaction avec le mercurithiocyanate d'ammonium.

## 3. ANALYSE PAR MICROSONDE

Des études analytiques par Microsonde ont été particulièrement utiles pour la détection, outre le cobalt, de l'or, de l'argent, du bismuth et du molybdène.

## 4. METHODES BASEES SUR LA RADIOACTIVITE ET LES SCIENCES NUCLEAIRES

Nous avons également appliqué des méthodes d'analyse du cobalt basées sur des indicateurs radioactifs ou par activation, selon des procédés que nous avons mis au point antérieurement dans d'autres recherches de spectrométrie gamma, de problèmes d'électrochimie minérale et d'hydrométallurgie (29 à 37).

## 5. ANALYSE D'AUTRES ELEMENTS ET NOTAMMENT D'ARSENIC

Les métaux autres que le cobalt ont été déterminés par des méthodes classiques, et particulièrement par absorption atomique.

En ce qui concerne l'arsenic, nous avons appliqué des méthodes que nous avons expérimentées dans le cas de nombreux minerais arsénifères, surtout des minerais aurifères avec l'association de l'or au mispickel. L'arsenic a par exemple été analysé par fusion au bisulfate de potassium et attaque acide, distillation et absorption par le brome, et colorimétrie avec bromate et molybdate ammoniacal. Dans quelques cas particuliers, l'arsenic a été séparé du cobalt par entraînement au moyen de l'hydrate ferrique et dosage par néphélométrie.

## 6. RESULTATS ANALYTIQUES

Dans le cas d'un échantillon moyen de lots de haldes de Bou Azzer, les analyses ont fourni les résultats suivants, en % :

cobalt 0,42 - nickel 0,08 - fer 3,73  
manganèse 0,41 - arsenic 2,23 - soufre 0,21  
calcium 9,65 - magnésium 6,94 - aluminium  
1,76 - perte au feu à 900°C 17,67 - silice  
39,12. Présence de bismuth, molybdène, or,  
argent et uranium.

A l'exception de la silice, les teneurs sont  
données en métal, même pour le calcium, le  
magnésium et l'aluminium, en vue de ne pas  
préjuger quantitativement de leur forme moléculaire.

Sur base du cours commercial des métaux,  
le cobalt apparaît comme le principal mé-  
tal susceptible d'une valorisation économi-  
que.

L'or a été analysé par deux méthodes diffé-  
rentes, par absorption atomique et par voie  
sèche avec fusion et coupellation. Les deux  
méthodes ont fourni des résultats concor-  
dants de 0,5 à 0,7 g/T en or.

Par ailleurs, l'analyse de diverses classes  
granulométriques du minerai montre que la  
répartition de plusieurs métaux est, à ce  
point de vue, assez hétérogène. Ainsi, les te-  
neurs en fer et en nickel apparaissent plus  
élevées dans les fractions grosses tandis  
que le cobalt est plus abondant dans les  
classes fines et ultrafines.

#### 7. ANALYSES MOLECULAIRES

L'analyse moléculaire quantitative de com-  
posés minéralogiques ou chimiques pose as-  
surément des problèmes pratiques, mais peut  
rendre des services appréciables dans l'é-  
tude d'échantillons de minerais et de pro-  
duits de la concentration par métallurgie  
et des produits des traitements métallur-  
giques.

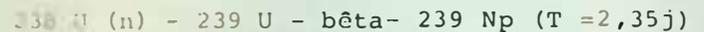
Nous avons entrepris une telle recherche  
dans le cas de composés cobaltifères en  
nous inspirant de nos recherches antérieu-  
res sur l'analyse moléculaire du zinc, du  
fer, du plomb, du cuivre, du nickel et du tho-  
rium, recherches dont une partie a été pu-  
bliée (38 à 41).

En ce qui concerne le cobalt, l'analyse de  
son chlorure a été faite par lixiviation  
sélective dans l'acétone. Un problème par-  
ticulièrement intéressant pour le traite-  
ment du minerai des haldes est d'examiner  
et de contrôler les différences de compor-  
tement du "cobalt oxydé" (oxydé dans le  
sens large et comprenant aussi les arséni-  
ates) et du "cobalt sulfuré" (comprenant  
aussi les arséniures). L'analyse du cobalt  
oxydé et du cobalt sulfuré a été mise au  
point sur ce minerai en se basant sur deux  
méthodes différentes, ce qui permet un cer-  
tain recoupement des résultats expérimen-  
taux: une lixiviation en milieu acide chlor-  
hydrique et un traitement en présence d'a-  
cide sulfureux en milieu acétique.

#### E. ANALYSE NUCLEAIRE DU COBALT, DE L'URANIUM ET DE L'OR

Des analyses d'échantillons des haldes de  
Bou Azzer ont été faites par irradiation

nucléaire, en adoptant un flux de neutrons  
de  $2,9 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/s, soit une fluence de  
 $27,468 \cdot 10^{15}$  neutrons et en utilisant comme  
radionucléide du <sup>239</sup>Np, provenant de la réac-  
tion nucléaire suivante:



Les analyses ont été faites dans notre Labo-  
ratoire des Radioéléments selon une méthode  
mise au point dans ce Laboratoire (42 à 44).

Les isotopes observés dans les échantillons  
sont notamment Co 60, As 76, Cr 71, Na 24,  
Sc 46 et Au 198. Est particulièrement marquée  
l'activité du cobalt 60.

L'analyse a tenu compte du schéma de décrois-  
sance du neptunium 239, du fond Compton, des  
radiations émises dans les autres radionuclé-  
ides présents et en sélectionnant des ray-  
onnements gamma donnant le minimum d'inter-  
férences. Ont été retenues les radiations à  
0,22879 et à 0,2776 MeV.

L'étude de la présence de l'or a été reporté  
d'autres investigations de radiométrie et  
basées sur une radiation d'énergie de 0,1118  
MeV de <sup>198</sup>Au.

En fonction des activités, des compositions  
géométriques, et des valeurs d'activité d'é-  
talons, l'analyse nucléaire de l'échantillon  
provenant du minerai a confirmé les résultats  
des analyses chimiques en cobalt et en or  
et a donné une teneur de 268 g/T en ura-  
nium.

En outre, d'autres investigations par miné-  
ralogie, par analyses chimiques et par ana-  
lyse nucléaire ont mis en évidence la pré-  
sence du thorium.

#### F. COMPATIBILITE AVEC LA CONNAISSANCE DU GISEMENT PRIMAIRE

Les résultats des analyses minéralogiques,  
chimiques et nucléaires des échantillons  
des haldes apparaissent compatibles avec la  
connaissance du gisement primaire de Bou  
Azzer.

Ces analyses mettent en effet en évidence  
des minéraux et des constituants présents  
dans le gisement primaire naturel, mais  
avec quelques variations.

Ainsi, nos investigations sur les haldes ne  
révèlent guère de smaltine ou de cloanthite  
et montrent l'importance relative de l'éry-  
thrine. Ces constatations sont normalement  
compatibles avec les différences entre ces  
minéraux du point de vue de la densité et  
de l'aptitude à la flottation, de telle sor-  
te que les traitements antérieurs du mine-  
rai primaire par gravimétrie et par flotta-  
tion ont pu recueillir la plus grande par-  
tie de la smaltine et de la cloanthite dans  
les concentrés tandis que l'érythrine res-  
tait plutôt dans les résidus de traitement.

En outre, comme dans le cas du minerai pri-  
maire, et dans les haldes également, nos re-  
cherches ont montré une dissémination et  
une dispersion des minéraux cobaltifères  
sous forme submicroscopique et diffuse, ou  
comme cimentage d'autres cristaux ou en

imprégnations diverses.

Par ailleurs, les modifications des traitements du gisement primaire au cours des années peuvent expliquer un caractère hétérogène dans la composition ou la structure des haldes.

## G. CONSEQUENCES PREVISIBLES AU SUJET DU TRAITEMENT DES HALDES

Les analyses et investigations minéralogiques, minéralographiques, diffractométriques, radiographiques, chimiques et nucléaires ont notamment mis en évidence quelques caractéristiques susceptibles d'influencer le choix de la recherche d'une méthode de traitement des haldes. Les principales de ces caractéristiques sont résumées ci-dessous.

1. Présence de cobalt, de nickel, d'or et d'uranium.

2. Existence du cobalt sous la forme de minéraux divers : arséniures, sulfures, oxydes, hydroxydes, carbonates, arséniates complexes.

3. Présence d'une part de minéraux doués d'une susceptibilité magnétique appréciable et d'autre part de minéraux cobaltifères diamagnétiques, mais pouvant devenir paramagnétiques par un traitement thermique préalable.

4. Aptitude à la flottation relativement médiocre de plusieurs minéraux de cobalt, phénomène déjà constaté au cours de l'histoire de l'exploitation du gisement.

5. Granulométrie assez hétérogène, mais relativement fine.

6. Présence d'érythrine plus abondante dans les fractions plus fines.

7. Oxydation variable, interne et externe, des arséniures cobaltifères.

8. Exemples de dispersion de la safflorite et de l'érythrine dans la gangue carbonatée.

9. Exemples de minéraux de cobalt comme éléments mineurs dans des associations minérales. Imbrications et dissémination de minéraux cobaltifères dans les autres espèces minéralogiques. Libération inachevée, minéralisations disséminées dans des enduits stériles, altérations imbrications et enchevêtrements des minéraux.

10. En conséquence, difficultés d'obtenir une valorisation maximale du cobalt uniquement par des méthodes en phase solide et notamment par flottation. Dès lors, intérêt d'étudier, outre la flottation, des méthodes de concentration en phase liquide et en phase gazeuse.

11. Selon les cours financiers actuels, la valeur des métaux contenus dans le gisement des haldes est nettement supérieure à trois milliards de francs belges.

12. La prospection, l'ouverture et l'exploitation de nouvelles mines de minerais métallifères sont devenues extrêmement coûteuses. En outre, de telles ouvertures exigent des délais relativement longs pendant lesquels l'exploitation ne dispose pas encore de centres vendables. Au surplus, les minerais

sortant des mines doivent généralement subir des opérations onéreuses de fragmentation et de broyage.

Dans le cas du gisement des haldes de Bou Azzer, l'exploitation minière est déjà faite et la matière est déjà broyée pour la plus grande partie. Dès lors, les frais de valorisation et d'obtention de produits marchands sont pratiquement limités aux opérations de concentration par minéralurgie.

## IV. GRAVIMÉTRIE, SÉPARATION MAGNÉTIQUE,

### FLOTTATION

#### A. GRAVIMÉTRIE

Comme les haldes sont constituées en grande partie par des résidus de concentration gravimétrique, il est peu probable que de nouveaux traitements par gravimétrie puissent permettre une récupération suffisante, économique et maximale des minéraux métallifères contenus dans ces résidus. Toutefois, comme la gravimétrie est une méthode relativement simple et peu onéreuse, quelques expériences ont été faites dans cette direction en vue d'estimer expérimentalement les possibilités éventuelles de valorisation.

Ces expériences ont étudié d'une part des échantillons de haldes et d'autre part des classes granulométriques de ces échantillons, par divers procédés au moyen d'un appareil du type Superpanner Haultain, appareil construit dans nos laboratoires, par un appareil du type sluice, en plexiglas, également construit en nos laboratoires, en courant d'eau en lame mince, par tablage avec secousses mécaniques du type Wilfley et par spirale Humphreys.

Les résultats de cette étude expérimentale ont permis une certaine concentration en cobalt, mais avec des teneurs ou des récupérations globalement insuffisantes.

#### B. SÉPARATIONS MAGNÉTIQUES

En principe, il est possible qu'un procédé basé sur des différences de susceptibilité magnétique puisse devenir intéressant, mais les coûts d'investissement et les frais d'exploitation pourraient être appréciables. Dès lors, quelques expériences ont été entreprises en vue de faire une première estimation du caractère éventuellement prometteur de cette méthode de concentration.

Ces expériences de séparation magnétique ont été particulièrement réalisées, sur la matière sèche, après classement granulométrique, au moyen d'un appareil du type Dings à courroies entrecroisées, à des intensités croissantes et des champs magnétiques variables.

D'autres expériences ont traité les classes

finis du minerai par un procédé sous eau, au moyen d'un autre séparateur Dinas.

L'étude expérimentale de la séparation magnétique a encore été poursuivie après des traitements thermiques préalables tels que grillage, calcination ou ségrégation, cette dernière étant réalisée dans un four tubulaire, à des températures allant jusque 1000°C, et des durées variables, avec réaction chlorurante particulière en présence de réducteur solide. Les réactifs ont été des chlorures alcalins ou alcalinoterreux, du charbon de bois et du graphite à différentes granulométries. Au cours des expériences de ségrégation et de refroidissement des produits obtenus, nous avons fait varier les cinétiques opératoires.

Les résultats expérimentaux ont montré des particularités intéressantes et ont permis des augmentations sensibles des teneurs en cobalt avec des pourcentages de récupération importants.

La teneur en cobalt du concentré augmente systématiquement en présence de chlorure de calcium et lorsque augmente la température de ségrégation, dans la gamme expérimentée.

Toutefois, comme dans le cas de la gravimétrie, l'étude par séparation magnétique a confirmé la probabilité limitée d'obtenir des performances commercialement suffisantes dans la valorisation du cobalt des échantillons de minerais étudiés.

## C. FLOTTATION ORDINAIRE

### 1. ORIENTATION DES INVESTIGATIONS

L'étude du minerai des haldes par analyses minéralogiques, diffractométriques et radiographiques a mis en évidence plusieurs facteurs montrant la complexité d'une concentration et la difficulté, du moins à première vue, d'obtenir une valorisation maximale par la méthode de flottation.

En outre, les traitements antérieurs du minerai primaire avaient déjà donné des résultats très limités. Par surcroît, l'altération des minéraux cobaltifères, soit par les traitements antérieurs de gravimétrie ou de flottation, soit par évolution progressive au cours du temps de stockage dans le climat et sur le site, a pu augmenter notablement la résistance des minéraux oxydés à subir une sulfuration avant flottation.

Cependant, un argument essentiel en vue d'esayer une valorisation par flottation dans le cas présent est l'existence sur le site actuel d'installations de flottation et par conséquent, en cas de réussite, un minimum d'investissements.

Par surcroît, la flottation pourrait être éventuellement combinée avec d'autres méthodes (sur une partie du tonnage) en phase liquide ou en phase gazeuse. (Dans le cas d'une méthode mixte basée sur la flottation et l'hydrominéralurgie, le choix des réactifs alcalins de conditionnement du  $p_{H}$  à la flottation devrait tenir compte des opérations ultérieures). Il importerait alors de comparer, d'une part les investissements nécessaires, et d'autre part les performances

maximales de chaque méthode ou de chaque groupe de méthodes.

Les expériences de flottation ont d'abord été faites par des procédés courants, directement sur le minerai puis après traitement préalable. Ces travaux ont été principalement destinés à l'estimation de la probabilité de réussite de cette méthode de concentration.

### 2. GRANULOMETRIE

La granulométrie du minerai est assurément susceptible de jouer un rôle important dans le choix des méthodes et dans les performances de la concentration. C'est particulièrement le cas pour la flottation. A cet égard, nous avons constaté de sensibles différences de répartition des minéraux valorisables dans les classes granulométriques des échantillons selon leurs endroits de prélèvement dans le gisement, en surface et en profondeur. Nos analyses granulométriques ont montré que, dans l'ensemble, la granulométrie moyenne est relativement fine avec plus de 50 % de passé à 200 microns (70 microns). Une telle finesse peut nous permettre d'améliorer notablement la libération des constituants mais les particules très fines peuvent être gênantes à la flottation par un effet de suspension, effet particulièrement connu dans les séparations gravimétriques par liqueurs denses artificielles.

Dès lors, les expériences de flottation ont été appliquées sur le minerai tout venant (sans nouveau broyage), ou après un broyage intégral, ou après un tamisage suivi d'un broyage sur la partie refusée au tamisage, ou encore après tamisage suivi de flottation sur les différentes fractions granulométriques.

### 3. FLOTTATIONS DIRECTES

Les expériences de flottation directe, c'est-à-dire sans traitement préalable autre qu'une éventuelle préparation granulométrique, ont été orientées en faisant varier de nombreuses conditions telles que granulométrie, acidité, type de conditionnement, machines mécaniques ou pneumatiques de plusieurs modèles, réactifs collecteurs, moussants, activants, déprimants, adjuvants. En outre, dans le choix des réactifs, des séquences, des recyclages et des rhéogrammes, nous avons tenu compte de la présence des différentes espèces minéralogiques cobaltifères.

Les réactifs expérimentés ont notamment été des types suivants: Cataflot, Noramac, Orzan, Quebracho, Aerodepressant, Aeropromoter, Aeromine, Méthylisobutylcarbinol, acide oléique, acide ascorbique, sulfures et bisulfures alcalins, Arkomon, amyloxanthates, éthylxanthates éthylthiocarbamate d'isopropyle, acide sulfurique, carbonate sodique, silicate de soude, huile de pin, terpinéol, crésol, alcools aliphatiques, sulfoesters, alkyldithiophosphates, acides gras, petronates, sulfonates, Reagents de Cyanamid, Merck ou Dow Chemicals, Fluka ou Fabricants divers. D'autres réactifs spéciaux ont été utilisés en relation avec des expériences de flottation que nous avons faites dans nos laboratoires et sur le site industriel du gisement.

Les essais de flottation n'ont certes pas épuisé toutes les possibilités dans cette voie (et de nouvelles orientations sont d'ailleurs en cours). Elles ont néanmoins mis en évidence, d'une part les difficultés d'obtention de résultats significatifs par une méthode de concentration basée uniquement sur la flottation, et d'autre part la nécessité d'expérimenter d'autres méthodes.

#### 4. FLOTTATIONS APRES TRAITEMENTS PREALABLES

En vue de modifier la composition chimique et la réactivité des espèces minérales soumises à la flottation, nous avons fait subir au minerai plusieurs traitements préalables tels que sulfuration, grillages ou ségrégations diverses.

Les résultats expérimentaux de ces traitements de flottations subséquentes ne sont pas de nature à modifier les conclusions tirées des flottations directes au sujet de la valorisation en cobalt des minerais du gisement des haldes.

Les résultats mettent en évidence la cinétique pressurisée des phénomènes de flottation de ces minerais et les influences des variations de  $p_H$  en fonction des modalités des ségrégations préalables.

### D. ALKYLHYDROXAMATES

#### 1. INTERET DE L'ETUDE DES REACTIFS

##### HYDROXAMATES

Dans le cas de minerais divers d'autres gisements, des résultats intéressants ont été obtenus en flottation au moyen de réactifs collecteurs avec action complexante, tels que par exemple les alkylhydroxamates. En particulier, les sels d'acides hydroxamiques pourraient avoir une influence activante sur l'action de l'amylxanthate dans son rôle de collecteur. Des résultats expérimentaux sont notamment relatifs à des minerais cupro-cobaltifères oxydés, à des minerais ferrifères et à des minerais de cuivre silicatés à base de chrysocolle.

Les conditions opératoires ont été diverses: lauro-hydroxamates sans sulfuration ou avec sulfuration aux xanthates,  $p_H$  variables, mélanges d'acides hydroxamiques ou mélanges de leurs sels alcalins, mélanges de chlorures de laurylamine, avec ou sans silicate sodique et avec sulhydrate sodique.

Les applications des réactifs alkylhydroxamates ont notamment été faites sur des minerais naturels. En outre, l'aptitude à la flottation de minerais cupro-cobaltifères semble liée à la présence et à la quantité de cuivre. Au surplus, le laurohydroxamate de potassium aurait plus d'affinité pour le cuivre que pour le cobalt et les teneurs des minerais naturels étudiés ont des valeurs en cobalt nettement plus élevées que dans le cas de notre gisement de haldes (45 à 51).

Par ailleurs, l'efficacité de ces réactifs

serait limitée à certains types de gisements et d'autres minerais naturels cupro-cobaltifères se prêtent plus difficilement à ce genre de procédé. Par surcroît, l'intérêt des alkylhydroxamates serait surtout manifeste pour la flottation des oxydes hydratés de cobalt du groupe de l'hétérogénite, en présence de cuivre, et serait aléatoire pour d'autres minerais cobaltifères et, a fortiori, pour des minerais ayant subi des altérations minéralogiques ou chimiques.

Sur la base de résultats que nous avons obtenus antérieurement avec des réactifs de ce type, nous avons estimé utile d'orienter une partie des expériences de flottation dans l'utilisation des réactifs alkylhydroxamates (50, 51).

#### 2. FABRICATION DES REACTIFS

Comme les réactifs alkylhydroxamates susceptibles de servir en flottation de minerais ne sont pratiquement pas disponibles chez les fabricants ou les commerçants de produits chimiques, et comme une telle fabrication, du moins actuellement, ne se présente guère de manière favorable comme opération industrielle ou commerciale, nous avons fabriqué dans notre laboratoire les réactifs que nous destinions aux expériences de flottation. Ces réactifs ont notamment été préparés à partir d'esters méthyliques d'acides gras et de chlorhydrate d'hydroxylamine en obtenant d'abord du laurate de méthyle à partir d'acide laurique et de méthanol par un cycle d'extraction liquide-liquide, et ensuite de laurohydroxamate de potassium par plusieurs opérations thermiques. Au cours de ces expériences de fabrication, nous avons constaté des différences dans les produits obtenus pour des variations mineures dans les conditions opératoires, et celles-ci ont fait l'objet de plusieurs variantes. Un processus a été également appliqué à partir de l'acide palmitique et de l'acide palmithydroxamique.

#### 3. EXPERIENCES DE FLOTTATION

L'étude expérimentale a porté sur des échantillons à diverses granulométries et différents  $p_H$  en utilisant d'une part les réactifs hydroxamates fabriqués au laboratoire et d'autre part d'autres réactifs classiques de flottation tels que sulhydrate sodique, silicate de soude, amidon, orzan et ca-taflot.

L'évolution du  $p_H$  au cours de la flottation est notamment illustrée par les figures 16 à 18.

Les résultats expérimentaux de la flottation par les réactifs hydroxamates ont permis de mettre en évidence l'influence parfois bénéfique de ces réactifs, leur caractère adjuvant sur la flottabilité de plusieurs espèces minéralogiques cobaltifères. En outre, le comportement du minerai à la flottation varie selon les classes granulométriques. Cette constatation est interprétée d'une part avec l'influence générale des ultrafines et d'autre part avec les résultats obtenus dans le traitement du minerai primaire, la granulométrie étant nette-

MN 108. Flottation n°44

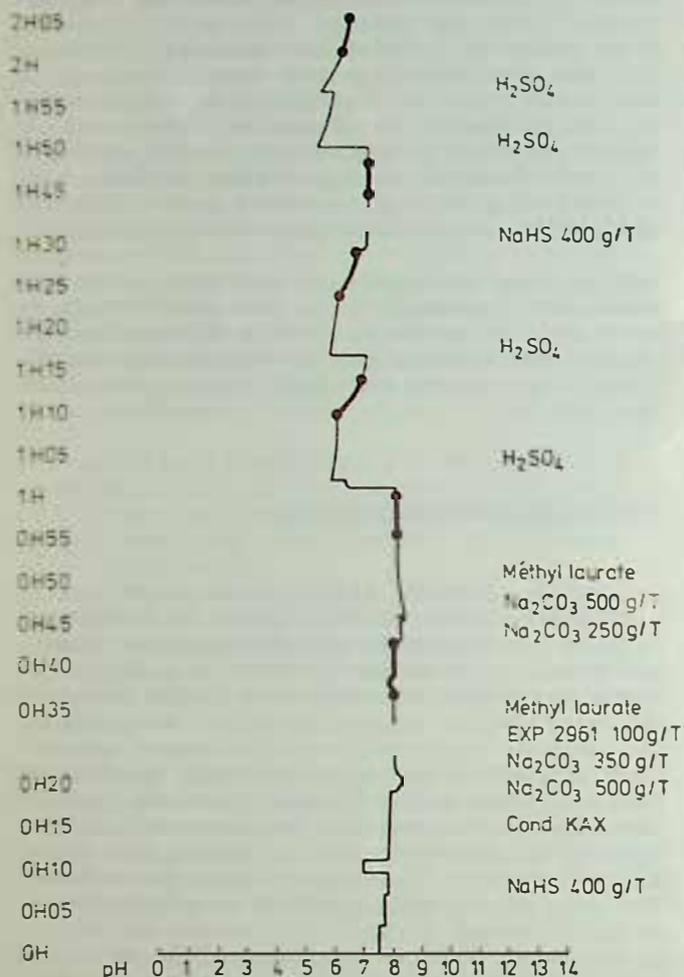


Fig. 16 : Flottation aux alkylhydroxamates Evolution du  $p_H$  au cours d'une expérience

ment plus fine dans les haldes. Celles-ci d'ailleurs sont déjà en partie des résidus de flottations antérieures.

Au surplus, comme nous l'avons constaté dans des recherches sur d'autres gisements de minerais, le phénomène peut être compliqué par l'agglutination de particules cobaltifères ou leur enrobage par des particules d'argile talqueuse.

Le phénomène de l'influence de la granulométrie se manifeste cependant de manière différente pour la flottation du cobalt et pour celle du nickel.

L'étude a encore montré des variations de performances selon la technique de fabrication des réactifs et a manifesté des différences de sélectivité et de cinétique de flottation.

En ce qui concerne les possibilités de valorisation économique du minerai des haldes, cette étude expérimentale confirme la probabilité très limitée d'une valorisation uniquement par flottation et permet de conclure à l'utilité d'une recherche de traitement en phase liquide, notamment par hydrominéralurgie.

MN 108 n°44

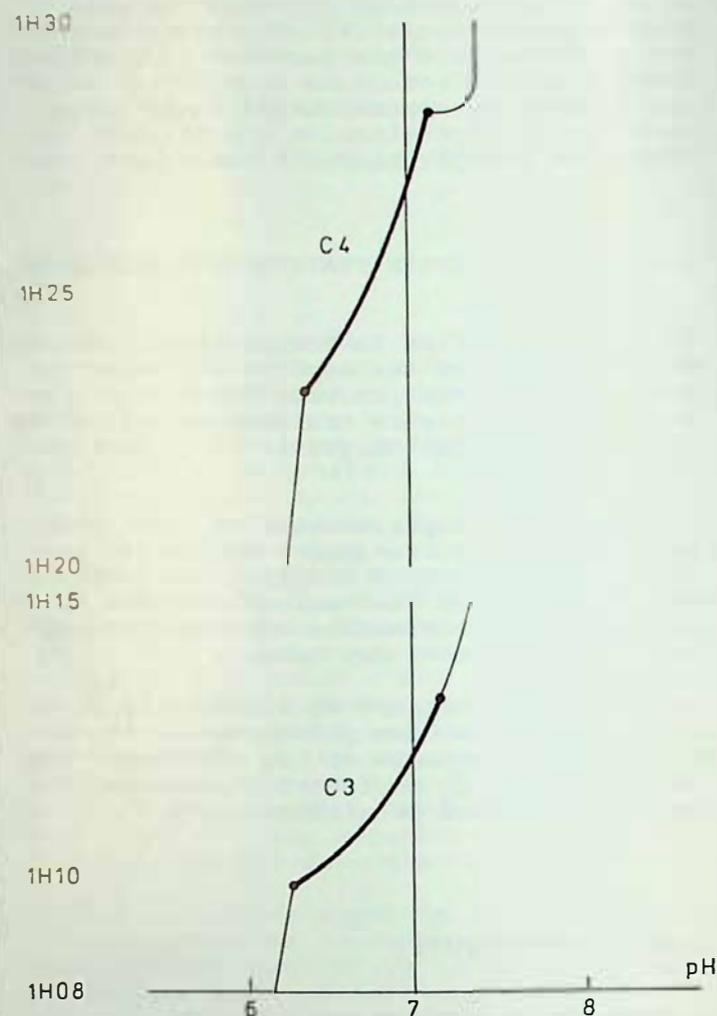


Fig. 17 : Evolution du  $p_H$  avec réactifs hydroxamate et méthylpalmitate

## V. HYDROMINERALURGIE

### A. INTERET D'UNE MÉTHODE DE CONCENTRATION PAR HYDROMINÉRALURGIE

Une étude de valorisation des haldes de Bou Azzer par voie humide apparaît certes intéressante pour plusieurs motifs.

Les examens minéralogiques, diffractométriques, chimiques et radiographiques ont mis en évidence une dissémination appréciable et une libération incomplète des minéraux et des composés cobaltifères. Cette constatation expérimentale permet apparemment d'augurer des performances en phases liquides (ou en phases gazeuses) plutôt qu'en phases solides.

Ces examens ont également montré une complexité minéralogique et chimique se tradui-

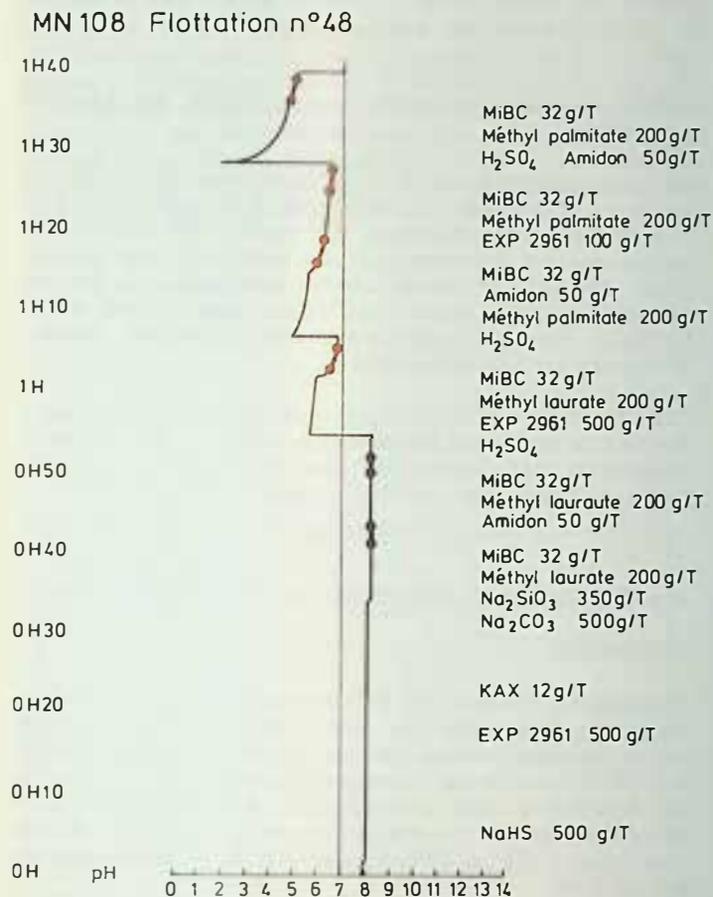


Fig. 18 : variation du pH au cours de la flottation de finissage de mélange de concentrés, avec réactifs alkylhydroxamates

sant par des propriétés très différentes entre les minéraux et les composés moléculaires, avec des parties minéralogiques hydratées ou altérées. Il en résulte l'intérêt de modifier ces composés chimiques et par conséquent de mettre à profit les propriétés du cobalt à l'état élémentaire ou à l'état ionique.

En outre, comme il ne s'agit pas d'un minerai naturel, mais d'un ensemble de résidus traités antérieurement, surtout par gravimétrie et par flottation, une méthode basée sur un principe différent pourrait avoir une probabilité plus grande de concentrer le cobalt que des méthodes ayant dans le passé enlevé une grande partie du cobalt accessible à leurs possibilités de concentration.

Au surplus, si la valorisation du cobalt des haldes ne pouvait pas être réalisée uniquement par flottation, l'hydrominéralurgie pourrait jouer un rôle complémentaire de finissage.

Par surcroît, et cela peut être important, la valorisation du cobalt par hydrominéralurgie pourrait fournir un produit plus facile à traiter au cours des opérations ultérieures de métallurgie extractive et plus proche du but final dans la séquence des étapes allant du gisement jusqu'à l'obtention du métal. Le produit d'une concentration par hydrominéralurgie à Bou Azzer pourrait donc avoir une valeur marchande plus élevée.

## B. INVESTIGATIONS GÉNÉRALES

### 1. ORIENTATION DES PREMIÈRES RECHERCHES

Dans le cas du gisement de Bou Azzer, la valorisation par hydrominéralurgie peut poser des problèmes d'investissements en installations et d'alimentation en eau, avec récupération des solutions aqueuses. Il importe donc que les performances soient suffisantes dans la concentration du minerai.

En outre, le choix d'une méthode peut être influencé par la nature, acide ou basique de la gangue. Dans le cas des échantillons étudiés, cette gangue est partiellement siliceuse et partiellement alcaline.

Dès lors, une première étape des travaux par hydrominéralurgie a comporté des études de lixiviation simple, au moyen de plusieurs solvants. En analogie avec plusieurs de nos recherches antérieures sur des minerais d'uranium possédant une gangue semblable, nous avons commencé par des expériences de lixiviation alcaline, puis de lixiviation sulfurique.

### 2. LIXIVIATION ALCALINE

Des expériences de lixiviation ont été entreprises directement sur les échantillons des haldes en employant des solvants aqueux à base de carbonate sodique ou de carbonate ammonique, éventuellement avec additions de sulfate sodique et sulfate d'hydroxylamine. D'autres expériences ont été réalisées en solutions ammoniacales, à la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure en appareil autoclave de laboratoire.

Au cours de ces investigations, plusieurs facteurs ont été étudiés tels que la dilution, la pression, la durée et la température. Les proportions de cobalt dissous varient notablement selon les conditions expérimentales, surtout en fonction de la nature du solvant et de la température. Par ailleurs, la cinétique de dissolution du cobalt est relativement rapide dès le début de la lixiviation.

### 3. LIXIVIATIONS SULFURIQUES DIRECTES

#### a. Lixiviations directes d'orientation

Une première série d'expériences a été réalisée avec des solvants aqueux sulfuriques simples, sans autres additions, sur des échantillons "tout venant", en faisant varier notamment la température, l'acidité, la durée, la dilution de la pulpe.

Ces premières expériences ont immédiatement mis en évidence l'importance de la température de lixiviation. À 65°C, une lixiviation simple met en solution plus de 85% du cobalt et du nickel. À des températures moins élevées, toujours dans les conditions les plus simples, la proportion de ces métaux mis en solution diminue sensiblement. Aux températures plus élevées, supérieures

à 65°C, le rendement de lixiviation reste supérieur à 85%, mais la variation n'est pas monotone selon la température et selon les autres facteurs opératoires.

L'acidité joue également un rôle appréciable et la dissolution d'une proportion importante du cobalt et du nickel exige une teneur suffisante en acide sulfurique.

La dilution de la pulpe (expériences à des dilutions de 5%, 10%, 15% et 20% de matières solides) augmente sensiblement le rendement de lixiviation.

#### b. Cinétique de dissolution

Plusieurs expériences analogues, faites pendant des durées différentes d'une part ou faites avec prélèvements périodiques et analyses d'autre part, montrent que la cinétique de lixiviation est relativement rapide. En particulier, la plus grande partie de la fraction soluble du cobalt, du fer et du nickel, dans les conditions opératoires expérimentées, est mise en solution pendant la première heure de lixiviation. La figure 19 illustre, à titre d'exemple, ce type de cinétique de lixiviation.

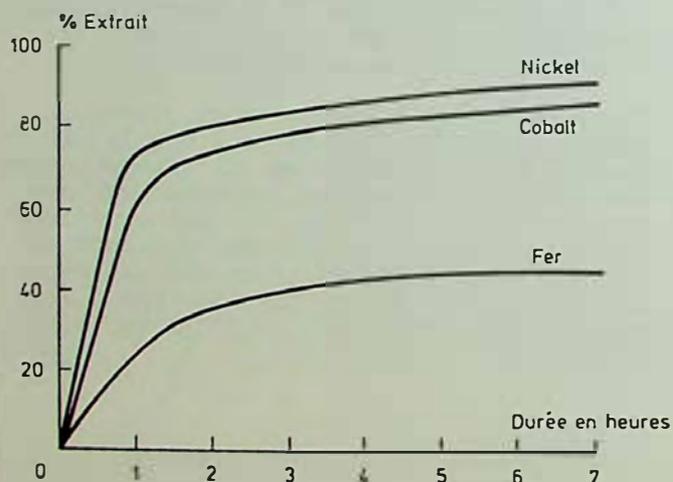


Fig 19 : Exemple de cinétique de lixiviation sulfurique

#### c. Diversité moléculaire

Dans la plupart des expériences de lixiviation de cette série sulfurique, le rendement de dissolution du nickel est légèrement supérieur à celui du cobalt.

En outre, plusieurs expériences, faites dans des conditions différentes, notamment du point de vue de l'acidité et de la température, ont fourni des rendements de dissolution du même ordre de grandeur, voisins de 80%. Cette constatation est vraisemblable -

ment la conséquence de la diversité des minéraux et des composés cobaltifères dont certains sont sensiblement plus résistants à la lixiviation sulfurique.

#### d. Influence apparemment cruciale de la température

La première série d'expériences de lixiviation sulfurique directe montre que cette méthode est prometteuse du point de vue technique, voire économique, et mérite une étude plus détaillée. Dans cette méthode, la température semble jouer un rôle important et ce facteur est particulièrement crucial dans l'économie industrielle.

Dès lors, il paraît logique d'expérimenter, du moins partiellement, le rôle d'éventuels réactifs adjuvants et des types de lixiviation autres que sulfuriques.

### 4. LIXIVIATIONS SULFURIQUES AVEC REACTIFS ADJUVANTS

Plusieurs réactifs adjuvants ont été étudiés au cours de la lixiviation sulfurique, et notamment l'acide sulfureux, le perhydrol et le bioxyde de manganèse, en vue de mettre en évidence des influences diverses de nature oxydante ou réductrice. L'influence de ces réactifs a été examinée à plusieurs températures.

#### a. Acide sulfureux

L'addition d'acide sulfureux  $H_2SO_3$  permet d'augmenter le rendement de dissolution du nickel, mais n'améliore pas, et parfois diminue, les performances de lixiviation du cobalt. A ce point de vue, les résultats sont analogues à des résultats antérieurs que nous avons obtenus au cours de nos études sur la minéralurgie du cuivre, du nickel et du cobalt dans les nodules polymétallifères océaniques, dont la structure et la genèse sont cependant toutes différentes de celles des haldes de Bou Azzer.

#### b. Perhydrol

L'addition de perhydrol  $H_2O_2$  a permis d'augmenter le rendement de lixiviation du cobalt et du nickel. L'amélioration reste néanmoins faible.

Au surplus, cette influence se manifeste pour une petite quantité de réactif, mais ne progresse guère quand la quantité de perhydrol est augmentée.

#### c. Bioxyde de manganèse

L'addition de bioxyde de manganèse  $MnO_2$  joue un rôle nettement adjuvant, dans le cas du rendement de lixiviation du nickel et, plus fortement, dans l'augmentation du rendement de lixiviation du cobalt. L'effet maximal se manifeste pour une quantité optimale, ni trop faible, ni trop élevée du bioxyde de manganèse.

d. Appareillage de contrôle et de régulation du  $p_H$ .

Les premières expériences de lixiviation sulfurique ont particulièrement mis en évidence l'importance de l'évolution du  $p_H$  et l'intérêt d'opérer à un  $p_H$  rigoureusement constant en vue de déterminer les conditions d'acidité optimale. A cet effet, un appareillage utilisé en notre laboratoire est illustré par la figure 20.

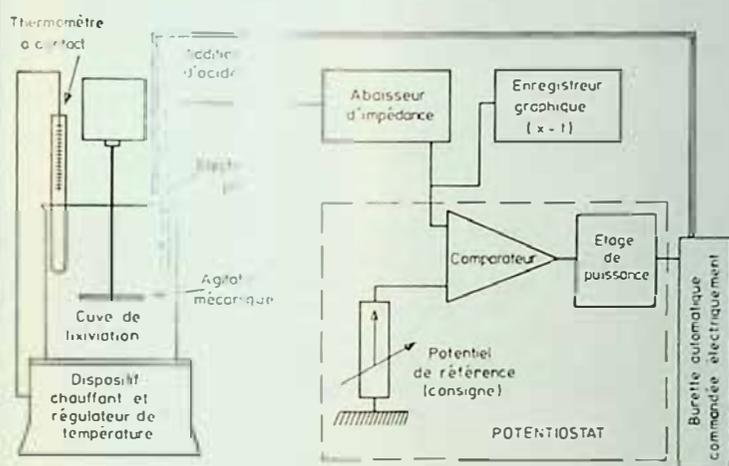


Fig. 20 : Régulation de lixiviation à  $p_H$  constant. Appareillage du laboratoire

## 5. LIXIVIATION AQUEUSE AU MOYEN D'AUTRES REACTIFS

Des expériences de lixiviation chlorhydrique ont été faites dans diverses conditions de granulométrie du minerai, de température, de durée, d'acidité et de dilution. Les rendements de dissolution du cobalt ont varié de 50% à 82%.

La proportion du nickel dissous dans les mêmes conditions opératoires est généralement un peu supérieure à celle du cobalt, tandis que la proportion du fer dissous est de loin plus faible. En outre, la lixiviation chlorhydrique met en solution plus de la moitié pondérale de l'échantillon du minerai avec des conséquences du point de vue de la consommation totale d'acide, du manque de sélectivité, de la pollution des produits obtenus et de la récupération du cobalt.

Comme par surcroît la lixiviation chlorhydrique à l'échelle industrielle est généralement plus onéreuse et pose des problèmes de dégagement gazeux et de corrosion électrochimique, la suite de la recherche a donné à la lixiviation sulfurique la préférence pragmatique sur la lixiviation chlorhydrique.

D'autres investigations de lixiviation ont été entreprises en milieux oxaliques, en solvants organiques, en mélanges sulfo-chlorhydriques, en milieux alcalins avec réactifs réducteurs et en cyanures alcalins, cette dernière méthode ayant été étudiée en vue de la valorisation conjuguée du cobalt et de l'or.

## 6. LIXIVIATION AQUEUSE APRES TRAITEMENTS

### THERMIQUES PREALABLES

Plusieurs de nos recherches antérieures sur des minerais très divers ont mis en évidence l'influence fréquente d'un traitement thermique préalable sur les performances d'une lixiviation. De tels traitements ont été appliqués à nos minerais de halides, notamment par grillage oxydant, par calcination et par chloruration.

Ainsi, des opérations de grillage oxydant ont été réalisées dans des conditions diverses en fours électriques du type Carbolite ou du type tubulaire, ou en appareillages du type moufle en matière réfractaire, montés en notre laboratoire, à des températures de 600°C à 800°C, avec rablage mécanique. Dans d'autres expériences, la matière subit une calcination au four électrique, à des températures de 800°C à 1000°C.

Les résultats de lixiviation sulfurique, après traitements thermiques, ont été très variables selon la température de grillage, la température de lixiviation, la concentration en acide. Après calcination, le rendement de lixiviation est sensiblement diminué.

Des lixiviations aqueuses ont été aussi réalisées dans des solvants formés par des mélanges de carbonate ammonique, de sulfite sodique, d'ammoniaque et de sulfate d'hydroxylamine. Les rendements de dissolution du cobalt ont été nettement inférieurs à ceux obtenus en l'absence de traitement thermique, mais d'autant moins inférieurs que la température du traitement thermique préalable est plus élevée.

D'autres traitements thermiques ont été expérimentés en présence d'un réducteur, comme le charbon de bois, et la lixiviation dans les mêmes solutions alcalines a augmenté nettement le rendement de dissolution du cobalt.

D'autres expériences de grillage et de chloruration ont particulièrement mis en évidence la cinétique de chauffage et de refroidissement, cinétique pouvant avoir des conséquences sur les performances de la lixiviation ultérieure. Ce facteur de cinétique peut être très important, comme nous l'avons d'ailleurs constaté au cours d'autres recherches, notamment dans l'étude d'un procédé nouveau de traitement des minerais de thorium.

Dans le cas de la lixiviation sulfurique à la température ambiante, un traitement préalable par chloruration solide pourrait augmenter le rendement de lixiviation en cobalt. L'addition d'un réactif adjuvant comme le chlorate sodique a été bénéfique.

Par ailleurs, la lixiviation dans l'acétone

a montré l'intérêt de la formation de chlorure de cobalt au cours d'un traitement thermique.

En vue de déterminer d'une part l'efficacité d'une chloruration et d'autre part l'influence éventuelle de la transformation de carbonates de cobalt, des expériences ont été faites en plusieurs étapes, traitement thermique préalable, traitement thermique à une température susceptible de décomposer des carbonates, refroidissement, chauffage à températures modérées, chloruration gazeuse, lixiviation du produit chloruré en solution aqueuse et en milieu acétonique.

Les résultats des investigations montrent effectivement qu'un tel rhéogramme peut inhiber l'influence des carbonates au cours de la lixiviation. En outre, une première étape de calcination peut donner aux composés cobaltifères une moindre aptitude physique à la chloruration et peut modifier la cinétique de l'extraction ultérieure du cobalt.

## ETUDE DE QUELQUES FACTEURS EN LIXIVIATION SULFURIQUE

### 1. REGULATION RIGOREUSE DE LA LIXIVIATION

L'étude expérimentale a montré l'importance cruciale, du point de vue des résultats, en valeur et en reproductibilité, d'une régulation rigoureuse des conditions opératoires au cours de la lixiviation, notamment en ce qui concerne la température et la constance de l'acidité. En particulier, la régulation de l'acidité, d'une part exerce une influence bénéfique en augmentant le rendement de lixiviation du cobalt, et d'autre part permet de réduire la consommation en acide à sa valeur minimale. Cette observation a été faite aussi bien pour la lixiviation directe de la matière que pour la matière calcinée (et de même en milieu chlorhydrique). Le même effet est constaté pour la dissolution du fer et du nickel.

### 2. CALCINATION PREALABLE

Les investigations expérimentales ont confirmé le rôle généralement défavorable, dans le cas présent, d'un traitement thermique de calcination, préalablement à la lixiviation sulfurique (et chlorhydrique). Les résultats confirment une diminution très sensible de la dissolution du cobalt, du fer et du nickel, après un tel traitement thermique, quelle que soit la cinétique, lente ou rapide du refroidissement après calcination.

### 3. ACIDITE

L'augmentation du rendement de dissolution du cobalt, du fer et du nickel est en raison inverse de l'augmentation du  $p_H$  de lixiviation. Cette constatation est faite à diverses températures et particulièrement à la température ambiante ordinaire. Un phénomène analogue est constaté en milieux chlorhydriques pour lesquels cependant l'influence du  $p_H$  est plus sensible.

## 4. ADDITION D'OXYDANT

L'addition d'un oxydant comme le chlorate sodique  $\text{NaClO}_3$ , au cours de la lixiviation, permet d'augmenter nettement le rendement de dissolution et d'obtenir, à une température supérieure à  $60^\circ\text{C}$ , une dissolution du cobalt pratiquement complète. Cette augmentation du rendement varie toutefois selon les différents échantillons étudiés.

## 5. TEMPERATURE

L'influence de la température est normalement importante, mais la comparaison des résultats obtenus montre la possibilité d'augmenter sensiblement la dissolution du nickel et du cobalt à des températures inférieures à  $40^\circ\text{C}$  et surtout à la température ambiante ordinaire.

## 6. DILUTION DE LA PULPE

La comparaison de résultats de lixiviation sulfurique sur des pulpes à diverses concentrations en matières solides est plutôt à l'avantage d'une pulpe à 5% en ce qui concerne le rendement de lixiviation du nickel et du cobalt. Pour le fer, la dilution de la pulpe semble jouer un rôle négligeable.

## 7. DUREE

Dans pratiquement tous les cas étudiés, la dissolution du cobalt est relativement rapide et une augmentation de la durée n'améliore que légèrement le rendement de dissolution.

## 8. NATURE DE L'ACIDE

De nouvelles séries d'expériences, faites à plusieurs acidités en milieu sulfurique et en milieu chlorhydrique, montrent que les dissolutions du cobalt et du nickel sont plus élevées en milieu chlorhydrique, pour des  $p_H$  inférieurs à l'unité, mais plus élevées en milieu sulfurique pour des  $p_H$  supérieurs. Dans le cas du fer, la dissolution est plus élevée en milieu sulfurique.

Par ailleurs, la lixiviation chlorhydrique met plus d'impuretés en solution et la sélectivité est moindre. Globalement, compte tenu des différents facteurs, propres à la lixiviation (et outre d'autres avantages relatifs à la corrosion et à l'économie), la supériorité est l'apanage de la lixiviation sulfurique.

## 9. CONSOMMATION D'ACIDE SULFURIQUE

La consommation d'acide sulfurique à la lixiviation dépend assurément de plusieurs paramètres, et notamment de la dilution de la pulpe, de la température de travail, de la

teneur en CaO libre et de l'existence éventuelle d'un traitement thermique préalable pouvant provoquer une calcination.

Au cours du temps de lixiviation, la consommation d'acide augmente généralement moins vite que la quantité de cobalt dissous et il est intéressant à cet égard de choisir des durées optimales. En outre, la consommation d'acide est diminuée par l'adoption d'un procédé à contre-courant du solvant par rapport au minerai étudié.

La consommation a été étudiée par référence à la quantité de minerai lixivié, à la quantité de cobalt dissous et à la quantité de cobalt contenu dans le concentré marchand final. Au surplus, cette consommation a été évaluée selon les particularités du marché de cet acide industriel et en tenant compte de l'installation éventuelle dans la même région d'une unité de grillage de minerais sulfureux du même Consortium de Sociétés, avec production d'acide sulfurique.

Par ailleurs, l'étude expérimentale montre notamment que la proportion pondérale de la matière dissoute lors de la lixiviation, diminue lorsque la température diminue, et cela sans altération du rendement de dissolution du cobalt. Cette constatation est favorable au point de vue de la consommation en acide sulfurique.

## 10. INTERET PARTICULIER DE L'HYPOCHLORITE DE SOUDE

L'addition d'hypochlorite de soude NaClO ("eau de Javel" commerciale) a donné des résultats intéressants à la lixiviation sulfurique (et également à la précipitation du cobalt comme il est exposé ci-dessous).

Comme dans le cas de recherches antérieures sur d'autres gisements, des différences mineures de résultats peuvent être constatées selon la provenance et la technique de fabrication des réactifs utilisés, en l'occurrence l'hypochlorite de soude.

## 11. LIXIVIATION SULFURIQUE AVEC OXYDATION CHLORURANTE

L'étude de la lixiviation sulfurique appliquée aux minerais des haldes de Bou Azzer a particulièrement mis en évidence l'intérêt d'une méthode basée sur les conditions suivantes: solvant aqueux sulfurique à 3%  $H_2SO_4$  - dilution pulpe 10% - température ambiante de 25°C - oxydation chlorurante par addition de chlorate sodique ou d'hypochlorite de soude (eau de Javel de qualité commerciale) ou barbotage avec du chlore gazeux.

Dans ces conditions, le rendement de dissolution du cobalt, à la température ambiante, est supérieur à 85% avec oxydation chlorurante au moyen d'eau de Javel de qualité commerciale ordinaire, et supérieur à 95% avec barbotage de chlore gazeux. Ces résultats représentent des performances très appréciables dans le cas de minerais constitués par des rejets d'opérations antérieures

de concentration.

Ainsi donc, les résultats expérimentaux obtenus montrent l'existence d'une possibilité de valorisation du cobalt des haldes de Bou Azzer par hydrominéralurgie.

Il importe assurément d'étudier encore le traitement des solutions de lixiviation en vue de l'obtention d'un concentré cobaltifère de valeur marchande.

## VI. PRODUCTION D'UN CONCENTRE COBALTIFERE DE VALEUR MARCHANDE

### A. PRÉCIPITATION DU COBALT DES SOLUTIONS DE LIXIVIATION

#### 1. ORIENTATION DES EXPERIENCES

En vue de la récupération d'un concentré cobaltifère à partir des solutions de lixiviation sulfurique, des expériences ont été réalisées dans des conditions diverses: sans réactif adjuvant, avec addition de réactifs oxydants comme le chlorate sodique  $NaClO_3$ , avec des quantités variées d'adjuvants, à des  $p_H$  variables, avec précipitations successives du fer ou du cobalt à des  $p_H$  différents, avec plusieurs solutions alcalines. Des expériences ont été faites à partir de solutions de lixiviation chlorhydrique.

Pour des raisons d'ordre économique et pratique, les précipitations sont exécutées à la température ambiante ordinaire.

Cette première étude expérimentale de la précipitation a fourni des indications intéressantes au sujet de l'addition d'un réactif oxydant, des teneurs des précipités en cobalt et en nickel, teneurs qui augmentent lorsque le  $p_H$  de précipitation diminue et au sujet de la durée de l'opération.

Une autre indication, que nous avons d'ailleurs rencontrée plusieurs fois antérieurement dans l'étude d'autres minerais, est l'influence d'un agent chlorurant tel que l'hypochlorite de soude ou eau de Javel commerciale.

#### 2. INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS

Plusieurs facteurs de la précipitation ont été examinés plus particulièrement. Ainsi, plusieurs réactifs alcalins ont été expérimentés, comme le carbonate sodique, le carbonate calcique, l'oxyde de calcium, le chlorure de calcium, l'hydroxyde de calcium. Un élément du choix du réactif est évidemment de nature économique, ce qui est favorable aux composés calciques, mais les sels sodiques forment des solutions véritables et peuvent ainsi favoriser le processus de précipitation (47 à 51).

Par ailleurs, les teneurs en cobalt varient nettement selon le  $p_H$  et les rendements de précipitation augmentent normalement en mé-

me temps que ce  $p_H$  pour dépasser, dans des conditions ordinaires et sans adjuvant, 92% pour le cobalt et 95% pour le nickel. A titre indicatif, la figure 21 illustre des variations de rendement en fonction du  $p_H$  de précipitation.

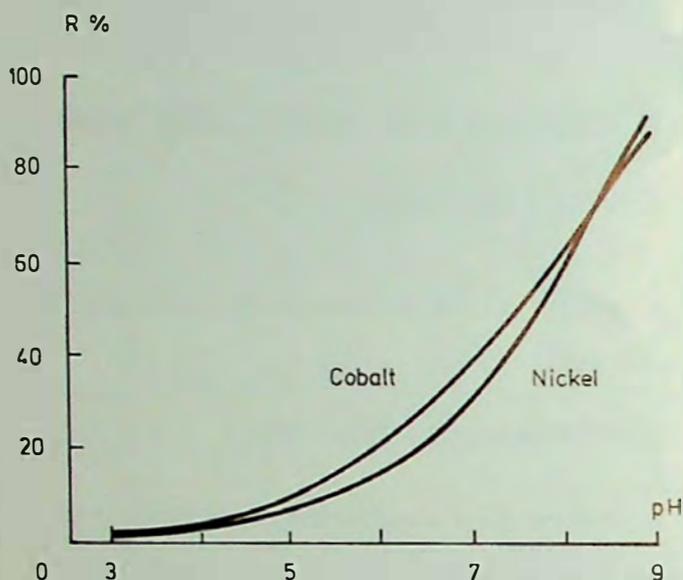


Fig. 21 : Exemple de variation de rendement de précipitation en fonction du  $p_H$

D'autres facteurs spécialement étudiés sont la quantité de réactif oxydant et la durée de précipitation, qui peut être choisie relativement courte.

La précipitation avec obtention de concentrés cobaltifères a été également expérimentée par extraction liquide-liquide et par précipitation électrolytique.

### 3. PRÉCIPITATION EN MILIEU PHOSPHORIQUE

La précipitation en milieu phosphorique à partir de solutions aqueuses permet parfois des performances très intéressantes (comme par exemple dans nos études de valorisation de gisements de minerais de thorium), encore que les précipités obtenus aient souvent une texture rendant difficile la séparation ultérieure du liquide et des solides (50). Un tel procédé présenterait cependant un avantage dans le cas d'un pays comme le Maroc, particulièrement riche en gisements de phosphates.

La recherche expérimentale relative à la précipitation phosphorique a fourni des indications intéressantes, notamment au sujet du rôle de l'acide orthophosphorique, mais a montré que ce procédé n'est pas de nature à permettre des performances, du point de vue technique et économique, supérieures à celles d'un procédé de précipitation alcaline

## B. PRÉCIPITATION ETAGÉE AVEC OXYDATION

### CHLORURANTE

#### 1. ÉTUDE DE L'HYPOCHLORITE DE SODIUM

Sur la base d'expériences diverses d'orientation, et en vue d'augmenter la sélectivité de précipitation, des opérations successives ont été faites à des  $p_H$  différents, sur des solutions de lixiviation sulfurique et avec addition d'hypochlorite de sodium comme réactif chlorurant. Ce réactif avait les caractéristiques suivantes: Eau de Javel de qualité commerciale, type "Lacroix", 15% chloro, hypochlorite de sodium  $NaClO$  obtenu par électrolyse, quantité de chloro-actif: 47,5g/l densité moyenne 1,67 - rapport pondéral de chloro à l'eau de Javel 4,45

Une précipitation avec ce produit à partir de solutions de lixiviation sulfurique du minerai des halles, fournit en une seule opération des concentrés cobaltifères à une teneur supérieure à 12% et avec des rendements supérieurs à 85%.

#### 2. PRÉCIPITATION AU CHLORATE

Le même processus de précipitation à différents  $p_H$  a été appliqué avec du chlorate sodique comme réactif d'oxydation chlorurante et avec contrôle du  $p_H$  d'oxydoréduction. Les résultats sont intéressants mais les teneurs et rendements en cobalt n'atteignent pas les performances obtenues avec l'eau de Javel.

#### 3. EXPÉRIENCES SUR DES PRODUITS PURS

En vue d'examiner plus en détail le processus de précipitation alcaline avec oxydation chlorurante, des expériences ont été réalisées au moyen de produits chimiques cobaltifères réputés purs. Ces expériences mettent spécialement en évidence l'importance du potentiel d'oxydoréduction et montrent que le cobalt précipite principalement sous forme d'hydroxyde trivalent  $Co(OH)_3$ .

L'étude de l'évolution du potentiel et de la consommation d'hypochlorite de soude montre aussi que le potentiel critique rédox augmente rapidement pour une faible quantité de réactif d'oxydation chlorurante.

L'influence de cette oxydation chlorurante a été également examinée dans le cas du fer pour l'hypochlorite et pour le chlorate, avec régulation du potentiel et avec contrôle complémentaire de l'oxydation par colorimétrie.

#### 4. OXYDATION CHLORURANTE ETAGÉE

Des résultats intéressants ont été obtenus en programmant deux précipitations succes-

sivus. Une première est réalisée à  $p_H$  3 avec addition d'hypochlorite de sodium et fournit un produit ferrifère presque exempt de cobalt. Une seconde opération, effectuée au  $p_H$  7, également avec hypochlorite, a fourni des concentrés cobaltifères à des teneurs supérieures à 25% en cobalt avec des rendements de précipitation supérieurs à 97% (ou des teneurs supérieures à 35% avec des rendements de 86% à 88%).

La teneur en cobalt peut encore être augmentée notablement par un chauffage à 600°C. L'augmentation de cette teneur peut aussi être obtenue par le choix d'une première étape au  $p_H$  4 (au lieu du  $p_H$  3), par une addition de sulfate ferreux  $FeSO_4$  à la première étape en vue d'éliminer l'arsenic ou par une réacidification sulfurique permettant de redissoudre une partie du fer entraînée dans le concentré cobaltifère. D'autres traitements de ce concentré ont permis une diminution des impuretés entraînées telles que l'arsenic et le manganèse. Ces traitements, notamment par échange ionique, ont élevé la teneur du concentré à plus de 40% de cobalt.

#### 5. INTERET D'UN RHEOGRAMME

Ainsi donc, un rhéogramme de lixiviation sulfurique et de précipitation étagée avec oxydation chlorurante permet, par hydrominéralurgie à la température ambiante ordinaire, de traiter les minerais des haldes de Bou Azzer et de produire un concentré cobaltifère de valeur marchande appréciable.

Le rendement global en cobalt du traitement est supérieur à 95% et le concentré cobaltifère produit a une teneur supérieure à 30% de cobalt.

#### C. APPLICATION DU RHEOGRAMME ETUDIÉ À DIVERS ÉCHANTILLONS DU GISEMENT

La méthode de lixiviation sulfurique et de précipitation étagée avec oxydation chlorurante a été appliquée à des échantillons divers du gisement des haldes. Cette application a confirmé les performances et les résultats exposés ci-dessus. Elle a également permis de mettre au point plusieurs paramètres des conditions opératoires. Ainsi, comme nous avons mis en évidence de sensibles variations des teneurs en cobalt selon la granulométrie, il peut être intéressant de procéder à un classement granulométrique préalable à la lixiviation, avec un avantage financier résultant d'une cinétique plus rapide de lixiviation, qui devient plus sélective selon les fractions granulométriques.

En outre, nous avons constaté des différences très nettes en minéraux oxydés et en minéraux sulfurés selon la situation des échantillons dans le gisement, en fonction de leur localisation horizontale ou en profondeur. Les conditions opératoires peuvent alors être différentes pour ces échantillons plus oxydés ou plus sulfurés. Il en résulte des possibilités de modifications du rhéogramme dans l'exploitation des parties du gisement.

Par ailleurs, la méthode de réalisation peut prévoir un repulpage des résidus à la lixiviation et un recyclage des précipités, avec modification éventuelle du  $p_H$  opératoire. Des améliorations pratiques ont été obtenues en réalisant le premier étage de précipitation directement sur les pulpes de lixiviation, en évitant ainsi une opération de décantation ou de filtration, avec comme conséquence une simplification du rhéogramme.

La recherche a encore compris l'étude de la commande automatique du processus de précipitation, l'évolution et les diagrammes du potentiel d'oxydoréduction en fonction de l'addition des réactifs et au cours des opérations, l'accélération de la séparation des concentrés par floculation. Par ailleurs, d'autres investigations expérimentales ont mis en évidence les possibilités de diminution des teneurs en arsenic et en manganèse dans les concentrés cobaltifères (modification de  $p_H$ , extraction liquide-liquide, échange ionique), et des différences de cinétiques dans le comportement de plusieurs métaux, cobalt, nickel, fer, manganèse, or et uranium, en relation avec nos recherches sur les nodules polymétallifères océaniques.

Ainsi, les vérifications expérimentales sur divers échantillons ont confirmé l'intérêt de la méthode étudiée dans la valorisation du gisement des haldes cobaltifères de Bou Azzer.

### VII. CONSEQUENCES RELATIVES A LA VALORISATION D'UN GISEMENT RESIDUAIRE COBALTIFERE

La recherche expérimentale entreprise montre ainsi les possibilités de la valorisation d'un gisement résiduaire cobaltifère, en l'occurrence le gisement de haldes de Bou Azzer. Ces haldes sont notamment caractérisées par des imbrications et des disséminations des associations minérales, par une libération limitée des constituants minéralogiques et par la présence de minéraux valorisables particulièrement friables d'où l'importance du traitement des particules fines et ultrafines.

Il était assurément indiqué d'étudier l'éventualité d'un traitement par flottation à cause de l'existence sur le site d'un atelier de flottation opérationnel. Les résultats ont confirmé la faible probabilité d'une valorisation suffisante par cette méthode.

La recherche a été alors logiquement orientée vers des méthodes en phases liquides par hydrominéralurgie. L'examen de procédés divers de voie humide a mis en évidence l'intérêt d'une lixiviation sulfurique chlorurante. Les investigations ont examiné l'influence de nombreux facteurs tels que température, dilution, acidité, réactifs adjuvants, traitements thermiques. Dans les conditions économiques d'un traitement à la

température ambiante ordinaire, un rhéogramme de lixiviation et de précipitation étalée, avec oxydation chlorurante, permet l'obtention d'un concentré de cobalt de valeur marchande appréciable, avec un rendement global supérieur à 95% et des teneurs en cobalt supérieures à 30%. En outre, les concentrés obtenus contiennent d'autres métaux valorisables comme le nickel, l'or et l'uranium.

Ainsi, l'étude expérimentale montre un exemple de ressources de valorisation d'un gisement résiduaire de cobalt.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. COLLEE, P. COLLEE. Minéralurgie des nodules polymétallifères océaniques. Contribution à l'étude expérimentale d'un échantillon. Collection des Publications de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université de Liège, No 74, 105-135, 1978.
- (2) R. COLLEE. Mercéologie-Etude économique et commerciale des problèmes de l'énergie et des fabrications industrielles. Enseignement à l'Université de Liège, Ecole d'Administration des Affaires, Faculté de Droit, d'Economie et de Sciences Sociales.
- (3) R. COLLEE. Matériaux de centrales nucléaires. Cebedoc, Liège-Technique et Documentation, Paris, 408 pages, 563 références bibliographiques.
- (4) R. COLLEE. Minéralurgie. Préparation et Concentration des minerais. Enseignement à l'Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées.
- (5) R. COLLEE. Electrochimie minérale appliquée. Enseignement à l'Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées.
- (6) R. PERRAULT. Le cobalt, Dunod, 1946, 13-17.
- (7) J. BONDON. Cobalt marocain et marché mondial du cobalt. Bulletin économique du Maroc, juillet 1937.
- (8) G. CHOUBERT. Histoire géologique de l'Anti-Atlas, 1960.
- (9) G. CHOUBERT, A. FAUREMURETA. Le précambrien du chaînon de Bou Azzer et Graara, 1967.
- (10) P. ROUTHIER. et al. Les gisements de cobalt de Bou Azzer, 1970.
- (11) P. DESPUJOLS. Historique des recherches minières au Maroc, 1936, Publications du Service des Mines du Maroc, Rabat.
- (12) J. ORGEL, G. JOURAUSKY. Le minerai de cobalt de Bou Azzer, Maroc, 1935, Congrès International, Paris.
- (13) P. DESPUJOLS. Les Mines du Maroc, 1938, Encyclopédie coloniale et maritime, Paris.
- (14) J. BURCHELLE. Les minéraux oxydés du gisement de cobalt de Bou Azzer, 1935, Notes et Mémoires, Service des Mines, Rabat.
- (15) P. BLONDEL, J. BONDON. La minéralisation du Précambrien de l'Anti-Atlas, 1936, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris.
- (16) G. JOURAUSKY. Quelques données nouvelles sur la tectonique des gisements de cobalt-nickel de la région de Bou Azzer. Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc.
- (17) G. JOURAUSKY. Compositions chimiques et nomenclature des bi- et tri-arséniures de cobalt, nickel et fer. Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc, 1959.
- (18) R. VINKURADOVA, G. KROUTOV. Les gisements de nickel-cobalt de la région de Bou Azzer, Service Géologique du Maroc, 1969.
- (19) Etude de la Mission Soviétique Techno-Export, Fondées et Géochimie de Bou Azzer et Tamdroust. Service Géologique du Maroc, 1969-1971.
- (20) G. BELCORPS, L. ATABJI. Travail dans les Laboratoires de Minéralurgie, Chimie nucléaire, Electrochimie (professeur COLLEE), et les Laboratoires de Géologie appliquée et Minéralographie (professeurs PERRAULT et F. DIMANCHE) - Université de Liège, 1979.
- (21) La détermination des espèces minéralogiques a été faite en partie dans les Laboratoires de Géologie appliquée et Minéralographie - Université de Liège. Professeurs P. EVRARD et F. DIMANCHE.
- (22) Etude diffractométrique faite partiellement dans les Laboratoires de Minéralogie. Université de Liège. Professeurs P. BOURGUI - GNON, J. THOREZ, A.M. FRANSOLET. Opérateur A.M. FRANSOLET.
- (23) R. COLLEE. Etude expérimentale de la concentration hydrométallurgique de minerais de thorium par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique. Application au traitement de monazites par le thenoyl-trifluoroacétone en colonne pulsée. Chimie et Industrie-Génie Chimique, V 98, No 5, octobre 1967.
- (24) R. COLLEE. La séparation du thorium et du cerium par extraction liquide-liquide. Application au traitement hydrométallurgique des minerais de thorium. Revue Universelle des Mines, Liège, 10, 329-338, 1965.
- (25) R. COLLEE. Méthodes de retraitement des produits sortant des réacteurs nucléaires. Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées et Centre interfacultaire des Sciences nucléaires. 310 pages, 86 tableaux, 210 figures, 1187 références bibliographiques.
- (26) R. COLLEE et al. Analyse quantitative du thorium dans les minerais et les produits thorifères par une méthode basée sur la radioactivité. Conférence des Nations Unies sur l'Energie Atomique, Genève 1958. A/CONF/15/P/1701 et Progress in Nuclear Energy, Series I, Vol. I, 289-302, 1959.
- (27) R. COLLEE. Etude expérimentale de la concentration hydrométallurgique des minerais de thorium. Conf. Univ. Laval, Québec, octobre 1969.
- (28) R. COLLEE. Contribution à l'étude de la concentration des minerais de thorium. Revue Universelle des Mines, Liège, 3, 119-135, 1971.

- (29) R. COLLEE. L'analyse sélective du zinc et du cobalt par double marquage radioactif et spectrométrie du rayonnement gamma. Monographie No 8, Institut Internuniversitaire des Sciences Nucléaires, Bruxelles, septembre 1960.
- (30) R. COLLEE. Possibilités offertes par la spectrométrie gamma dans la détermination de faibles quantités d'éléments métalliques. Acta Technica Belgica, Métallurgie, II, 2, 1960.
- (31) R. COLLEE. Corrosion en Génie nucléaire. Collection des Publications, Faculté des Sciences Appliquées, Université de Liège, No 1, décembre 1966.
- (32) R. COLLEE. Contribution à l'étude des potentiels du dépôt électrolytique du zinc et du cobalt en solution aqueuse. XVIII th International Congress of pure and applied chemistry, Montréal and Toronto, Canada, août 1961.
- (33) R. COLLEE. Corrosion anodique du plomb dans les solutions cuprifères en présence de cobalt. Revue du Cebedeau, Liège, V 20, No 282-284, mai 1967.
- (34) R. COLLEE. Contribution à l'étude des surtensions électrochimiques. La composition des dépôts cathodiques obtenus par électrolyse de solutions binaires de zinc et de cobalt. Ibidem, V 25, No 342, 240-250, mai 1972.
- (35) R. COLLEE. Surtensions électrochimiques. Etude des premiers dépôts cathodiques par analyses spectrales, traceurs radioactifs et spectrométrie du rayonnement gamma. Ibidem, V 27, No 362, 4-21, janvier 1974.
- (36) R. COLLEE. Surtensions électrochimiques. Le dépôt électrolytique du zinc et du cobalt en solutions extrêmement diluées. Ibidem, V 28 No 375, 65-80, février 1975.
- (37) R. COLLEE. L'application des radioéléments à l'étude de certains problèmes de l'électrometallurgie. Industries Atomiques, Genève, 11/12, 1962.
- (38) E. FRENAY, H. GRODENT, R. COLLEE. Dosage de divers composés du zinc présents dans les minerais zincifères. Analytica Chimica Acta, V 6, 1952.
- (39) R. COLLEE. Contribution au dosage de matières plombifères. Analytica Chimica Acta V 14, 430-438, 1956.
- (40) R. COLLEE. Contribution à l'étude des inclusions silicatées dans les aciers calmés. Revue Universelle des Mines, T XI, No 4, 1955.
- (41) R. COLLEE. L'analyse moléculaire des composés plombifères dans les minerais et les produits métallurgiques. Revue Universelle des Mines, Liège, T VIII, No 7, 1952.
- (42) E.P. MIGNONSIN. Analyse par activation non destructive. Contribution à l'étude des conditions d'analyse exactes. Journal Radioanalytical Chemistry, Vol. 69, 1-2, 197-217, 1982.
- (43) E.P. MIGNONSIN. Simultaneous determination of  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^{32}\text{P}$ . Comparative study of different liquid scintillators. Biom. Praxim. 22, 61-81, 1982.
- (44) Dosages de l'uranium faits par E.P. MIGNONSIN, Université de Liège, Laboratoire des Radioéléments, Faculté des Sciences Appliquées, Professeurs J. GOVAERTS et R. COLLEE.
- (45) L. EVRARD. Contribution à l'étude de la flottabilité des oxydes hydratés de cobalt du groupe de l'hétérogénite. Amélioration de leur flottation à l'aide d'alkylhydroxamates. Laboratoire de traitement des minerais, Université de Louvain, 1971.
- (46) J. DECUYPER. XII th International Mineral Processing Congress. Discussions, Sao Paulo, 1977.
- (47) KUNDA-MITESMAN (SHERRIT GORDON). Récupération du fer en oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de solutions de sulfate ferreux. Canadian CIM-Annal. Vol. 1978, 118-125.
- (48) PAZDNIKOV. Extraction du fer des solutions par la soude. Chemical Abstracts, 3-2-67, Vol. 66, No 3, 2044.
- (49) J. DEWECK, G. GALOT. Précipitation du fer, de l'aluminium et du cuivre en milieux sulfuriques-phosphoriques. Service des Recherches, Métallurgie Hoboken et Union Minière.
- (50) R. COLLEE. Nouveau procédé de concentration des minerais thorifères par chloration du thorium et des terres rares. Recherches classifiées. Université de Liège, Laboratoires de Minéralurgie, Electrochimie, Matériaux Nucléaires, Valorisation des Minerais, 1954-1962.
- (51) R. COLLEE. Travaux des Laboratoires de Minéralurgie, Electrochimie, Préparation, Concentration, Valorisation des minerais, Université de Liège, 1969-1984.

# Elimination des déchets industriels

Nadine Pirard \*

5

## RESUME

L'activité industrielle est à l'origine de la dispersion dans l'environnement d'un nombre important de substances. Les modes de rejet sont de différentes natures et s'effectuent soit dans le réseau hydrographique, soit dans l'atmosphère, soit sur le sol.

On réservera le terme de "déchet" aux effluents solides ou liquides émis de façon souvent discontinue et qui ne sont pas directement incorporés dans les circuits traditionnels de rejet des effluents liquides ou gazeux.

Ainsi, s'attaquer au problème des déchets et le résoudre constitue un progrès appréciable, mais non la solution à toutes les agressions de l'environnement.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Gewerbetätigkeit steht am Anfang der Zerstreuung zahlreicher Stoffe in der Umwelt. Die Beseitigungsmethoden sind verschiedenartiger Natur und werden entweder im hydrographischen Netz, in der Atmosphäre oder noch auf dem Boden ausgeführt.

Das Konzept "Abfall" werden wir den Ausscheidungen fester oder flüssiger Körper vorbehalten, die häufig in unregelmässigen Abständen ausgeschieden werden, und die man nicht direkt in die üblichen Zyklen der Absonderung flüssiger oder gasförmiger Stoffe einfügen kann.

Folglich ist zwar die Bekämpfung der Abfallproblematik und deren Lösung ein nennenswerter Fortschritt, jedoch stellt sie noch nicht die Beseitigung jeglicher Umweltaggression dar.

## SAMENVATTING

De industriële activiteit veroorzaakt de verspreiding in het leefmilieu van een groot aantal substanties. De wijze van emissie heeft verschillende vormen en gebeurt ofwel in het hydrografisch net, ofwel in de atmosfeer, ofwel op de grond.

De term "afvalstof" zal voorbehouden worden voor de vaste of vloeibare afvoerstoffen die vaak op onderbroken manier verspreid worden en die niet rechtstreeks opgenomen worden in de traditionele circuits voor de lozing van vloeibare of gasvormige afvoerstoffen.

Het probleem der afvalstoffen aanvatten en oplossen vormt dus een aanzienlijke vooruitgang, maar niet de oplossing van alle aanvallen op het leefmilieu.

## SUMMARY

The industrial activity is at the origin of the dispersion in the environment of many substances. The rejection mode are of different kinds and are carried out in the hydrographic network, into the atmosphere or on the ground.

The word "refuse" will indicate solid or liquid effluents, often discontinuously emitted and not directly incorporated into the traditional circuit of the liquid or gaseous refuse products.

Thus, tackling and solving the refuse problem constitutes an undeniable progress but does not imply the solution to all aggressions on the environment.

\* Licenciée en Sciences sanitaires, Assistante de recherches à l'Institut National des Industries Extractives, rue du Chéra 200, B-4000 Liège

## INTRODUCTION

Cet article comporte deux parties : la première résume les quatre filières généralement appliquées à l'élimination des déchets toxiques, et la seconde développe plus particulièrement le problème des décharges contrôlées. Pour cette dernière partie, les textes ont été extraits des travaux de J.M. Blanchard et coll. de l'Institut National des Sciences Appliquées à Lyon (INSA) [1] à [4].

Parmi les déchets industriels, on distingue par ordre d'importance, en tonnes [5] :

- . les déchets "inertes";
- . les déchets banaux, traitables comme les déchets ménagers;
- . les déchets spéciaux, parmi lesquels les déchets toxiques en raison de leur concentration importante en éléments nocifs (métaux lourds, amines, composés organohalogénés, hydrocarbures, ...).

Les coûts d'élimination des déchets industriels sont très variables suivant leur nature :

- . de 100 à 1.500 FF/t pour des traitements physico-chimiques de déchets inorganiques,
- . de 0 à 1.500 FF/t pour l'incinération de déchets organiques,
- . de 20 à 250 FF/t pour la mise en décharge de certains types de déchets industriels spéciaux.

Lorsque toutes les possibilités existantes de valorisation ont été épuisées, on est confronté au problème de l'élimination.

## 1. MODES D'ELIMINATION

### 1.1. L'INCINERATION

L'incinération n'est qu'une oxydation qui, lorsqu'elle est complète, transforme la matière organique hydroxycarbonée en gaz carbonique et en vapeur d'eau. Tout autre élément présent dans les déchets organiques (halogène, soufre, azote, phosphore) et tous les minéraux vont pour leur part se retrouver sous des formes inchangées ou oxydées, ou sublimées ou combinées dans les fumées ou dans les cendres.

En ce sens l'incinération, facteur incontestable de réduction des quantités, n'aboutit pas toujours à une élimination totale dans la mesure où une fraction, parfois importante, des éléments toxiques se trouve transférée dans les cendres et dans les résidus de traitement des fumées.

Pour ces raisons, l'analyse des déchets en vue de leur incinération ne doit pas être limitée à l'évaluation des seuls pouvoirs calorifiques. Il faut également s'attacher à déterminer :

- Les caractéristiques du déchet liées aux possibilités de corrosion des parties métalliques du four ou à la destruction des matériaux réfractaires du four.
- Les valeurs minimales de la température d'incinération et de temps de séjour du déchet dans le four, en particulier pour les produits organiques de synthèse. Le non respect de ces paramètres peut, par exemple, être à l'origine de la dispersion

dans l'atmosphère de composés toxiques par dégradation thermique partielle des molécules organiques.

- La teneur du déchet en éléments toxiques susceptibles de se retrouver dans les fumées et les cendres.

En résumé, après incinération, on retrouve une fraction souvent importante du contenu toxique du déchet, sous forme concentrée, dans les cendres et les produits d'épuration des fumées.

### 1.2. LES TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUES

Ces traitements ne sont souvent qu'une première étape avant l'incinération, la mise en décharge ou, exceptionnellement, le rejet dans le milieu naturel. Ils visent à :

- l'obtention d'un déchet moins polluant par oxydation (cyanures en cyanates), réduction (du  $Cr^{VI}$  en  $Cr^{III}$ ), neutralisation (des acides par les bases) ...;
- la concentration des éléments toxiques dans un volume plus faible : précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes, déshydratation des boues, passage sur résines échangeuses d'ions, filtration et ultrafiltration, électrolyse, flottation, floculation, ...;
- la fixation-solidification des éléments toxiques dans des matrices solides (liants hydrauliques, polymères, matériaux argileux, etc ...).

La caractérisation analytique des déchets susceptibles d'être ainsi traités a pour objectif de préciser les teneurs en éléments concernés par le traitement physico-chimique envisagé. Il y a lieu de s'attacher également à prévoir quels sont les autres éléments, éventuellement présents, qui risquent de persister dans l'effluent qui va être rejeté dans le milieu naturel après rétention de la charge toxique majeure.

Lorsqu'ils sont correctement effectués, les traitements physico-chimiques ne devraient pas être des sources de dispersion directe d'éléments toxiques dans l'environnement.

### 1.3. LES TRAITEMENTS BIOLOGIQUES

Certains déchets organiques peuvent être éliminés par des traitements biologiques par voie aérobie ou anaérobie. Outre l'émission de gaz énergétiquement valorisables (biogaz) mais également toxiques (hydrogène sulfuré ...), on aboutit, à l'issue de ces traitements, à une boue résiduaire qui doit faire l'objet d'un traitement ultime (incinération, mise en décharge ...) lorsqu'elle n'est pas elle aussi valorisée en agriculture, par exemple.

### 1.4. LA MISE EN DECHARGE

Les techniques que nous venons d'évoquer ne constituent des éliminations, au sens strict du terme, que lorsqu'elles aboutissent à une destruction complète des éléments toxiques ou à leur transformation en des formes non toxiques ou pour le moins à toxicité fortement atténuée.

dans tous les autres cas, la seule technique qui reste à notre disposition consiste à enfouir et stocker dans le sol les déchets toxiques ou les résidus de leurs traitements. Les méthodes utilisées pour cela ont beaucoup évolué et l'on a acquis une expérience certaine en la matière (parfois hélas à nos dépens !).

## 2. DECHARGES CONTROLÉES POUR DÉCHETS TOXIQUES

Le déchet stocké demeure longtemps chimiquement et biologiquement actif et il constitue une menace de dispersion de certains éléments toxiques dans l'environnement. Les risques toxiques auxquels nous sommes exposés sont variés : contact direct, dispersion par le vent, les oiseaux, les insectes et surtout par les eaux de lixiviation. Les toxicologues nous ont appris à dresser la liste des éléments toxiques et à prendre les mesures de sécurité pour se prémunir contre les risques de toxicité directe. Les écotoxicologues nous alertent, à juste titre, sur les risques à long terme qui découlent des déséquilibres (bioaccumulation dans les chaînes alimentaires, ...) provoqués par la dispersion de ces polluants.

Les mécanismes de genèse et de dispersion des polluants issus des lieux de stockage ne sont pas encore suffisamment élucidés pour permettre une prévision exacte et, de ce fait, l'action la plus efficace à mener, à court terme, relève essentiellement d'une recherche accrue de sécurité sur la gestion globale du système d'élimination.

Dans ces "archéo-musées" de notre système de production (et de consommation !), que constituent les décharges, se trouvent ainsi confinés les résidus toxiques qui ont échappé soit à la diffusion préalable dans l'environnement, soit à la destruction totale.

En fonction de leur nature et des conditions climatiques, ils subissent l'influence conjointe de leurs partenaires et des facteurs externes (pluie, température, ...). Ceci va se traduire :

a) *Par la génération de lixiviats.* Ce phénomène, qui correspond au passage en solution des espèces polluantes, est d'ordre abiotique ou biologique, ou résulte de la jonction des deux : On peut citer :

- pour les phénomènes abiotiques : dissolution, hydrolyse, adsorption, complexation, actions des acides et des bases, polymérisation, ...

- pour les phénomènes biologiques : biodégradation totale ou partielle, génération des métabolites chimiquement agressifs ou corrosifs, complexants ou précipitants, libération d'enzymes hydrolytiques, ...

b) *Par la génération de gaz :* qui résultent de l'évolution biologique de certains déchets, de l'évaporation ou de réactions chimiques entre déchets.

c) *Par une évolution générale des déchets :* vers un état de stabilité chimique ou bien alors jusqu'à leur épuisement.

Il n'échappe à personne que ces évolutions sont fort complexes, qu'elles dépendent d'un grand nombre de facteurs (teneur en eau, conditions d'oxydo-réduction, température, structure, état physique, conditions hydrodynamiques, ...) et que leurs aspects cinétiques sont difficiles à évaluer.

Ainsi donc, une décharge apparaît comme la prison d'un potentiel toxique vivant et actif et animé d'évolutions aux mécanismes complexes. A l'issue de tous les phénomènes décrits ci-dessus, une fraction de ce potentiel est en situation de "tenter l'évasion" sous des déguisements multiples et avec une patience redoutable ... et chaque fois que cette évasion réussit, elle se traduit, en l'absence de surveillance, par la dispersion d'éléments toxiques dans l'environnement, le plus souvent d'ailleurs par la voie hydrique.

L'efficacité de cette prison que constitue la décharge va donc dépendre de son aptitude à limiter ou à interdire les évasions, de la toxicité des déchets stockés et du soin que l'on apporte à l'entretien, en particulier au regard de la protection contre les eaux météoriques.

En reprenant l'image employée par le professeur Hanin, on peut classer les différents substrats géologiques qui constituent les sites, en quatre modèles : passoire, filtre, baignoire, boîte de conserve. Si la passoire ne présente pas d'intérêt au regard des déchets toxiques et si le filtre peut jouer un certain rôle auto-épurateur et régulateur, il est logique que des soucis de sécurité aient conduit à n'envisager que la baignoire et la boîte de conserve comme modèles à adopter pour les décharges de déchets toxiques.

Le risque de la baignoire (sites argileux compacts) est le débordement : il est alors inéluctable que, quels que soient les efforts pour en minimiser le flux, la pollution toxique entraînée par les lixiviats va s'accumuler au fond de la décharge.

Tout dépend alors de l'aptitude à traiter cet effluent avant rejet dans le milieu naturel.

La boîte de conserve naturelle (galerie de mine ...) et artificielle (tonneaux étanches ..., solidification, malaxage ...) peut échapper au lessivage mais le seul problème qui subsiste étant : jusqu'à quand ?

Dans tous les cas c'est au niveau de la masse de déchets, que pourra s'évaluer la toxicité directe, et de la fraction entraînée par la lixiviation (principalement) que pourront s'évaluer les risques écotoxiques encourus par les écosystèmes. Plus précisément, c'est de notre aptitude à prévoir la nature des lixiviats produits, au cours du temps, par une masse de déchets toxiques, que l'on envisage d'enfouir, que dépend notre aptitude à quantifier à priori les risques écotoxiques auxquels nous nous exposons. Ce point fait actuellement l'objet de nombreux programmes de recherche.

Quand on envisage de déposer un déchet contenant des éléments toxiques dans une décharge contrôlée : des questions doivent être posées.

*Premier type de questions :*

Quel est son état physique ?  
Quels éléments toxiques contient-il ?  
Sous quelle forme ?  
En quelle quantité ?

Le chimiste dispose de tout l'arsenal classique des techniques analytiques pour répondre à cette question au prix parfois d'une démarche longue et coûteuse, surtout en l'absence d'information "amont" sur le déchet, et avec les incertitudes nées des problèmes d'échantillonnage et de mélange ou des aléas de l'identification de certains composés organiques de synthèse.

Le toxicologue pourra dire alors à quels risques sont exposés ceux qui manipulent le déchet et le chimiste pourra préciser quels sont les "ennemis" qu'il faudra éviter d'écotoyer dans la grande fosse commune de la décharge.

#### Deuxième type de questions :

Comment ce déchet va-t-il évoluer dans la décharge au cours du temps ?

a) Il n'y a pas actuellement de moyen de répondre précisément à cette question.

b) Les progrès dans cette voie seront le fruit des résultats :

. de travaux de laboratoire simulant l'influence systématique de tous les paramètres abiotiques et biologiques, pour chaque "famille chimique", de déchet;

. d'expérimentations en vraie grandeur dans des cases bissymétriques ou sur des décharges en début d'exploitation;

. de progrès constants en matière d'exploitation visant à réduire l'influence du plus grand nombre de paramètres tant externes (action des eaux de pluie) qu'internes (conditionnement des déchets).

L'expérience déjà acquise permet toutefois un pronostic dans un certain nombre de cas, mais l'on peut espérer bientôt élaborer une grille de critères de classification et de jugement sur les facteurs essentiels de la génération des lixiviats.

c) On dispose de tests de lixiviation et de simulation à l'échelle du laboratoire.

Ce point mérite un examen attentif dans la mesure où c'est actuellement un test de cette nature qui est l'outil quotidien de décision en matière d'admissibilité. On peut s'interroger d'abord sur la finalité de ces tests :

- Caractérisation du déchet : Les conditions peuvent être arbitraires pourvu qu'elles assurent la reproductibilité. Il s'agit essentiellement de permettre une comparaison des déchets entre eux.

- Constat du comportement : Les résultats sont purement descriptifs d'une situation fixée à un instant déterminé. Il faut les mener suffisamment longtemps pour avoir une valeur prédictive. Comme l'expérimentateur ne peut contracter l'échelle des temps, il agit sur les autres paramètres : température, concentration, etc ... Mais le risque d'erreur est grand.

On peut aussi s'interroger sur le degré de confinement du déchet testé (mise en contact ou système percolant), sur la nature de la phase liquide mise en contact avec le déchet (eau, solutions synthétiques...), sur la durée du contact, sur le nombre de contacts successifs, etc ..., sans oublier les multiples paramètres qui entrent dans les essais d'une évaluation biologique (état physique, nature de l'inoculum, humidité, température, etc ...).

Tout un travail de bibliographie, de synthèse et d'expérimentation reste donc à accomplir avant que nous puissions disposer d'un mode d'évaluation correct, en matière de prévision, du potentiel polluant à l'issue de procédures simples de laboratoire.

En attendant, nous devons nous contenter de trois sources d'informations :

- . la teneur du déchet en éléments toxiques,
- . les résultats de tests "standardisés" de lixiviation simples et reproductibles,
- . les résultats fragmentaires d'études de laboratoire ou d'observations "in situ".

#### Et les risques toxicologiques ?

Ils ne pourront être sérieusement évalués par les spécialistes (surtout en matière d'écotoxicité) que lorsque nous aurons apporté des réponses précises à cette deuxième question.

Nous connaissons la majeure partie des éléments toxiques susceptibles d'être dispersés dans l'environnement par les lixiviats et nous savons également, en fonction de la nature du milieu récepteur, quelle limite "admissible" (avec toutes les incertitudes que cela comporte) nous pouvons adopter pour les rejets.

C'est pourquoi il est somme toute normal :

- De fixer globalement la teneur en potentiel polluant admissible dans la décharge (notion de seuil), en tenant compte des quantités globales (notion de gestion prospective de la décharge) et non pas seulement de la seule teneur d'un déchet quelle que soit sa quantité.

- D'utiliser les résultats de tests de lixiviation (aussi imparfaits soient-ils) pour estimer les risques présentés par ce potentiel.

- De maîtriser au mieux les techniques d'enfouissement.

- D'être à même de collecter, d'analyser et de traiter les effluents ultimes. Ce sont ces effluents d'ailleurs qui permettront aux toxicologues d'évaluer les vrais risques.

En bref, raisonner en flux en intégrant tous les paramètres de la nature des déchets, mais aussi de la "qualité" du site, de sa situation hydrogéologique et géographique, et de son mode de gestion.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] A. NAVARRO. Méthodes d'analyse des déchets toxiques et dangereux - Détermination des risques toxicologiques. INSA, Lyon.

[2] F. COLIN et J.M. BLANCHARD. Caractérisation et analyse des déchets en vue de leur élimination - Décharge industrielle et milieu naturel. ANPED-CAST-INS.A Colloque Lyon, février 1984.

[3] J.M. BLANCHARD, A. NAVARRO, Ph. REVIN et J. VERON. L'analyse des résidus indus-

triels et les tests de laboratoire en vue de l'élimination par incinération ou mise en décharge. T.S.M. L'eau, n° 11, 1980, p 559-565.

[4] J.M. BLANCHARD, A. NAVARRO et J. VERON. Protocole d'extraction à l'eau de substances solubles ou entraînaibles contenues dans un déchet solide ou pâteux. Compte rendu de fin de contrat de recherche effectué avec l'aide du Ministère de l'Environnement et de Cadre de Vie, décembre 1979.

[5] M. MAES. Les résidus industriels. Tome II. Technique et Documentation, Paris 1977.

# Culture of a hydrocarbon producing Alga, *Botryococcus braunii*, at pilot level

Marianne Destordeur\*

## RESUME

La recherche consistait à cultiver l'algue *Botryococcus braunii* dans une installation de plein air, au stade pilote, afin de voir s'il est possible de lui faire produire d'importantes quantités d'hydrocarbures.

Une installation de culture a été conçue pour la culture de cette algue au stade pilote (cuves de 500 litres).

Les expériences de culture en masse ont principalement montré que :

1) L'algue est capable de croître en plein air d'avril à octobre (température comprise entre 8 et 32 °C).

2) La culture est rapidement contaminée (2 à 3 semaines après l'ensemencement) par d'autres espèces d'algues, telles que *Scenedesmus* et *Chlorella*. On n'a pas établi de corrélation entre le moment où la contamination apparaît et la température ou la pluviosité.

3) Les teneurs en hydrocarbures de la culture n'excèdent pas 10 % par rapport au poids sec des algues.

L'essentiel du travail a concerné :

a) la description de l'évolution de la culture (nombre de cellules, pluviosité, analyses du milieu de culture, etc ...);

b) la recherche de moyens destinés à empêcher la prolifération des algues contaminant la culture et à augmenter la production d'hydrocarbures par *Botryococcus braunii*.

Ces moyens ainsi que les expériences, qui ont pour but la valorisation des algues après extraction des hydrocarbures et l'analyse qualitative des hydrocarbures, sont décrits dans le rapport qui suit.

## SAMENVATTING

Het onderzoek bestond in het kweken van de alg *Botryococcus braunii* in een openluchtinstallatie, op pilotschaal, om na te gaan of het mogelijk is deze alg belangrijke hoeveelheden koolwaterstoffen te laten voortbrengen.

Er werd een kweekinstallatie ontworpen voor de cultuur van deze alg op pilotschaal (kuipen van 500 liter).

De proefnemingen inzake massacultuur hebben voornamelijk het volgende aangetoond :

1) De alg is in staat tot groei in open lucht van april tot oktober (temperatuur tussen 8 en 32 °C).

2) De cultuur raakt snel besmet (2 à 3 weken na de uitzaaiing) door andere algensoorten zoals *Scenedesmus* en *Chlorella*. Er werd geen correlatie vastgesteld tussen het ogenblik waarop de besmetting verschijnt en de temperatuur of de neerslag.

3) De koolwaterstoffgehalten van de cultuur overschrijden met de 10 % in vergelijking met het droge gewicht der algen.

Het voornaamste werk betrof :

a) de beschrijving van de evolutie van de cultuur (aantal cellen, neerslag, analyses van het kweekmilieu, enz ...);

b) het zoeken naar middelen om de voortplanting te voorkomen van de algen die de cultuur besmetten en om de produktie van koolwaterstoffen door *Botryococcus braunii* te verhogen.

Deze middelen evenals de proefnemingen met als doel de valorisering der algen na extractie der koolwaterstoffen en hun kwalitatieve analyse worden beschreven in het verslag hierna.

\* Master of Botany, Institut National des Industries Extractives, rue du Chéra 200, B-4000 Liège

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Forschung bestand in der Kultur der Alge *Botryococcus braunii* in einer Freilichtanlage im Versuchsstadium, um zu ermitteln, ob es möglich ist, ihr grössere Mengen Kohlenwasserstoffe erzeugen zu lassen.

Es wurde eine Anlage erwägt für die Kultur dieser Alge im Versuchsstadium (500 Liter Becken)..

Die Versuche bei Mengenkultur haben hauptsächlich folgendes hervorgebracht:

1) Unter freiem Himmel kann diese Alge von April bis Oktober wachsen (bei Temperaturen zwischen 8° und 32° Celsius).

2) Die Kultur ist schnell infiziert (etwa 2 oder 3 Wochen nach dem Ansäen), und zwar durch andere Algenarten, wie die *Scenedesmus* und die *Chlorella*. Eine Korrelation zwischen dem Augenblick, an dem die Ansteckung auftrat, und der Temperatur oder der Niederschlagsmenge, konnte nicht ermittelt werden.

3) Die Kohlenwasserstoffgehalte der Kultur überschreiten nicht die 10%, im Vergleich mit dem Trockengewicht der Algen.

Das Wesentliche der Arbeit hatte folgenden Bestand:

a) die Beschreibung des Werdegangs der Kultur (Zellenanzahl, Niederschlagsmenge, Untersuchungen der Kulturumgebung, usw ...):

b) das Erforschen der Mittel, die folgendes erzwicken:

• die Verhinderung der Ausbreitung der die Kultur ansteckenden Algen,

• die Zunahme der Kohlenwasserstoffproduktion durch die *Botryococcus braunii*.

Diese Mittel, da die Experimente die Aufwertung der Algen nach Kohlenwasserstoffentzug zum Ziel haben, wie auch die qualitative Analyse der Kohlenwasserstoffe, sind im hierauf folgenden Bericht beschrieben.

## LIST OF CONTENTS

### 1. INTRODUCTION

### 2. DESCRIPTION OF THE WORK

#### 2.1. Generalities

#### 2.2. Description of the culture device and the measuring methods

#### 2.3. Results

#### 2.4. Analysis of results and comments

### 3. CONCLUSION

## REFERENCES

### 1. INTRODUCTION

The aim of the research was to cultivate the hydrocarbon producing algae, *Botryococcus braunii*, in an open air pilot installation in order to use the hydrocarbons synthesized by the alga.

## SUMMARY

The research consisted in cultivating the alga *Botryococcus braunii* in an open air pilot installation in order to see if it is possible to make it produce important quantities of hydrocarbons.

A culture installation was developed for the culture of this alga at pilot level (500 litres tanks).

The main culture experiments mainly demonstrated that:

1) The alga is capable of growing in open air from April to October (temperature between  $\pm 8^{\circ}\text{C}$  and  $32^{\circ}\text{C}$ ).

2) The *Botryococcus braunii* culture is rapidly contaminated (2 to 3 weeks after seeding) by other species such as *Scenedesmus* and *Chlorella*. No correlation was established between the moment the contamination appeared and temperature or rainfall.

3) The culture's hydrocarbon outputs don't exceed 10% as compared to the dry weight of the algae.

The essence of the research consisted in:

a) the description of the evolution of the culture (number of cells, rainfall, temperature, culture medium analysis, etc ...);

b) the finding means to avoid the proliferation of algae contaminating the culture and to increase the hydrocarbon production of *Botryococcus braunii*.

These means as well as experiments aiming at the valorization of algae of which the hydrocarbon have been extracted and their qualitative analysis are described in the present report.

In the past the numerous research projects undertaken on this alga were mainly concerned with appropriate culture mediums for the alga, as well as with the chemical study of the hydrocarbons produced by the alga cultivated in the laboratory or taken from its natural medium (1), (2). The highest hydrocarbon content having been observed in the case of algae taken from nature, we wanted to cultivate this alga in mass and in open air in order to attempt to obtain results which would be comparable to those sporadically observed in the natural medium.

The first objective to be reached was the design of a culture installation adapted to the alga. This installation, its functioning should be simple and at low cost because the expected products are hydrocarbons, products with low added value.

The second objective to be realized was the acquiring of methods allowing to ensure the maintaining of the culture (evaluation of the growth of the algae, their hydrocarbon content, determination of the main nutritional elements of the medium, measur-

ing of the main atmospheric parameters on the culture level).

## 2. DESCRIPTION OF THE WORK CARRIED OUT UNDER THE CONTRACT

### 2.1. GENERALITIES

Mass culture of hydrocarbon producing algae *Botryococcus braunii* was realized in a culture device with 500 litres capacity, especially designed for the culture of these algae. The aim of experiment is to examine the possibility of mass culture of these algae in the open air, and to have them produce an important quantity of hydrocarbons. The aim of the culture being the obtaining of hydrocarbons, products of low added value, the technology developed for the algae culture and for its collecting is simple and inexpensive.

### 2.2. DESCRIPTION OF THE CULTURE DEVICE AND THE MEASURING METHODS

The algae suspension is brought into a stainless steel tank (dimensions : 1 x 1 x 0.75 m). The bottom of this tank has, at its lowest point, a valve allowing for easy emptying of the tank.

At night, the timer stops the agitation. The culture is aired 24 h on 24 (air flow : 66 litres/min).

A tube with holes of increasing diameter, running along the shells of the tank, at 20 cm distance, ensured the agitation and the aeration of the culture thanks to the compressed air circulating inside it. The culture is aerated 24 h on 24 by means of air not enriched with CO<sub>2</sub>.

This installation type allows the maintaining of a colonial behaviour of the alga.

The harvest of the algae is made by centrifugation.

The algae are dried by lyophilisation to get accurate yields.

The stock of *Botryococcus braunii* used, comes from the Cambridge culture collection (nr. LB 807/1). One culture experiment was carried out with a *Botryococcus braunii* strain coming from the University of Göttingen.

The modified composition of the Chu medium (complete medium) is as follows (g/litre) :

KNO<sub>3</sub> : 0.2            K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> : 0.02

MgSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O : 0.1

CaCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O : 0.08

Fe citrate : 0.02

Citric. ac. : 0.1

The pH is adjusted to 7 with a KOH-solution.

The growth of the algae is evaluated by counting by the Thoma-cell. The extraction of hydrocarbons which are exterior to the cells is operated with hexane; interior hydrocarbons are extracted with chloroform-methanol (1 : 2). The extracts are purified by chromatography on alumina column. The quantity analysis of the hydrocarbons is realized by weighing and by gas liquid chromatography (GLC). The quality analysis of the hydrocarbons is realized by GLC and IR spectrophotometry.

The total protein quantity was determined by the Lowry method (3).

The sulfate proportioning was realized following the reflectometer method (4).

The phosphate proportioning was realized following by the method described by Strickland and Parsons (5).

The nitrate proportioning was realized following the sodium salicylate method (4).

The highest heat capacity at constant volume of dry *Botryococcus* of which the hydrocarbons have been extracted (pure semi-sterile laboratory cultures) were determined following the Belgian norm NBN MO2-010.

### 2.3. RESULTS

#### 2.3.1. First mass experiment

The first open air culture test was carried out by inoculating, in the summer, a tank by means of semi-sterile *Botryococcus braunii* cultures prepared in the laboratory. At the beginning of the experiment, the number of *Botryococcus braunii* cells was 8.10<sup>4</sup>.ml<sup>-1</sup>. During this experiment, the medium conditions were voluntarily kept unchanged in order to observe the culture's natural evolution. This experiment has shown that :

a) *Botryococcus* can grow in the open air; the strongest growth was observed during the first month following inoculation (6) (evolution from 8.10<sup>4</sup> cells.ml<sup>-1</sup> to 22.10<sup>4</sup> cells.ml<sup>-1</sup> in one month).

b) Only 2 species of algae compete *Botryococcus* in its medium : *Scenedesmus* and *Chlorella*. In wintertime no apparition of different species is observed in the medium. The temperatures registered at the culture level varied from -15 °C to + 25 °C.

c) After 6 weeks of culture, a fall in the number of algae is registered during 2 months. This fall can be explained by the fall of the average temperature as well as by the exhaustion of the main nutrition elements of the medium. Indeed, after 7 days of culture, the phosphatic concentration of the medium diminishes from 22 mg/litre to 1 mg/litre, and after 2 months the nitrates concentration of the medium falls from 150 mg/litre to 20 mg/litre (6).

Following their progressive decrease, the number of algae practically stabilises for 3 months.

After the thaw of the culture, the 3 species (Botryococcus, Scenedesmus, Chlorella) are found in identical proportions as before the frost. No greater resistance to low temperature and lack of nutrition elements has been observed in Botryococcus or its contaminants.

d) For the collecting of the algae (harvesting), the airing is brought to an end for 24 hours. The precipitation of most of the algae is then observed. A hollow cylinder (height : 10 cm) has been adapted to the draining valve of the culture device, thus allowing for the elimination of the elements floating on the surface. When the cylinder has been removed the algae still on the bottom of the tank flow out via the valve and are stocked in 10 litres carboys. After 24 h of decanting, elements come to float on the surface, which are eliminated through pumping. The algae which precipitated, were then lyophilized. The dry weight of the harvest contained  $6.10^4$  cells of Botryococcus/ml;  $65.10^4$  cells of Scenedesmus/ml and  $35.10^4$  cells of Chlorella/ml, is 0.18 g/litre when the weight of the insoluble atmospheric fallout elements having reached the culture has been taken into account, i.e. 198 mg/m<sup>2</sup>.day or 5.94 g/m<sup>2</sup>.month. Rainfall varied from 10 to 120 litres of water/m<sup>2</sup>.month.

e) The hydrocarbon content of the culture appeared at every moment of the culture (sampling and analysis every fortnight) to be very low (1.5 % of the dry weight of the collected algae).

2.3.2. Laboratory culture experiments with a view to solving the main problems encountered during the algae culture at pilot level

#### Attempt of eliminating contaminants

Laboratory experiments were conducted to try to eliminate the contaminants or to prevent their development, by the introduction into the Botryococcus culture of a green filamentous algae : Hydrodictyon reticulatum. It has, indeed, been observed that in a mass open air culture of these algae, the culture is contaminated by algae which differ strongly morphologically from Botryococcus (and are thus easily separable by a simple physical means), and no proliferation of Scenedesmus or Chlorella is observed.

Experiments showed that :

. in the case of cultures already contaminated by Scenedesmus and Chlorella at the moment of introducing Hydrodictyon reticulatum in the medium, the presence of this alga does not restrain the proliferation of Scenedesmus and Chlorella;

. in the case of uncontaminated Botryococcus cultures at the moment of introducing Hydrodictyon reticulatum in the medium, the presence of Hydrodictyon reticulatum prevents the apparition of Scenedesmus and Chlorella in the culture, whereas in all the check-up cultures (identical cultures without Hydrodictyon reticulatum), Scenedesmus and Chlorella appear and proliferate.

#### Attempt to increase the hydrocarbon output of the culture

Laboratory experiments have been conducted in order to test the influence of parameters (7), (8), (9) which are supposed to increase the algae's synthesis of lipids, precursors of hydrocarbon on the production of these by Botryococcus.

The following parameters were tested : lack of phosphates and/or sulphates in the medium.

The results show that, compared to the check-up (complete media), the hydrocarbon content is higher in the impoverished cultures. The hydrocarbon output decreases as follows : cultures without PO<sub>4</sub> and without SO<sub>4</sub>, cultures without PO<sub>4</sub>, cultures without SO<sub>4</sub> and check-up culture.

On the other hand, in order to check if a different Botryococcus stock from the one which was cultivated up to now (LB 807/1 Cambridge) could not produce more hydrocarbons, a stock from the University of Göttingen was cultivated in Cambridge stock without the bacteria which colonize it, except for one species). This stock appeared to be very poor as regards hydrocarbons (hydrocarbon output of more or less 1 % of the dry algae weight), even when cultivated in a medium with poor PO<sub>4</sub> and/or SO<sub>4</sub>.

#### Second mass experiment

The preventive introduction of filamentous algae, Hydrodictyon reticulatum into the Botryococcus braunii culture medium was applied at pilot level.

Concerning the preventive effect of the Hydrodictyon introduction with regard to the proliferation of Scenedesmus and Chlorella, the experiment has shown (with regard to the reference culture without Hydrodictyon) that the introduction of Hydrodictyon :

- 1) slows down the Botryococcus braunii growth (Hydrodictyon takes nourishing elements away, darkening of the culture medium);
- 2) delays the appearance of Scenedesmus and Chlorella, but does not prevent the appearance and the proliferation, in opposition to what happens in laboratory cultures. In the reference tank, the Scenedesmus and Chlorella appear after about 3 weeks culture, while in the other tank they appear after 4-5 weeks culture;
- 3) after about 1 week culture causes the appearance of zooids in the medium (proceeding from Hydrodictyon) as big as Chlorella.

After 2 weeks culture, part of the algae are sampled in the "reference" tank (without Hydrodictyon) and in the "test" tank (with Hydrodictyon) (10 litres in both cases) to compare the hydrocarbon yields.

In the case of the "test" tank, the zooids are found in the filtrate with Botryococcus braunii, since they are not held back by the filter during the collecting.

In this case the evaluation of hydrocarbon yields produced by *Botryococcus braunii*, realized by extraction and the ratio of their weight over the dry weight of the collected algae is tainted with an error by default because of the presence of the zooids.

The hydrocarbon yields for both cultures are roughly identical (7.3 % for the "reference" tank, and 7.1 % for the "test" tank). These yields indicate that the hydrocarbon production by *Botryococcus braunii* is comparatively more important in the case of the "test" culture than in the case of the "reference" tank. This result can be explained by the fact that the Hydrodiction deprives *Botryococcus braunii* from food material (nitrates, phosphates, etc ...).

Indeed, it was shown that the absence of  $PO_4$  or  $SO_4$  in the culture medium causes an increase of the hydrocarbon yield of *Botryococcus braunii*.

The effect of  $P$  and  $SO_4$  starvation was studied at the level of open air culture on the growth of *Botryococcus braunii* and of the contamination as well as on the hydrocarbon production of *Botryococcus braunii*.

In the previously described open air culture installation, two tanks were seeded with a pure *Botryococcus braunii* culture; the "pilot tank" containing the complete culture medium (Chu medium), and the "test tank" containing the same culture medium without  $SO_4$  and  $PO_4$ .

The results are the following :

- . As compared to the pilot tank, the growth of *Botryococcus braunii* is slightly lower than in the test tank.

- . *Scenedesmus* and *Chlorella* appear simultaneously in both tanks.

- . The hydrocarbon content is largely identical in both tanks, i.e. 6.5 % (dry weight) for the pilot tank and 7.8 % for the test tank. The hydrocarbon output increase in the cultures without  $SO_4$  and  $PO_4$  is lower in the case of the open air culture than in that of the laboratory cultures. This may be explained by the  $PO_4$  and  $SO_4$  input of the rain. Indeed, the analysis of rain

samples at the culture level indicates a  $PO_4$  content of 0.09 mg.l<sup>-1</sup> up to 0.33 mg.l<sup>-1</sup> following the harvesting period. The non-starved Chu medium contains 13 mg of  $PO_4$  l<sup>-1</sup>.

The  $SO_4$  content of the rain is 1 to 14 mg.l<sup>-1</sup> following the harvesting period. The  $SO_4$  content of the non-starved  $SO_4$  medium is 20 mg.l<sup>-1</sup>

The rainfall varies from 0 to 60 litres/m<sup>2</sup> and per week, whereas the initial culture volume is 200 litres. The quantity of nutritional elements introduced by the rain is not negligible, and the experiment is not quite comparable to the one carried out in laboratory culture since in the case of the open air culture there is no real starvation.

#### Valorisation of the algae after hydrocarbon extraction

The highest heat capacity at constant volume of dry *Botryococcus* of which the hydrocarbons have been extracted (pure semi-sterile laboratory cultures) were determined.

The result was 3.850 kcal/kg (16.17 .10<sup>6</sup> J/kg). As a comparison : dry wood has, in the same conditions, an average maximum heat capacity of 4.700 kcal/kg.

The total protein content of *Botryococcus braunii* after hydrocarbon extraction is evaluated at about 28 % average with regard to the dry algae weight.

#### Qualitative analysis of the hydrocarbons

The absence of absorption peaks characteristic of groups which are foreign to the C-C or C-H bonds, at the registration of the IR-Spectrum (external and internal) proves that pure hydrocarbonated extracts are obtained. The presence of absorption peaks characteristic of the vinyl group (= CH<sub>2</sub>) indicates the existence of olefines in our extracts (fig. 1).

The GLC of the extracted hydrocarbons (external and internal) shows that it is a complex mixture of hydrocarbons (fig. 2). The most important among them have a number

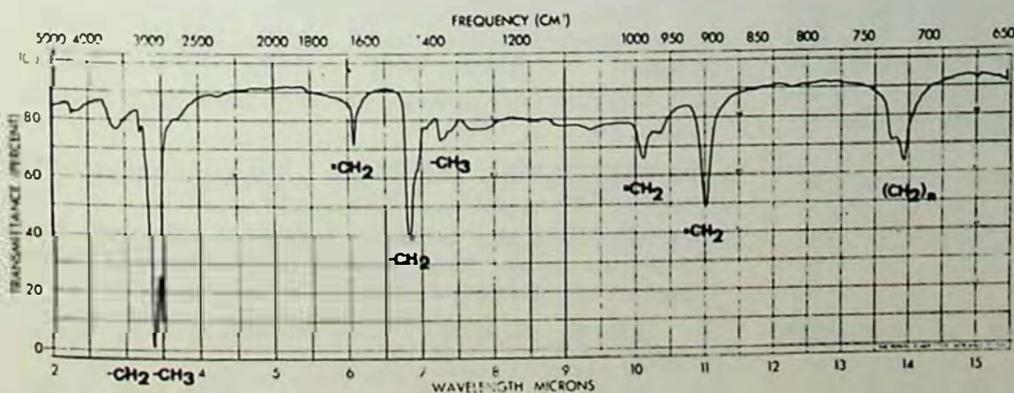


Fig. 1 : IR-spectrum of hydrocarbons produced by *Botryococcus braunii*

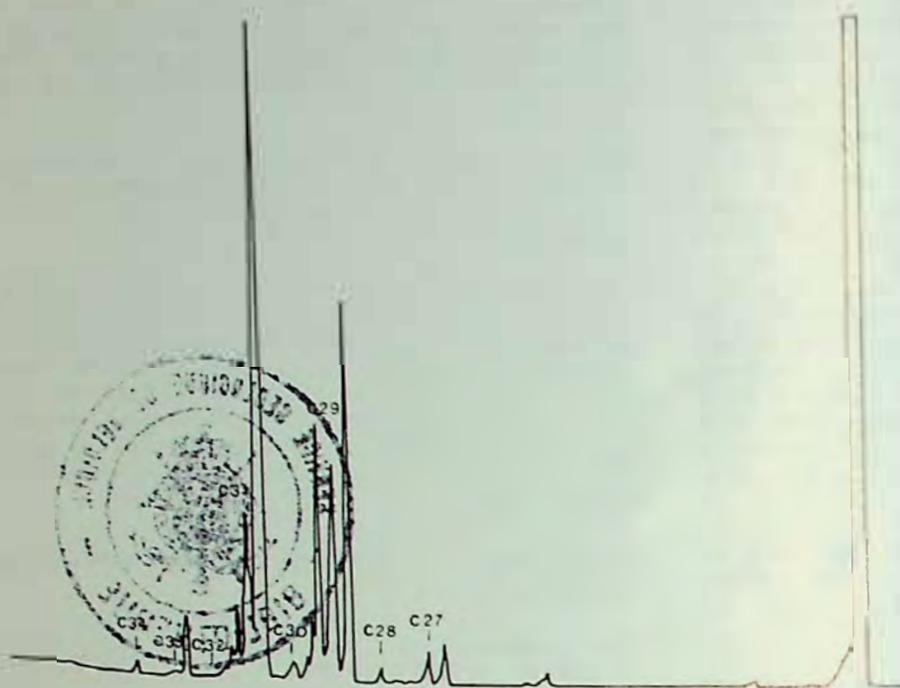


Fig. 2 : G-L chromatogram of the hydrocarbons produced by *Botryococcus braunii*

of carbon atoms equal to 27-29-31. The internal hydrocarbons sometimes have, besides the hydrocarbons which are common to the external hydrocarbons, shorter hydrocarbons (C<sub>15</sub> - C<sub>17</sub>). No correlation was observed between one or other culture condition and the presence of one or other hydrocarbon.

#### 2.4. ANALYSIS OF THE RESULTS AND COMMENTS

The existence of a causal relation between the *Scenedesmus* contamination on the one hand and the low hydrocarbon output of *Botryococcus* on the other, is highly probable. It is well known, indeed, that *Scenedesmus* secretes antibiotics in the medium (10) and that a *Botryococcus* stock, which has practically no bacteria, does not produce hydrocarbons (case of the Göttingen stock) (11).

The means of eliminating contaminants from the *Botryococcus* culture and the elements which increase the hydrocarbon output of this algae have been considered independently at pilot level.

The difference between the results obtained in laboratory on one hand and in the open air on the other concerning the increase of the hydrocarbon yields by PO<sub>4</sub> and SO<sub>4</sub> starvation, can be explained by the fact that there is no real starvation in the open air (contribution of the rain).

### 3. CONCLUSION

The mass culture experiments of the alga *Botryococcus braunii* show :

- 1) that it is possible to make this alga grow in open air in the Belgian climate conditions, from April to October;
- 2) the difficulty to obtain a pure monoculture associated to high hydrocarbon outputs (> 10 % of the dry weight of the algae).

The solutions applied to the problems mentioned under 2.3.2. above were successful in the case of laboratory cultures (closed cultures), but did not work in the case of the open air culture because the culture is in an open system.

If it seems, then, that the described open culture system is of a simple design and economic functioning, it has nevertheless not allowed to produce an important biomass associated to high hydrocarbon outputs.

On the basis of the results we obtained, it would be interesting to cultivate the alga in mass in 2 culture systems, i.e. a system allowing the production of an important biomass (complete medium), and a culture system allowing part of the biomass produced in the first system to produce important quantities of hydrocarbons (starved medium).

#### REFERENCES

- (1) HILLEN, WAKE. "Solar oil" - Liquid Hydrocarbon Fuels from Solar Energy via Algae. AIE Nat. Conf., Newcastle, Feb. 1979.
- (2) MAXWELL, DOUGLAS, EGLINTON, Mc CORMICK. *Phytochem.*, vol 7, 1968, p 2157.
- (3) LOWRY, ROSEBROUGH, FARR, RANDALL. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p 265.
- (4) RODIER. *Analyse de l'eau*. Ed. Dunod, 57ème éd., p 176.
- (5) STRICKLAND, PARSONS. *Bull. Fish. Res. Board. Can.*, 167, 1968, p 49.
- (6) DESTORDEUR, ROSSI, SIRONVAL. Energy from biomass. *Solar Energy R & D in the European Community, Serie E/Vol 2*, 1981, p 153.
- (7) HEALY, HENOZEL. *J. Phycol.*, 11, 1975, p 303.
- (8) SPOEHR, MILNER. *Plant Physiol.*, 24, 1949, p 120.
- (9) OTSUKA. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 7, 1961, p 72.
- (10) JØRGENSEN. *Physiol. Plant*, 15, 1962.
- (11) MURRAY, THOMSON. *Phytochem.*, 16, 1977, p 465.

# Mise au point d'une nouvelle méthode de dosage de la poussière respirable et de la silice libre aux postes de travail de la sidérurgie \*

Roland Deswaef et Danielle Jacquemart \*\*



## RESUME

L'objet de la recherche consistait à mettre au point, d'une part, une technique de prélèvement des poussières respirables alvéolaires et, d'autre part, une méthode d'analyse des différentes formes cristallines de la silice libre.

La première partie de l'étude a nécessité la réalisation d'un nouvel échantillonneur de poussière respirable répondant aux impératifs suivants :

- prélever la fraction respirable alvéolaire des poussières en suspension suivant une courbe de rétention reconnue au niveau international;
- permettre d'établir des courbes d'étalonnage propres à chaque type d'atelier par des méthodes indirectes, telles la réflectométrie dans le visible et l'absorptiométrie  $\beta$ ;
- récolter les poussières de manière à satisfaire aux conditions opératoires des analyseurs utilisés.

Afin de rencontrer les critères et recommandations auxquels les hygiénistes industriels se réfèrent pour définir les particules à prélever en vue d'évaluer les conséquences éventuelles des poussières en suspension sur la santé, nous avons incorporé dans le nouveau système des microcyclones pouvant être utilisés à la fois en statique (poste fixe) et en dynamique (sur l'homme).

Comme la détermination pondérale des particules par pesée n'est possible que pour des quantités représentant un pourcentage significatif du poids du filtre vierge, c'est-à-dire dans le cas des techniques de récolte à grand débit ou à longue durée de prélèvement et comme, de plus, les méthodes utilisées en hygiène industrielle sont de plus en plus orientées vers l'utilisation de pompes à faible débit et des temps de prélèvement relativement courts (max. 8 h), l'évaluation des petites quantités de matière échantillonnée a nécessité la mise au point de méthodes

## SAMENVATTING

Het onderwerp van het onderzoek bestond in het ontwikkelen, enerzijds, van een bemonsteringstechniek van alveolair inadembaar stof en, anderzijds, een analysemethode der verschillende kristalvormen van vrije kiezel.

Het eerste deel van de studie vereiste de verwezenlijking van een nieuw bemonsteringsapparaat van inadembaar stof dat aan volgende bepalingen voldeed :

- de alveolaire inadembare fractie stofdeeltjes in suspensie bemonsteren volgens een op internationaal niveau erkende retentiecurve;
- de opstelling mogelijk maken van ijkingscurven eigen aan ieder werkplaatstype door indirecte methodes, zoals de zichtbare reflectometrie en de  $\beta$ -absorptiometrie;
- de stofdeeltjes zo opvangen, dat voldaan wordt aan de toepassingsvoorwaarden van de gebruikte analyseerders.

Om tegemoet te komen aan de criteria en aanbevelingen waarop de industriële hygiënespecialisten zich baseren om de te bemonsteren deeltjes te bepalen met het oog op de evaluatie der eventuele gevolgen van de stofdeeltjes in suspensie op de gezondheid, hebben wij in het nieuwe systeem microcyclonen geïncorporeerd die zowel statisch (vaste post) als dynamisch (op de mens) gebruikt kunnen worden.

Vermits de gewogen bepaling der deeltjes door weging slechts mogelijk is voor hoeveelheden die een betekenisvol percentage vertegenwoordigen van het gewicht van de ongebruikte filter, d.w.z. in het geval van opvangtechnieken met groot debiet of lange bemonsteringstijd, en vermits bovendien de in de industriële hygiëne gebruikte methodes meer en meer gericht zijn naar het gebruik van pompen met laag debiet en betrekkelijk korte bemonsteringstijden (max. 8 h), vergt de evaluatie van de kleine hoeveelheden bemonsterde materie de ontwikkeling van

\* Recherche subsidiée par la Commission des Communautés Européennes (Affaires sociales)

\*\* Respectivement Chargé de Recherches principal à l'INLEX et Technicienne chimiste au Cebedau

indirectes d'estimation (réflectométrie et densitométrie).

De notre expérience, il ressort que, lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage de poussière de composition chimique constante, on choisira la réflectométrie car cette méthode est de loin la plus simple et fait appel à un appareillage peu coûteux et répandu dans les laboratoires industriels. Dans le cas des poussières de composition chimique variable, on utilisera l'absorption  $\beta$  car la réponse est quasi indépendante de la composition des particules. Cette dernière nécessite, par contre, un appareillage coûteux et moins répandu.

Comme les quantités de poussières recueillies sont très souvent de l'ordre de 0.1 à 2 mg par  $\text{cm}^2$ , nous avons été astreints, en diffraction RX, à développer une méthode directe, c'est-à-dire sur échantillon tel quel.

La fine couche de poussière captée sur la membrane filtrante nous a conduit à développer la technique des poudres par réflexion : technique s'appliquant à une gamme de concentrations s'étalant de 100 à 2.000  $\mu\text{g}$  par  $\text{cm}^2$ , gamme satisfaisant à la fois aux conditions d'analyse (non saturation au phénomène de réflectance, transparence aux rayonnements  $\beta$  et aux RX  $\text{CoK}\alpha$  et  $\text{CuK}\alpha$ , ...) et de prélèvement (débits faibles et temps d'échantillonnage courts, 8 h max.).

#### ZUSAMMENFASSUNG

Der Gegenstand der Untersuchung war die Richtigstellung, einerseits, eines Entnahmeverfahrens der zellenartigen einatembaren Staubpartikel und, andererseits, einer Untersuchungsmethode der verschiedenen kristallinen Formen von Siliciumdioxid.

Der erste Teil der Arbeit hat die Herstellung eines neuen Probenehmers von atembaren Staub erfordert, der folgenden Bedingungen nachkommt :

- a) er entnimmt den atembaren kristallinen Anteil von Schwebstaub, entlang einer international anerkannten Staubrückhaltungskurve;
- b) er ermöglicht die Festlegung von Eichkurven für jede Betriebswerkstätte, dank indirekter Methoden, wie etwa das Spiegelreflexmessverfahren im Sichtbaren, oder das Absorptionsmessverfahren  $\beta$ ;
- c) er sammelt die Staubpartikel ein, so dass er allen verfahrenstechnischen Bedingungen der verwendeten Analysatoren gerecht wird.

Damit die Kriterien und die Empfehlungen befolgt werden, die den Industriehygienikern als Massstab dienen, bei der Bestimmung der zu entnehmenden Partikel für die Messung der eventuellen gesundheitsschädlichen Folgen von Schwebstaub, haben wir dem neuen System Mikrozyklone eingefügt, die sowohl statisch (fest angebracht), wie auch dynamisch (beim Menschen) angewendet werden können.

Da die Gewichtsbestimmung durch Wiegen nur für Mengen möglich ist, die einen wesentlichen Prozentsatz des reinen Filtergewichts darstellen, d.h. im Falle von Einsammelverfahren mit grossen Durchsatz oder von langer Dauer, und, da zudem die modernen Verfahrensmethoden immer mehr dazu tendieren, Pumpen mit kleinem Durchsatz zu benutzen, sowie die Entnahmedauer relativ kurz zu halten (max. 8 St.), war es notwen-

144

onrecht treckse schattingsmethodes (réflectométrie en densitométrie).

Uit onze proeven blijkt dat, bij de opstelling van een tikingscurve van stofdeeltjes met constante scheikundige samenstelling, voor de reflectometrie zal gekozen worden want deze methode is veruit de eenvoudigste en doet beroep op een voordelige en in de industriële laboratoria verspreide uitrusting. In het geval van stof met veranderlijke scheikundige samenstelling zal de  $\beta$  absorptie gebruikt worden want de respons is vrijwel onafhankelijk van de samenstelling der deeltjes. Deze laatste vergt, daarentegen, een dure en minder verspreide uitrusting.

Daar de hoeveelheden opgevangen stof vaak ter grootte van 0.1 tot 2 mg per  $\text{cm}^2$  zijn, werden we ertoe gebracht in X-stralendiffractie een rechtstreekse methode te ontwikkelen d.w.z. op het monster zoals het is.

De fine laag stof, opgevangen op het filtermembran heeft ons geleid tot de ontwikkeling van de techniek der poeders door reflectie gamma die toegepast wordt op concentraties van 100 tot 2.000  $\mu\text{g}$  per  $\text{cm}^2$ ; deze gamma voldoet zowel aan de voorwaarden voor de analyse (niet-verzadiging, weerkaatsingsverschijnsel, transparantie voor de  $\beta$ -stralingen en aan de  $\text{CoK}\alpha$  en  $\text{CuK}\alpha$ -X-stralen) als voor de lage (debiet) opvang en bemonsteringsijd (8 h max.).

#### SUMMARY

The aim of the research was the development, on the one hand, of a sampling technique of alveolar respirable dust, and, on the other hand, of an analysis method of the different crystalline forms of free silica.

The first part of the study required the construction of a new respirable dust sampler meeting the following requirements :

- a) sampling of the alveolar respirable dust fraction in suspension following an internationally acknowledged retention curve;
- b) allowing the establishing of sampling curves proper to each type of working place by indirect methods, such as reflectometry in the visible and  $\beta$  absorption measuring;
- c) collecting the dust particles in order to meet the operating conditions of the used analysers.

In order to comply with the criteria and recommendations to which the industrial hygiene specialists refer for defining the particle to sample with a view to evaluating the possible consequences of the suspended dust on health, incorporated into the new system microcyclones useable both statically (fixed position) and dynamically (on a person).

As the ponderal determination of the particles by weighing is only possible for quantities representing a significant percentage of the weight of the unused filter, i.e. in the case of collecting techniques with important flow or used over a long period of time, and as, moreover, the methods used in industrial hygiene are ever more oriented towards the use of pumps with low flow and relatively short sampling

dig, neuartige, indirekte Messverfahren (Spiegelreflex- und Dichtemessverfahren) zu entwickeln, für das Erfassen von kleinen Probenahmen.

Aus unserem Experiment geht hervor, dass, bei der Bestimmung der Eichkurve von Staub mit konstanter chemischer Verbindung, das Spiegelreflexmessverfahren die wohl passendste Methode ist, da sie mit Abstand am leichtesten anzuwenden ist, und ausserdem die Apparatur kostengünstig und in den industriellen Versuchstationen bereits häufig anzutreffen ist. Bei Staub mit schwankender chemischer Verbindung, wird die  $\beta$ -Absorption benutzt, da die chemische Verbindung der Partikel die Anzeige kaum beeinflusst. Jedoch benötigt die letztgenannte Methode bedeutend kostspieligeres und weniger verbreitetes Arbeitsmaterial.

Weil die Mengen von eingesammelten Staub sehr häufig zwischen 0,1 und 2 mg per  $\text{cm}^2$  liegen, sahen wir uns veranlasst, durch Röntgenstrahlenbeugung, eine indirekte Methode, d.h. auf die Probe als solche, zu entwickeln.

Die feine Staubschicht, die von der Filtermembrane abgefangen wurde, hat uns veranlasst, das Staubreflexionsverfahren zu entwickeln. Dieses Verfahren wendet sich bei einer Dichteskala von 100 bis zu 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  an. Diese Skala wird sowohl den Analysebedingungen (nicht Sättigung bei Reflexionsphänomen, Transparenz bei Strahlen und bei Röntgenstrahlen  $\text{CoK}\alpha$  und  $\text{CuK}\alpha$ , ...) wie auch den Bedingungen der geringen Entnahme und der Probenahmedauer (8 St. max.) gerecht.

## 1. INTRODUCTION

Pour qu'une méthode de mesure de la concentration massique des poussières respirables dans l'air aux postes de travail ait toutes les chances d'être appliquée d'une manière identique par différents organismes-enquêteurs, il faut que le nombre de manipulations soit réduit au minimum. La technique de prélèvement doit donc s'orienter vers un dispositif à présélecteur de particules capable d'isoler la fraction respirable suivant une courbe de rétention connue et de préférence compatible avec des débits de prélèvement faibles.

De plus, les échantillons, souvent de faible masse, doivent pouvoir s'adapter aux méthodes d'analyse les plus diverses et de préférence non destructives.

Le but de la recherche est de mettre au point une méthode de dosage rapide et spécifique de la poussière respirable alvéolaire et de la silice libre aux postes de travail de la sidérurgie. Elle devra permettre

1) à l'industrie sidérurgique d'échantillonner elle-même les particules respirables suivant une méthode simple et éprouvée;

2) de mieux définir la charge polluante due aux particules solides en suspension aux postes de travail, tant qualitativement que quantitativement.

Pour atteindre ces deux objectifs, nous avons dû :

times (max. 8 hours), the evaluation of small quantities of sampled matter required the development of indirect estimation methods (reflectometry and densitometry).

It appears from our tests, that for the establishing of a sampling curve for dust with a constant chemical composition, reflectometry will be selected, this method being by far the simpler one and calling for an inexpensive apparatus which is widely prevalent in the industrial laboratories. In the case of dust with variable chemical composition,  $\beta$ -absorption will be used as the response is practically independent from the composition of the particles. This requires, on the other hand, an expensive and less widespread equipment.

The quantities of collected dust being very often of about 0,1 to 2 mg per  $\text{cm}^2$ , we were led in X-ray diffraction to develop a direct method, i.e. on the sample as it is.

The fine layer of dust collected on the filter membrane induced us to the development of the technique of the powders by reflection : this technique is applicable to a concentration range from 100 to 200  $\mu\text{g}$  per  $\text{cm}^2$ ; this range meets both the analysis conditions (non saturation at the reflectance phenomenon, transparence to the  $\beta$  rays and to the  $\text{CoK}\alpha$  and  $\text{CuK}\alpha$  X-rays, ...) and the sampling (low flow and short sampling time, max. 8 hours) requirements.

a) Concevoir et réaliser un nouveau type d'échantillonneur permettant, d'une part, de prélever la fraction respirable des poussières en suspension suivant une courbe de rétention internationalement reconnue et, d'autre part, d'établir des courbes d'étalonnage gravimétriques spécifiques à chaque type de poussière.

b) Mettre au point

une méthode de dosage non destructive de la silice libre (quartz  $\alpha$ , cristobalite et tridymite) dans les poussières respirables par diffraction RX;

une méthode d'analyse pondérale des particules par mesures indirectes (réflectométrie dans le rayonnement visible et absorptiométrie  $\beta$ ).

## 2. POUSSIÈRES RESPIRABLES - CRITERES ET DEFINITIONS

Poussières en suspension, poussières inhalables, poussières totales, poussières fines, poussières alvéolaires, etc ..., toutes ces dénominations pour définir les particules affectant la santé en empêchant le fonctionnement normal des poumons ont entraîné, par manque de rigueur dans les définitions, des confusions tant dans le domaine de l'environnement que celui de l'hygiène industrielle.

Il est certes donc pas inutile, avant

d'entamer l'étude des techniques de prélèvement et de l'analyse de ces particules, de rappeler certains critères et définitions.

En 1952, la British Medical Research Council définit comme poussières respirables la fraction des particules en suspension dans l'air capable d'atteindre les alvéoles pulmonaires. Le BMRC choisit comme pré-sélecteur l'élutriateur horizontal Hexhlet, dont les caractéristiques de coupure granulométrique sont bien définies (fig. 1).

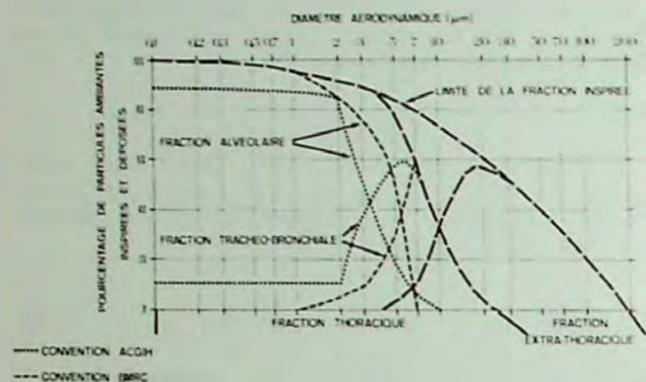


Fig. 1 : Pourcentage de poussière inspirée dans le système respiratoire en fonction du diamètre aérodynamique

En 1959, lors de la Conférence Internationale sur la pneumoconiose à Johannesburg, les experts adoptent le critère de la BMRC en spécifiant que la fraction respirable est définie en termes de vitesse de chute des particules par l'équation

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{V}{V_c}$$

C et  $C_0$  représentent respectivement les concentrations des particules de vitesse de chute V dans l'air inspiré et l'air ambiant.

$\frac{V_c}{2}$  est la vitesse de chute constante dans l'air atmosphérique d'une particule sphérique de diamètre 5 µm et de densité unitaire.

En janvier 1961, le AEC (Atomic Energy Commission) définit la poussière respirable comme étant la fraction des particules inhalées atteignant les zones non ciliées du système respiratoire (convention de Los Alamos).

Contrairement à la convention de Johannesburg, celle de Los Alamos se base sur les résultats d'études de "déposabilité" des poussières dans le système respiratoire humain et non sur les caractéristiques d'un dispositif de prélèvement. Le critère de Los Alamos est essentiellement spécifié par le ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) dans la définition des TLV (Threshold Limit Values) relative aux poussières minérales insolubles, et ceci depuis 1968. Cette courbe de rétention granulométrique est approchée en pratique par l'utilisation de pré-sélecteurs type cyclone, tel celui de Dorr-Oliver.

Il a été démontré que la concentration massique des poussières, prélevées à l'aide d'un pré-sélecteur satisfaisant aux critères

de Los Alamos, est légèrement inférieure à celle obtenue par un élutriateur horizontal, dont la courbe de rétention est celle définie par la BMRC.

$$C_{IA} = 0,8 C_{BMRC} \pm 0,1 C_{BMRC}$$

Bien que ces deux types de pré-sélecteur donnent des résultats approximativement équivalents, il convient néanmoins de spécifier, lors des enquêtes de pollution, la courbe de rendement granulométrique du dispositif de prélèvement utilisé.

De plus, à cause du risque de réentraînement des particules déjà collectées dans le pré-sélecteur, il est recommandé de le nettoyer quotidiennement, surtout lors de l'utilisation d'un élutriateur horizontal. Quel que soit le dispositif utilisé, on exige en outre une régulation du débit volumique variable afin d'assurer un rendement constant des coupures granulométriques. En mars 1979, le comité technique 146 de l'ISO (International Standards Organization) adopte la résolution 66 suivante :

"L'ISO TC 146" approuve la formation d'un groupe spécial dont les fonctions seront de recueillir les différentes définitions concernant les "poussières respirables" qui sont disponibles dans les organismes nationaux et internationaux intéressés, de proposer au comité TC 146 une définition utilisable en pratique et de recommander la méthode à suivre pour normaliser le sujet".

Le rapport du groupe de travail, transmis au comité TC-146-ISO après la réunion de Grainsville en Floride (mars 1980), a été publié sous le titre "Recommandations on size definitions for particle sampling", en mai 1981, dans le American Industrial Hygiene Association Journal.

Ce document résume les critères et recommandations auxquels les hygiénistes industriels se réfèrent pour définir les particules qui doivent être prélevées en vue d'évaluer les conséquences éventuelles des poussières en suspension sur la santé.

Le taux de formation des dépôts des particules ambiantes dans l'appareil respiratoire est indiqué par la formule

$$D_R = Q_R \int_0^{\infty} M(\phi) \cdot \xi(\phi) \cdot \psi(\phi) \cdot d\phi \quad (1)$$

qui prend en compte la possibilité d'inspiration des particules ambiantes par le nez et la bouche, la probabilité que ces particules forment un dépôt, ainsi que le taux d'inspirations d'air (définitions des symboles utilisés, cf. tableau I).

Si F est la fraction massique de dépôt et  $M_{tot}$  la concentration totale, on a

$$D_R = Q_R \cdot F \cdot M_{tot} \quad (2)$$

Des équations analogues s'appliquent à chaque région X de l'appareil respiratoire,  $\psi(\phi)$ , dans l'équation (1), est alors remplacé par  $\psi_X(\phi)$  et F, dans l'équation (2), est remplacé par  $F_X$ .

Pour les mesures, les particules sont recueillies par un instrument de référence doté de la même efficacité  $\xi(\phi) \cdot \psi(\phi)$  que l'appareil respiratoire, c'est-à-dire qu'il recueille la même fraction F que l'appareil

respiratoire, mais avec un débit volumique  $Q_S$  propre à l'échantillonneur.

$$D_S = Q_S \cdot F \cdot M_{tot} \quad (3)$$

$$\text{d'où } D_R = Q_R \cdot \frac{D_S}{Q_S} \quad (4)$$

Le terme  $\frac{D_S}{Q_S}$  est égal à la concentration massique des particules en suspension qui forment le dépôt dans l'appareil respiratoire. En supposant que  $Q_R$  est constant pour toute la population qui nous intéresse, le taux massique de formation de dépôt

est donc proportionnel à la concentration massique mesurée par un instrument qui recueille la même fraction  $F$  que l'appareil respiratoire, et ceci est la justification de la méthode qui exprime les normes en termes de concentrations. En pratique,  $Q_R$  varie beaucoup et la concentration donne donc toujours une prévision imparfaite des risques encourus par une personne. Toutefois, la méthode normale consiste à rapporter directement à la concentration les effets biologiques moyens sur un groupe de la population, ce qui en fait donne une moyenne pour  $Q_R$ .

Un raisonnement analogue peut être poursuivi

Tableau I. Symboles et définitions relatifs aux poussières respirables

Symboles.	Termes et définitions
$d$	Diamètre aérodynamique d'une particule (cm); diamètre d'une sphère de densité $1 \text{ g.cm}^{-3}$ dont la vitesse de chute à l'équilibre est la même que celle de la particule.
$M(\varnothing)$	Concentration massique des particules ambiantes aéroportées par intervalle équivalent au diamètre ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).
$M_{tot}$	Concentration massique totale des particules ambiantes aéroportées : $M_{tot} = \int_0^{\infty} M(\varnothing) \cdot d\varnothing \quad (\text{g.cm}^{-3})$
$Q_R$	Débit volumique des voies respiratoires ( $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ ).
$Q_S$	Débit volumique de l'échantillonneur ( $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ ).
$\xi(\varnothing)$	"Inspirabilité d'une particule" : rapport entre la masse de particules d'un diamètre aérodynamique inspirée par le nez et la bouche et la masse de particules d'un même diamètre aérodynamique présente dans le même volume d'air ambiant avant son inspiration.
$I$	Fraction massique inspirable de particules ambiantes $I = \frac{\int_0^{\infty} M(\varnothing) \cdot \xi(\varnothing) \cdot d\varnothing}{M_{tot}}$
$\psi(\varnothing)$	Probabilité de formation de dépôts, "déposabilité" : probabilité qu'une particule inspirée se dépose dans l'appareil respiratoire.
$\psi_X(\varnothing)$	Probabilité de formation de dépôts régionaux : probabilité qu'une particule inspirée se dépose dans une région X de l'appareil respiratoire.
$\psi_E$	Probabilité de formation de dépôts extrathoraciques : probabilité qu'une particule inspirée se dépose dans la tête, le pharynx et le larynx.
$\psi_B$	Probabilité de formation de dépôts trachéo-bronchiaux : probabilité qu'une particule inspirée se dépose entre le larynx et les voies non ciliées.
$\psi_A$	Probabilité de formation de dépôts alvéolaires : probabilité qu'une particule inspirée se dépose dans les voies non ciliées.
$\psi_T$	Probabilité de formation de dépôts thoraciques $\psi_T = \psi_B + \psi_A$
$D_R$	Taux de formation de dépôts dans l'appareil respiratoire ( $\text{g.sec}^{-1}$ )
$D_S$	Taux de formation massique de dépôts dans l'instrument d'échantillonnage ( $\text{g. sec}^{-1}$ )
$E(\varnothing)$	Efficacité de captation de l'échantillonneur :
$K$	Rapport entre $E(\varnothing)$ et $\xi(\varnothing) \cdot \psi_X(\varnothing)$
$F$	Fraction massique des particules ambiantes aéroportées qui se déposent dans l'appareil respiratoire; $F = \frac{\int_0^{\infty} M(\varnothing) \cdot \xi(\varnothing) \cdot \psi(\varnothing) \cdot d\varnothing}{M_{tot}}$

pour toute région de l'appareil respiratoire en utilisant  $F_x$ , la fraction de concentration massique aéroportée qui se dépose dans cette région, au lieu de F.

En pratique, il n'est pas indispensable qu'un instrument ait la même efficacité de recueil  $\xi(\phi) \cdot \psi_x(\phi)$  que la région visée de l'appareil respiratoire, dans la mesure où l'efficacité de l'instrument maintient un rapport constant entre K et  $\xi(\phi) \cdot \psi_x(\phi)$  à toutes les valeurs de  $\phi$ .

L'équation (4) devient alors

$$D_R = \frac{D_S}{Q_S} \cdot \frac{Q_R}{K}$$

Donc, si K est connu ou si l'effet biologique est rapporté sur le plan expérimental à la concentration mesurée par cet instrument, on peut accepter d'effectuer les mesures à l'aide d'un instrument dont le facteur K est constant.

Pour la mesure des particules aéroportées, l'inspirabilité  $\xi$  sera représentée sous la forme d'une courbe qui précisera donc la fraction inspirable (fig. 1).

La fraction inspirable est divisée par une courbe qui traverse les points, qui représentent le pourcentage de cette fraction qui ne traverse pas le larynx (fraction extra-thoracique). Le complément de celle-ci forme la fraction thoracique qui, elle-même, est sous-divisée en fractions trachéo-bronchiale et alvéolaire.

Si la population que l'on désire protéger se compose d'adultes sains, on peut se référer à deux courbes de rétention pour le cas des poussières alvéolaires.

Elles sont définies comme suit en fractions de la fraction respirable.

$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	0	2	2,5	3,5	5	6	7,1	10
$\xi_A$ pourcentage d'inspirable								
ACGIH	90	90	75	50	25			0
BMRC	100	92	87,5	75,5	50	27,8	0	

Le choix de l'une de ces deux courbes est admis, car l'expérience étendue acquise en exploitation a démontré que les résultats qu'elles donnaient étaient similaires.

### 3. CONCEPTION ET REALISATION D'UN NOUVEL ECHANTILLONNEUR DE POUSSIERE RESPIRABLE

La conception de l'appareil doit avant tout tenir compte des impératifs suivants :

- 1) Prélever la fraction respirable alvéolaire des poussières en suspension suivant une courbe de rétention reconnue au niveau international.
- 2) Permettre d'établir des courbes d'étalonnage pondérales propres à chaque type d'atelier par des méthodes indirectes, telles la réflectométrie dans le visible et l'absorptiométrie  $\beta$ .

3) Récouter les poussières de manière à satisfaire aux conditions opératoires des analyseurs (diffractométrie RX, fluorescence).

Le présélecteur utilisé est le microcyclone Dorr-Oliver, séparateur permettant de récolter, pour un débit volumique de 1,75 litre/min, la fraction respirable alvéolaire satisfaisant à la convention ACGIH.

Vu l'importance du paramètre débit sur le rendement de captation du cyclone en fonction du diamètre aérodynamique des particules, nous avons construit en nos ateliers six modules de transmission pneumatiques équipés, entre autres, d'un régulateur de débit (fig. 2), de manière à assurer une coupure granulométrique reproductible durant tout le temps du prélèvement.

Ce cyclone peut en outre être utilisé à la fois en statique (poste fixe) et en dynamique (sur l'ouvrier).

L'échantillonneur se compose de six modules pneumatiques dont cinq identiques, six cyclones et douze porte-filtres (fig. 3 et fig. 4).

Chaque module est raccordé à une vanne magnétique à trois voies, à deux porte-filtres qui eux-mêmes sont reliés à un même cyclone.

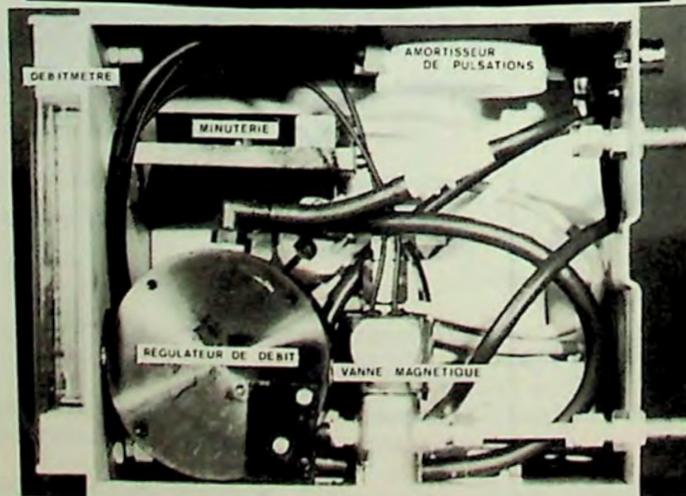


Fig. 2 : Module de transmission pneumatique du nouvel échantillonneur

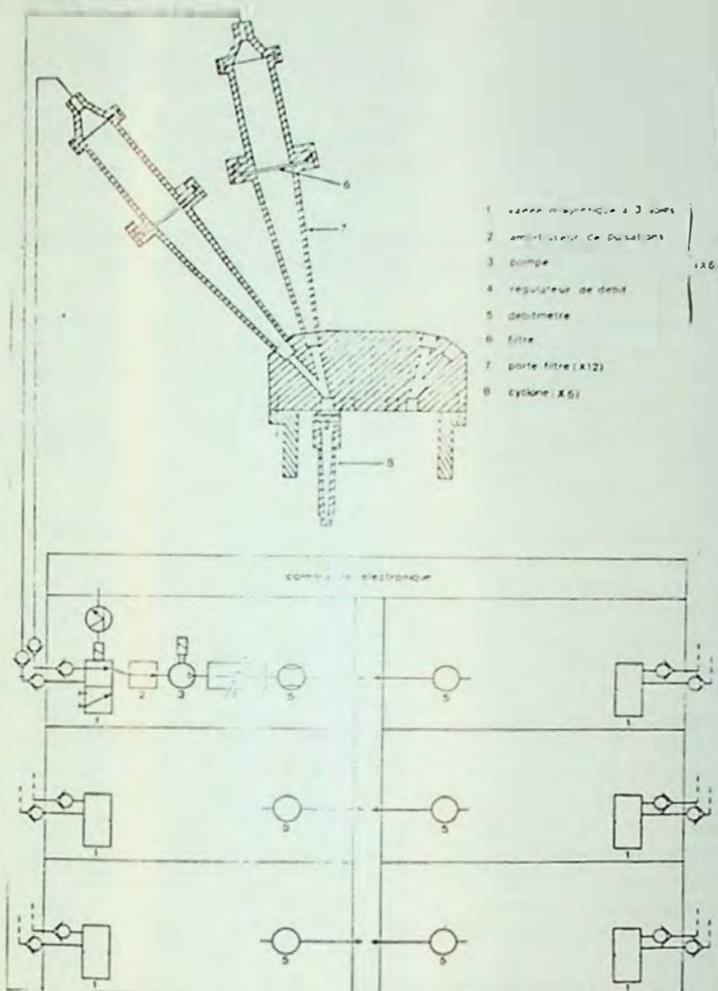


Fig. 3 : Nouvel échantillonneur de poussières respirables - Montage en usine

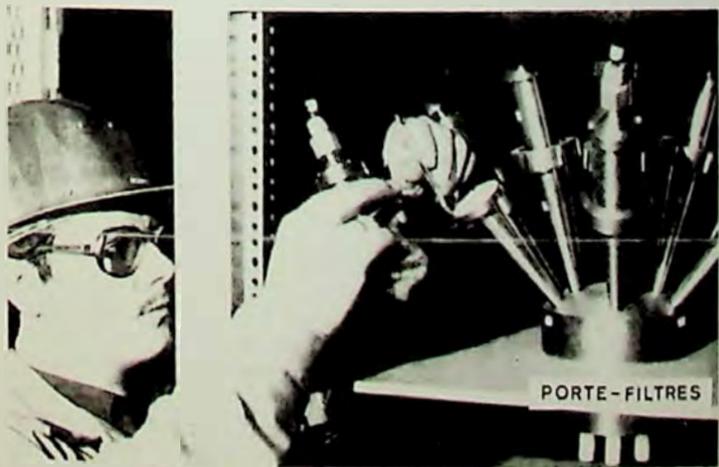
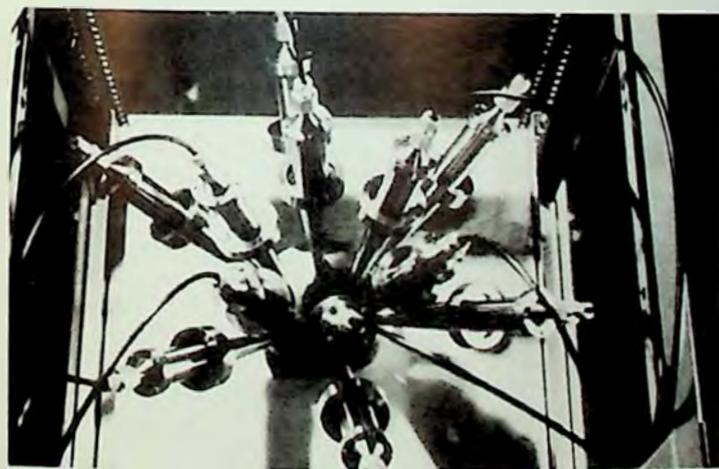


Fig. 4 : Sonde de prélèvement du nouvel échantillonneur

Le sixième module permet de choisir la période du cycle de prélèvement (en l'occurrence six minutes). Les cinq autres répartissent dans ce cycle, grâce à la vanne magnétique à trois voies, les poussières aspirées vers les deux porte-filtres, et ce suivant une proportion en temps que l'on peut choisir pour chaque module.

En pratique, cette répartition est très disproportionnée (de 97 à 3 % jusque 80 à 20 %) de façon à avoir, pour chaque module, un filtre fortement chargé et un autre très faiblement. Il est évident qu'une campagne de mesures se compose d'un nombre très important de cycles successifs, afin que les poids recueillis sur les deux filtres d'un même module soient proportionnels au temps de pompage sur ceux-ci.

Les cyclones ainsi que leur ouverture sont disposés aux sommets d'un hexagone régulier relativement petit, de manière qu'aucun de ceux-ci n'ait une situation privilégiée. Les ouvertures des cyclones se trouvent dans un même plan horizontal à 1,6 m du sol (hauteur moyenne de l'entrée du système respiratoire humain) et ce, sans obstacle majeur dans leur proche environnement.

Après un nombre suffisant de cycles, les filtres fortement chargés sont pesés avec précision à l'aide d'une micro-balance électronique, les faiblement chargés sont soumis aux mesures réflectométriques et absorptiométriques  $\beta$ .

Comme, d'autre part, la concentration superficielle des poussières sur les filtres est proportionnelle au volume d'air filtré, c'est-à-dire au temps d'échantillonnage, on peut donc la déterminer par simple calcul.

Notre appareil permet donc d'établir in situ des courbes d'étalonnage pondérales propres à chaque type de poussières.

La surface de filtration des porte-filtres est fixée à 24 mm, diamètre exigé par le porte-échantillon adaptable aux différents analyseurs physico-chimiques utilisés dans cette recherche.

La divergence des cônes des porte-filtres a été calculée de manière à ce que les poussières se répartissent d'une manière homogène sur toute la surface du filtre, condition exigée par les différentes méthodes analytiques mises au point. Ceci a nécessité la fabrication en nos ateliers de fraises et alésoirs spéciaux non existants dans l'outillage standard.

De par sa construction modulaire, l'appareil peut facilement être transformé (fig. 5), de manière à pouvoir établir ces courbes en laboratoire.

Pour ce faire, nous utilisons un générateur de poussières capable de produire des ambiances empoussiérées sur des périodes relativement longues. Celui-ci consiste en un récipient, dont la base est un filtre supportant la matière à disperser, attaché à une plaque mobile pouvant vibrer à des fréquences variant de 0 à 40 Hz. Le principe du système réside à créer un lit fluidisé en combinant l'effet ascendant de l'air à travers les poussières et l'effet de vibration du porte-filtre.

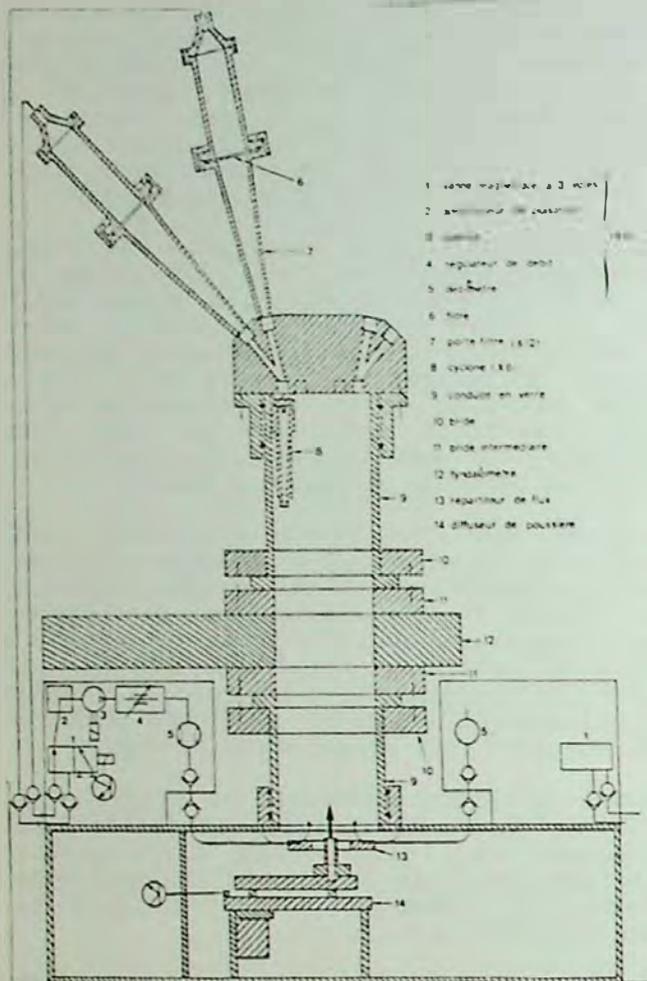


Fig. 5 : Nouvel échantillonneur de poussières respirables - Montage en laboratoire

La stabilité de la concentration des poussières est contrôlée d'une manière instantanée par incorporation dans le système d'un Tyndallomètre à affichage digital.

#### 4. ANALYSE PONDERALE INDIRECTE DES POUSSIÈRES RESPIRABLES

La détermination pondérale des particules par pesée n'est possible que pour des quantités représentant un pourcentage significatif du poids du filtre vierge, c'est-à-dire pour des techniques de récolte à grand débit ou à longue durée de prélèvement.

Comme les méthodes utilisées en hygiène industrielle sont de plus en plus orientées vers l'utilisation de pompes à faible débit, l'évaluation des petites masses de matière, échantillonnée durant des temps de prélèvement relativement courts (max. 8 h), a nécessité la mise au point de méthodes indirectes d'estimation, telles la réflectométrie et la densitométrie.

Etant donné que la composition des poussières varie fortement d'un poste de travail à l'autre, on doit s'attendre à obtenir des courbes d'étalonnage, reliant la concentration superficielle à la mesure physique choisie (réflectance et absorbance optiques ou atténuation d'un rayonnement  $\beta$ ), différentes.

Ainsi, si nous sommes assurés qu'à l'aide du nouvel échantillonneur on peut récolter des quantités de poussières respirables alvéolaires sur membrane filtrante à des concentrations faibles et connues, il nous reste à rechercher dans quelles gammes ces différentes méthodes sont applicables.

#### 4.1. ANALYSE PONDERALE DES POUSSIÈRES RESPIRABLES PAR REFLECTOMETRIE OPTIQUE

La méthode consiste à évaluer la concentration en poussières en comparant la quantité de lumière réfléchiée respectivement par le filtre chargé et le filtre vierge. Deux appareils ont été utilisés pour la mesure de la réflectance : le photovolt Model 610 et le colorimètre Diano Match-Scan.

Le photovolt Model 610 est un réflectomètre simple, robuste et peu coûteux, qui a l'avantage d'être recommandé au niveau européen pour la détermination des indices de noircissement des fumées. Le spectrophotomètre Diano Match-Scan est un colorimètre muni d'un monochromateur de haute résolution (bande passante 10 nm) raccordé à un miniordinateur qui contrôle et optimise le photomultiplicateur pour un maximum de réponse et de linéarité. L'utilisation de ce dernier appareil nous a permis non seulement d'affiner nos coupes d'étalonnage obtenues à l'aide du réflectomètre Photovolt, mais surtout d'établir, pour une poussière donnée, le spectre colorimétrique et ce, pour différentes concentrations superficielles. Tout d'abord, nous devons distinguer deux types de mesures obtenues par cet appareil : d'une part, celles effectuées sur filtres préparés en laboratoire et, d'autre part, sur les filtres recueillis in situ.

Les filtres préparés en laboratoire l'ont été par voie aqueuse sur deux poussières sidérurgiques de composition chimique connue et de spectre granulométrique bien défini, en l'occurrence les Euro-Standard 876-1 et 877-1 (tableau II).

La technique de préparation de ces filtres consiste en une pesée d'une quantité faible de poussière à l'aide d'une microbalance, de sa mise en suspension dans de l'eau distillée par agitation aux ultra-sons, puis filtration immédiate sous vide sur un filtre taré dont le diamètre d'aspiration correspond aux exigences techniques des analyses futures (diffraction et fluorescence des RX). Les filtres recueillis in situ l'ont été grâce au nouvel échantillonneur.

Le premier problème à résoudre consistait en la recherche de la gamme optimale de concentration. Pour ce faire, nous avons préparé en laboratoire (donc voie aqueuse) des filtres chargés en poussières (Euro-Standard 876-1 et 877-1) de concentrations superficielles croissantes, en vue de déterminer la limite de saturation correspondant à l'appareil utilisé (colorimètre Diano Match-Scan). Au vu de la figure 6 et du tableau III, on remarque que, pour les deux poussières étudiées, les limites de saturation sont différentes et que de plus les valeurs trouvées pour une même concentration dépendent du type de poussière. La borne inférieure de la courbe est, quant à elle, déterminée par les limites de préparation de l'étalon. On remarque

Tableau II.

Euro-échantillon-type 876-1 Poussière de four électrique

	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	P	Mn	S	Zn	Pb
	24,85	1,72	3,43	0,34	0,048	1,31	0,128	2,84	0,87	23,29	7,82

	Na	K	Cd	Cr	Ni	Cu	Sn	As	F	Cl	C <sub>T</sub>
	1,98	1,63	0,13	0,17	0,034	0,42	0,094	0,023	0,24	3,63	0,26

Euro-échantillon-type 877-1 Poussière de convertisseur

		Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	S	Na
	62,07	1,08	3,23	0,28	0,044	0,032	1,37	0,18	0,18	0,23

	K	F	V	Cr	Ni	C	Zn	Pb	Cu	As
	0,058	0,78	0,029	0,017	0,010	0,83	1,16	1,00	0,025	0,014

Tableau III. Mesures de réflectance à l'aide du spectrophotomètre Diano Match-Scan

Poussière 876-1																
Concentration µg/cm <sup>2</sup>	λ (nm)															
	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700
1371	6,96	7,01	7,21	7,46	7,64	7,86	8,35	8,98	9,64	10,23	10,79	11,31	11,78	12,13	12,52	12,85
826	6,81	6,89	7,11	7,37	7,55	7,79	8,26	8,89	9,52	10,05	10,67	11,16	11,64	12,05	12,45	12,81
732	6,65	6,79	7,00	7,32	7,46	7,73	8,22	8,87	9,47	10,07	10,70	11,23	11,80	12,23	12,75	13,22
441	6,71	6,83	7,11	7,49	7,74	8,10	8,74	9,62	10,52	11,42	12,37	13,29	14,22	15,01	15,84	16,65
103	22,86	23,11	23,70	24,48	25,05	25,78	26,97	28,48	30,06	31,41	32,77	33,96	35,06	35,94	36,86	37,61
36	36,82	37,14	37,75	38,55	39,15	39,90	40,97	42,24	43,43	44,43	45,33	46,09	46,77	47,23	48,81	49,27

Poussière 877-1																
Concentration µg/cm <sup>2</sup>	λ (nm)															
	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700
1377	4,60	4,66	4,79	4,95	5,07	5,24	5,45	5,71	5,97	6,21	6,45	6,62	6,74	6,83	6,90	6,93
796	5,08	5,17	5,32	5,47	5,63	5,81	6,02	6,28	6,54	6,79	7,00	7,18	7,32	7,40	7,47	7,52
691	5,44	5,53	5,69	5,87	6,02	6,22	6,46	6,72	7,01	7,25	7,49	7,67	7,82	7,90	8,00	8,05
356	5,57	5,74	5,95	6,15	6,34	6,58	6,86	7,18	7,54	7,81	8,09	8,32	8,53	8,66	8,80	8,91
69	20,50	21,26	22,25	23,23	24,03	24,91	25,81	26,75	27,74	28,42	29,12	29,65	30,19	30,56	30,97	31,33
31	32,31	33,35	34,56	35,68	36,62	37,55	38,51	39,42	40,45	41,04	41,67	42,13	42,61	42,88	43,33	43,62

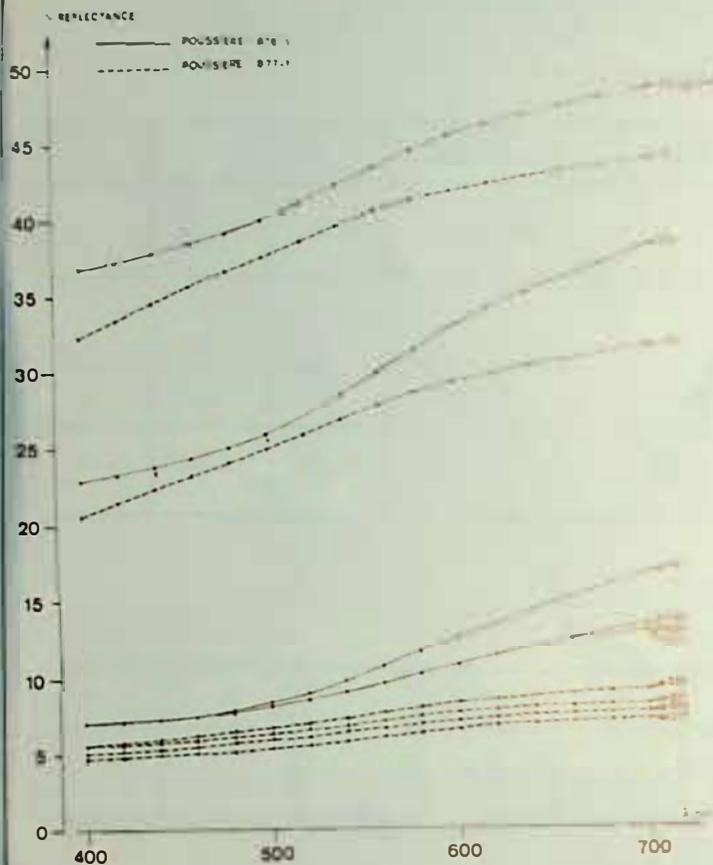


Fig. 6 : Spectres colorimétriques des poussières 876-1 et 877-1 par spectrophotométrie (Diano Match-Scan)

également l'influence de la longueur d'onde sur la mesure. Pour mieux tirer profit de ce facteur, nous avons ensuite, pour la gamme optimale précédemment définie, étudié l'influence de cette longueur d'onde. La figure 7 nous montre que, d'une part, la sensibilité augmente avec la longueur d'onde et que, d'autre part, le  $\lambda$  optimal au point de vue précision diffère suivant le type de poussière utilisé. Pour l'Euro-Standard 876-1, la précision et la sensibilité vont dans le même sens, ce qui n'est pas le cas pour l'Euro-Standard 877-1 où nous avons dû trouver un compromis entre les deux. De plus, la forme de la relation mathématique, reliant la concentration et la mesure de réflectance et donnant le meilleur ajustement de ces couples, est différente suivant l'Euro-Standard considéré. Ceci étant établi, nous avons utilisé un appareil plus simple et plus répandu dans l'industrie, à savoir le photovolt Model 610. Les résultats obtenus avec cet appareil sont tout aussi valables que ceux avec le colorimètre Diano Match-Scan, ce qui nous a permis par la suite, c'est-à-dire pour les filtres recueillis in situ, de n'utiliser que celui-ci.

Nous avons installé, dans un premier temps, l'échantillonneur le long de la bande d'une usine d'agglomération de minerais. Comme la concentration en poussières y régnant était inférieure à  $\pm 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et que nous voulions avant tout tester la fiabilité de l'échantillonneur dans des conditions nettement plus sévères (effets des vibrations du sol sur les unités pneumatiques et sur l'unité de commande électronique), nous l'avons déplacé et raccordé près de l'installation de criblage de l'aggloméré où les vibrations du sol sont importantes. Ceci nous a permis d'établir un nombre

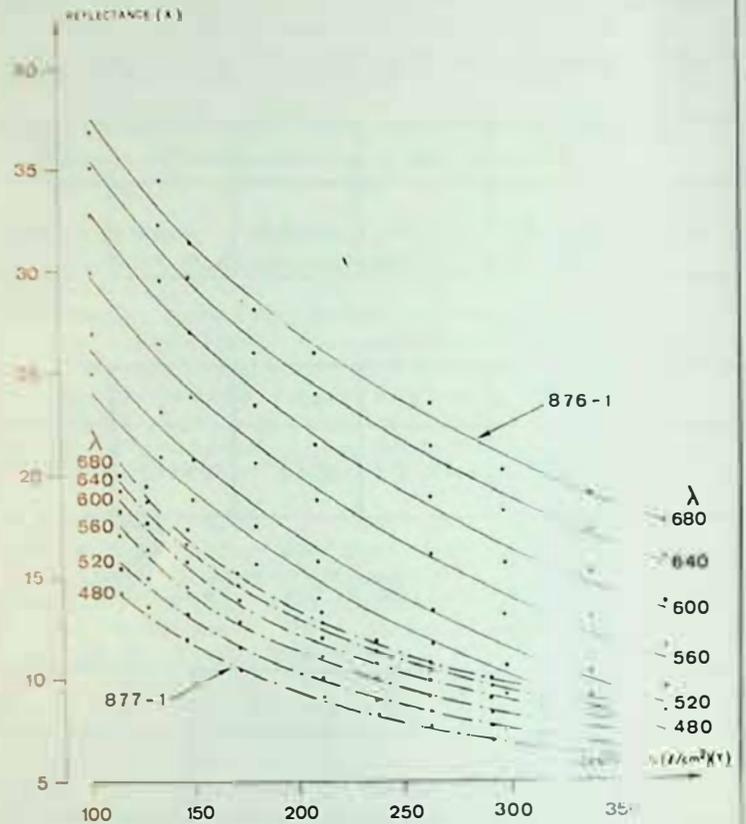


Fig. 7 : Courbes d'étalonnage des poussières 876-1 et 877-1 à différentes longueurs d'onde dans le visible (spectrophotomètre Diano Match-Scan)

suffisant de courbes d'étalonnage en un temps nettement plus court, pour des conditions de production et surtout pour des compositions de charge en minerais bien définies.

La technique est très sensible et permet de doser des concentrations superficielles de l'ordre de 25 à 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Lors de l'établissement des courbes d'étalonnage, la composition de la charge sur la bande d'agglomération était connue et constante. Ceci s'est traduit par des pentes des courbes d'étalonnage reproductibles aux erreurs expérimentales près.

L'appareil a ensuite été installé dans le hall d'un haut fourneau à  $\pm 15 \text{ m}$  au-dessus du trou de coulée. L'empoussièremement de cet emplacement est tel qu'il a permis de récolter suffisamment d'échantillons en des périodes relativement courtes, afin de s'assurer, comme dans le cas de l'usine d'agglomération de minerais, si les conditions de production ont un effet sur la méthode de dosage des poussières par réflectométrie. Contrairement au cas de l'agglomération de minerais, où la composition chimique des particules en suspension est constante, du moins durant le temps d'enquête, les poussières de haut fourneau présentent une composition hétérogène due essentiellement à des émissions de poussières différentes lors des manipulations industrielles inhérentes au procédé (débouchage et rebouchage du trou de coulée, extinction du laitier, ...). La superposition de poussières différentes sur le filtre due au cycle de production nous conduit inévitablement à récolter des échantillons dont l'albedo n'est plus seulement fonction de la concentration superficielle, mais surtout de l'ordre suivant lequel les

différentes poussières se sont déposées, ce qui rend la méthode réflectométrique inadéquate.

Nous nous sommes alors orientés vers une technique moins tributaire du pouvoir réflecteur de la matière, en l'occurrence la densitométrie optique.

#### 4.2. ANALYSE PONDERALE DES POUSSIÈRES RESPIRABLES PAR DENSITOMETRIE OPTIQUE

Le principe de la méthode consiste à mesurer le rapport des intensités de lumière transmise à travers le filtre vierge et celui chargé de poussière. Les mesures de transmittance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Zeiss à 750 nm. Nous avons, à cet effet, modifié le porte-cuvette du spectrophotomètre, afin de pouvoir utiliser le même porte-filtre que celui existant dans les autres techniques d'analyse au point, en l'occurrence la diffraction.

Comme pour la réflectométrie, le premier problème consistant en la recherche de la gamme optimale de concentration, problème qui a été étudié en utilisant les Euro-Standard 876-1 et 877-1 préparés par voie aqueuse. Au vu du tableau IV, on remarque que la limite de saturation de l'appareil diffère suivant le type de poussière comme lors de la réflectométrie, mais que de plus la gamme de travail est ici plus étendue. Les valeurs trouvées dépendent néanmoins du type de poussière et il existe une relation mathématique simple reliant la concentration et la mesure de transmittance donnant un bon ajustement des couples considérés.

Pour chaque série de filtres recueillis au haut fourneau, il est possible, contrairement à la méthode réflectométrique, d'établir des courbes de calibrage par densitométrie optique et ce, dans une gamme de concentration plus étendue (de 10 à 1000  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). D'une campagne de mesures à l'autre, la courbe d'étalonnage varie non pas d'allure, c'est-à-dire par la fonction mathématique, mais par ses paramètres (pente et ordonnée à l'origine). Ceci signifie que l'hétérogénéité des poussières est telle qu'elle ne peut maintenir, d'une enquête à l'autre, un coefficient constant d'absorption massique moyen du mélange dans le rayonnement visible. C'est pourquoi, nous avons pensé utiliser un appareil moins dépendant de la composition chimique des poussières, à savoir le densitomètre à rayonnement  $\beta$ .

#### 4.3. ANALYSE PONDERALE DES POUSSIÈRES RESPIRABLES PAR ABSORPTION $\beta$

Nous avons utilisé pour nos mesures l'appareil Frieseke-Höpfner équipé d'une source de  $^{85}\text{Kr}$ , de 50 mCi et d'énergie maximum de 0,67 Mev.

Les concentrations superficielles de poussières inférieures à 2000  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  ont permis d'établir des courbes de calibrage linéaires.

Dans le tableau IV, on remarque que la gamme de concentration optimale est plus ou moins identique pour les deux poussières utilisées, à savoir l'Euro-Standard 876-1 et 877-1. Pour ces deux types de poussières,

Tableau IV

Poussière 877-1			
Concentration ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Transmittance Zeiss	Réflectance photovolt	Absorption $\beta$ Frieseke Höpfner
66	54,7	49	4,8 6,4
103	54,8	35	10,3 11,8
176	38,0	18	12,5 14,3
298	21,7	8	38,8 40,0
347	16,5	7	42,5 43,9
415	12,7		51,8 53,3
591	5,5		76,1 78,2
650	2,9		86,3 88,0
688	2,6		88,8 90,5
Poussière 876-1			
64	80,0	63,5	5,7 6,3
97	76,5	53,0	5,6 6,6
164	70,0	39,0	20,0 22,0
291	51,7	21,5	34,9 36,9
345	43,5	17,0	43,6 45,4
406	40,4	14,5	51,9 53,6
595	26,0	10,5	83,2 85,0
650	22,9		88,5 90,2
691	20,5		

il existe une même relation mathématique simple reliant la concentration et la mesure d'absorbance donnant un bon ajustement des couples considérés et dont les paramètres caractéristiques sont quasi identiques, ce qui montre que la mesure est pratiquement indépendante de la composition chimique des poussières. Ceci apparaît clairement dans le tableau V.

De notre expérience, il ressort que, lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage de poussière de composition chimique constante, on choisira la réflectométrie, car cette méthode est plus simple que l'absorption dans le visible et fait appel à un outillage peu coûteux et répandu dans les laboratoires industriels. Par contre, lorsqu'il s'agit d'étalonner des poussières résultant des sources différentes et ayant une composition chimique variable, on utilisera l'absorption  $\beta$ , car la réponse est quasi indépendante de la composition chimique des poussières. Cette technique nécessite un appareillage coûteux et des manipulations supplémentaires.

Tableau V

Euro-Standard 870-1		Euro-Standard 877-1	
Reflectance			
$Y_1 = 991 - 225 \ln R$		$Y_2 = 1675 \ln R$	
$R$	$Y_1$	$Y_2$	$T$
15	362	181	2,77
35	191	91	1,40
50	111	57	0,90
Transmittance visible			
$Y_1 = 20e7 - 45 \ln T$		$Y_2 = 880 - 104 \ln T$	
$T$	$Y_1$	$Y_2$	$R$
20	710	467	0,11
40	396	272	0,19
60	212	159	0,34
Absorption $a$			
$Y_1 = 17 \cdot 6,8 A$		$Y_2 = 10 \cdot 5,12 A$	
$A$	$Y_1$	$Y_2$	$T$
20	373	181	2,77
50	277	101	1,40
80	181	57	0,90

### 5. ANALYSE QUANTITATIVE DES DIFFERENTES FORMES CRISTALLINES DE LA SILICE LIBRE DANS LES POUSSIÈRES RESPIRABLES ALVEOLAIRES

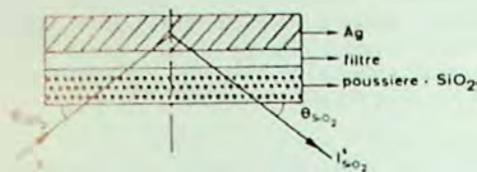
Ayant à notre disposition un échantillon de poussière respirable alvéolaire de concentration superficielle connue, il s'agit d'y doser les différentes formes cristallines de la silice libre. Comme les quantités de poussières recueillies sont très faibles, de l'ordre de 0,1 à 2 mg par cm<sup>2</sup>, nous sommes astreints à développer une méthode d'analyse directe, c'est-à-dire sur échantillon tel quel.

Deux méthodes physico-chimiques sont citées en analyse moléculaire minérale : l'absorptiométrie dans l'IR et la diffractométrie des rayons X.

Seule la dernière citée permet un dosage direct des principales formes cristallines de la silice libre (quartz  $\alpha$ , cristobalite et tridymite). De plus, la fine couche de poussière captée sur la membrane filtrante nous limite en diffractométrie à la technique des poudres par réflexion sur échantillon plan. Elle consiste essentiellement à mesurer l'intensité des RX diffractés par les différentes formes cristallines recherchées de l'échantillon et à les comparer à l'intensité des RX diffractés par un échantillon analogue, formé uniquement d'une quantité connue de poussière fine de quartz  $\alpha$ , de cristobalite ou de tridymite. La méthode mise au point est une variante de J. Leroux dont la fiabilité a été préalablement testée par le Professeur J. Toussaint de l'Université de Liège.

Nous avons ensuite étudié l'adaptabilité de cette technique au cas spécifique des poussières respirables alvéolaires d'origine sidérurgique.

### a) Partie théorique



L'échantillon de poussière "s" (matrice  $\text{SiO}_2$ ) est caractérisé par :

- 1) le nombre  $w_s$  de microgrammes de poussière par cm<sup>2</sup>,
- 2) le nombre  $w_x$  de microgrammes de  $\text{SiO}_2$  par cm<sup>2</sup> dans la poussière.

L'étalon "y" est composé uniquement de poussière siliceuse et caractérisé par la concentration superficielle  $w_y$ .

La théorie donne pour l'intensité des RX diffractés par la silice contenue dans l'échantillon plan de poussière :

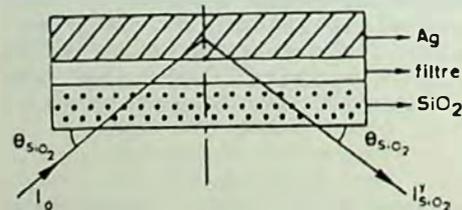
$$I_{\text{SiO}_2}^s = K \cdot I_0 \cdot w_x \cdot \left[ \frac{1 - e^{-2 \cdot \text{cam}_s \cdot \csc \theta_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-6} \cdot w_s}}{2 \cdot \text{cam}_s \cdot \csc \theta_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-6} \cdot w_s} \right] \quad (1)$$

Cette formule de base en diffractométrie des poudres par réflexion sur échantillon plan est mieux connue dans la littérature spécialisée sous la dénomination : formule de Klug et Alexander.

Les symboles algébriques utilisés tout au long de ce chapitre sont répertoriés dans le tableau VI.

Dans le cas où l'échantillon est formé uniquement de poussière de silice, l'expression (1) devient :

$$I_{\text{SiO}_2}^y = K \cdot I_0 \cdot w_y \cdot \left[ \frac{1 - e^{-2 \cdot \text{cam}_y \cdot \csc \theta_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-6} \cdot w_y}}{2 \cdot \text{cam}_y \cdot \csc \theta_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-6} \cdot w_y} \right] \quad (2)$$



En divisant (1) par (2), on obtient la relation fondamentale du dosage

$$\frac{I_{\text{SiO}_2}^s}{I_{\text{SiO}_2}^y} = \frac{w_x}{w_y} \cdot \frac{1 - T_s}{1 - T_y} \quad (3)$$

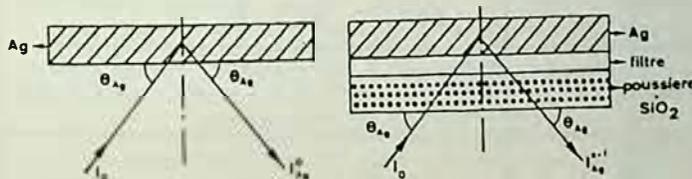
Tableau VI.

N	nombre de coups enregistrés au diffractomètre
p	position du pic
b	position du background
	pic net : $N_p - N_b$
T	temps de comptage
c.a.m.	coefficient d'absorption massique
c.a.l.	coefficient d'absorption linéaire
c	concentration
k	constante
$I_0$	intensité du rayonnement incident
$I_{Ag}^{s+f}$	intensité du rayonnement diffracté
$\theta$	angle de Bragg
$\omega_s$	concentration superficielle en poussière par unité de surface
$\omega_x$	concentration superficielle en silice libre (quartz + cristobalite - tridymite) dans l'échantillon
$\omega_y$	concentration superficielle en silice libre (quartz + cristobalite - tridymite) dans les étalons (100 % SiO <sub>2</sub> )
$I_{Ag}^f$	intensité diffractée par la feuille d'Ag
$I_{Ag}^{s+f}$	intensité diffractée par la feuille d'Ag recouverte de l'échantillon (filtre compris)
$I_{Ag}^f$	intensité diffractée par la feuille d'Ag recouverte de l'échantillon (filtre compris)
$I_{Ag}^f$	intensité diffractée par la silice libre (quartz + cristobalite - tridymite) de l'étalon (100 % SiO <sub>2</sub> )
$I_{Ag}^f$	intensité diffractée par la silice libre (quartz + cristobalite - tridymite) de l'échantillon
$T_f$	transmittance du filtre vierge
$T$	transmittance de l'échantillon
$\psi(T_s)$	facteur d'absorption de l'échantillon à l'angle de Bragg
	$\psi(T) = \frac{1-T}{-\ln T}$

Détermination du facteur  $\psi(T_s)$

Le facteur d'absorption  $\psi(T_s)$  de l'échantillon ne peut être déterminé qu'expérimentalement, car dans la majorité des cas la composition chimique des poussières étant inconnue il nous est impossible de pouvoir calculer le c.a.m. de l'échantillon.

Le facteur  $\psi(T_s)$  peut être déterminé pour chaque échantillon de la manière suivante :



Transformons le support tournant du diffractomètre de manière à ce que l'échantillon et la membrane en Ag servant de radiateur présentent une planéité suffisante pour appliquer valablement la méthode de J. Leroux, dénommée également la méthode émission-absorption. Ceci est atteint en créant sous le support une dépression constante et bien répartie pour toute la surface irradiée. Déterminons ensuite  $I_{Ag}^f$ , l'intensité diffractée par la feuille d'Ag seule à l'angle de Bragg  $\theta_{Ag}$  et  $I_{Ag}^{s+f}$ , l'intensité diffractée par la feuille d'Ag recouverte de l'échantillon "s" (poussière + filtre).

Quand la feuille d'Ag est irradiée par un rayonnement incident  $I_0$ , le rayonnement diffracté dans la direction échantillon-

détecteur est proportionnel à  $I_0$ , d'où  $I_{Ag}^f = K \cdot I_0$  (4).

Quand le filtre poreux en Ag est recouvert d'une membrane de nitrate de cellulose et de poussière, le rayonnement diffracté est réduit à  $I_{Ag}^{s+f}$ .

La réduction du rayonnement est due principalement aux phénomènes combinés de diffraction et d'absorption tout au long du chemin optique :

1) Le rayonnement incident  $I_0$  est réduit d'un facteur d'atténuation  $e^{-cam_s \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_s}$  après son premier passage dans la couche de poussière.

2) Avant d'atteindre la couche d'Ag, il est réduit une seconde fois par le filtre en nitrate de cellulose d'un facteur  $e^{-cam_f \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_f}$ .

3) Il subit dans la membrane en Ag un phénomène de diffraction sous l'angle de rasance  $\theta_{Ag}$  avec le même coefficient de proportionnalité K que pour le cas de la membrane en argent seule.

4) Emergeant de l'argent, le rayonnement subit de nouveau les mêmes absorptions que le rayonnement incident et donc réduit d'un facteur d'atténuation :

$$e^{-cam_f \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_f} \cdot e^{-cam_s \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_s}$$

Tenant compte des différents phénomènes d'absorption et de diffraction des rayons X dans les différentes couches de l'échantillon, l'équation globale donnant l'intensité  $I_{Ag}^{s+f}$  vaut donc :

$$I_{Ag}^{s+f} = [(I_0 \cdot e^{-cam_s \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_s}) \cdot e^{-cam_f \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_f}] \cdot K \cdot (e^{-cam_f \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_f} \cdot e^{-cam_s \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_s})$$

$$I_{Ag}^{s+f} = KI_0 \cdot e^{-2cam_s \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_s} \cdot e^{-2cam_f \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_f}$$

$$I_{Ag}^{s+f} = I_{Ag}^f \cdot e^{-2cam_s \cdot csc \theta_{Ag} \cdot 10^{-6} \cdot \omega_s} \cdot T_f$$

$$e^{-F(s, \theta_{Ag})} = \frac{I_{Ag}^{s+f}}{I_{Ag}^f \cdot T_f}$$

avec  $T_f$  = transmittance du filtre membrane à l'angle  $\theta_{Ag}$ .

$e^{-F(s, \theta_{Ag})}$  est le coefficient d'atténuation de la couche de poussière sous l'angle  $\theta_{Ag}$ ;

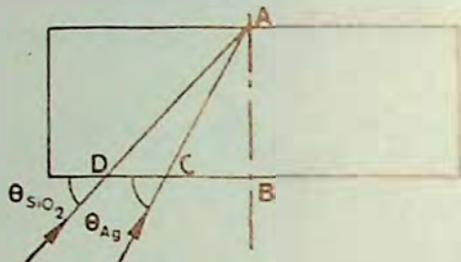
or, pour déterminer le facteur d'absorption ( $T_s$ ), il nous faut le facteur d'atténuation

$$e^{-F(s, \theta_{SiO_2})}$$

Dans le cas des mélanges homogènes de cristaux suffisamment petits et orientés au hasard, l'orientation des cristaux est parfaitement isotrope et le facteur d'absorption est indépendant de l'angle  $\theta$  en diffractométrie par réflexion.

Le passage de  $e^{-F(s, \theta_{Ag})}$  à  $e^{-F(s, \theta_{SiO_2})}$  se fait donc qu'en tenant compte des chemins optiques différents.

La correction est donc purement d'ordre géométrique.



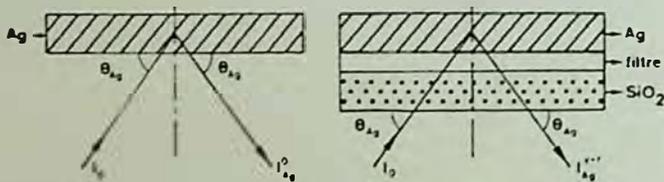
Le rapport des chemins optiques est égal au rapport inverse des sinus des angles de Bragg correspondants, d'où

$$F(s, \theta_{SiO_2}) = \left( \ln \frac{T_f \cdot I_{AG}^0}{I_{S+f}} \right) \cdot \frac{\sin \theta_{Ag}}{\sin \theta_{SiO_2}}$$

$$\varphi(T_s) = \frac{1 - e^{-F(s, \theta_{SiO_2})}}{F(s, \theta_{SiO_2})}$$

#### Détermination du facteur $\varphi(T_y)$

Dans le cas des étalons (100 % de  $SiO_2$ ),  $\varphi(T_y)$  peut s'obtenir expérimentalement, comme pour le cas de  $\varphi(T_s)$ , ou se calculer théoriquement si l'on connaît  $\omega_y$ .



La formule du coefficient d'atténuation d'étalon est donc similaire à celle de l'échantillon et est établie de la même manière :

$$\varphi(T_y) = \frac{1 - e^{-F(y, \theta_{SiO_2})}}{F(y, \theta_{SiO_2})}$$

Pour déterminer la concentration de la silice libre dans les échantillons plans de poussière respirable, six mesures sont donc nécessaires.

#### b) Partie expérimentale

Afin de pouvoir tester la fiabilité de la méthode analytique, il est indispensable d'avoir à sa disposition des étalons de poussières similaires aux échantillons récoltés in situ.

Ces standards, de composition chimique et de concentration superficielle connues, doivent en outre être confectionnés à par-

tir de poussière industrielle de spectre granulométrique le plus proche possible de celui de la poussière respirable alvéolaire.

En effet, les phénomènes secondaires (micro-absorption, pouvoir réflecteur, ...) qui influencent l'intensité des RX diffractés peuvent être très différents dans un produit de laboratoire et dans un produit industriel.

Ces étalons sont réalisés de la manière suivante :

- Des mélanges artificiels de poussière siliceuse (quartz  $\alpha$ , cristobalite, tridymite) et de poussière métallurgique (poussière de convertisseur ou de four électrique) de granulométries définies sont homogénéisés dans des rapports connus par agitation ultrasonique dans l'hexane.

- Dès l'arrêt des ultrasons, les suspensions sont transvasées le plus rapidement possible dans des cristallisoirs à fond plat préalablement chauffés, afin de réduire le temps d'évaporation du solvant. Cette manière de faire supprime l'effet de ségrégation des particules les plus fines dans la masse solide finale et optimise ce fait l'homogénéité du mélange. Cette homogénéité est vérifiée par analyse quantitative de l'élément le plus concentré de la matrice, en l'occurrence le fer.

- A l'aide d'une microbalance électrique et du système de filtration décrit au chapitre 4., nous parvenons à étaler sur des membranes en nitrate de cellulose des quantités de mélange ou de farine siliceuse pure dans une gamme de concentrations s'étalant de 100 à 2000  $\mu g$  par  $cm^2$ , gamme satisfaisant à la fois aux conditions d'analyse (non saturation au phénomène de réflectance, transparence aux rayonnements  $\beta$  et aux RX  $CoK_{\alpha}$  et  $CuK_{\alpha}$ , surface empoussiérée du filtre compatible avec les différents analyseurs utilisés ...) et de prélèvement (débit faible (1,7 litre/min) des modules pneumatiques, temps d'échantillonnage limité (max. 8 h)).

Cette technique permet de préparer les standards nécessaires à la vérification de la méthode et d'en déterminer la précision. Pour ce faire, nous avons fabriqué trois types de standards :

- 1) Filtres recouverts de quartz  $\alpha$ , de cristobalite et de tridymite à des concentrations superficielles différentes.
- 2) Filtres recouverts d'un mélange poussière-silice de concentration pondérale en silice connue et de concentrations superficielles en poussières croissantes.
- 3) Filtres recouverts de mélanges poussière-silice de concentrations pondérales en silice différentes et de concentration superficielle en poussière  $\pm$  constante.

#### Détermination du quartz $\alpha$

Dans une première série d'essais, on a préparé deux types d'échantillons plans :

- ceux formés uniquement par de la poussière de quartz de  $\omega_y$  variables et connus (tableau VII);

- ceux formés d'un mélange de poussière de quartz et de poussière métallurgique de  $\omega_s$  et  $\omega_x$  connus (tableaux VIII et IX).

Tableau VII. Ecart relatif entre intensités observées et intensités théoriques dans le cas du quartz  $\alpha$

Quartz en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Nombre de coups observés	$1 - e^{-b \cdot y}$	a	Nombre de coups théoriques	$N_{th} - N_{obs.}$	$\frac{N_{th} - N_{obs.}}{N_{th}}$
194	1327	0,0739	17957	1242	- 85	6,8 %
412	2479	0,1506	16461	2531	52	2,05
600	3400	0,2115	16076	3555	155	4,4
810	4639	0,2744	16906	4612	- 27	0,6
1042	5587	0,3381	16547	5682	95	1,7
1307	7312	0,4041	16610	7792	480	1,2
1431	419	0,4326	17150	7271	- 148	2,03
1949	171	0,5469	16769	9192	21	0,23

$$a_H = 16806$$

$$a = \frac{KI_0 \sin \theta_{\text{quartz}}}{2 \text{ c.a.m.}_{\text{quartz}} \cdot 10^{-6}}$$

$$b = \frac{2 \text{ c.a.m.}_{\text{quartz}}}{\sin \theta_{\text{quartz}} \cdot 10^{-6}}$$

Tableau VIII. Application de la formule de correction d'absorbance sur des mélanges de poussières de convertisseur et du quartz  $\alpha$  dans des gammes de concentrations connues

Conditions opératoires

40 KV - 18 mA  
 Co Ka  
 compteur à scintillation  
 $T_f = 0,647$   
 $\sin \theta_{Ag} = 1,417$   
 $\frac{\sin \theta_{Ag}}{\sin \theta_{\text{quartz}}} = 1,417$

Référence	$I_{Ag}^{\circ}$	$I_{Ag}^{y+f}$	$I_{SiO_2}^y$	$A = \ln T_f \cdot \frac{I_{Ag}^{\circ}}{I_{Ag}^{y+f}}$	$1,417 \cdot A$	$e^{-F}$	$\frac{1 - e^{-F}}{F} \cdot \varphi(T)_y$	
$w_y = 1042 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	64.206	31.569	32.973	0,2745	0,3890	0,6777	0,8284	
Echantillons	$I_{Ag}^{\circ}$	$I_{Ag}^{s+f}$	$I_{SiO_2}^s$	$A = \ln T_f \cdot \frac{I_{Ag}^{\circ}}{I_{Ag}^{s+f}}$	$1,417 \cdot A$	$e^{-F}$	$\frac{1 - e^{-F}}{F} \cdot \varphi(T)_x$	$\frac{I_{SiO_2}^s \cdot \varphi(T)_y}{I_{SiO_2}^y \cdot \varphi(T)_s} \cdot w_y$
$w_s = 198 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $w_x = 12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	63.368	38.061	535	0,0744	0,1054	0,9000	0,9488	15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
$w_s = 200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $w_x = 19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	63.368	39.465	788	0,0381	0,0540	0,9474	0,9742	22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
$w_s = 1030 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $w_x = 241 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	63.368	31.426	8.511	0,2659	0,3768	0,6861	0,8332	270 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
$w_s = 1033 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $w_x = 514 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	63.368	31.414	17.445	0,2663	0,3773	0,6857	0,8331	555 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
$w_s = 2004 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $w_x = 996 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	63.368	23.813	27.223	0,5433	0,7699	0,4631	0,6974	1035 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Tableau IX. Application de la formule de correction d'absorbance sur des mélanges de poussières de fer électrique et de quartz dans des gammes de concentrations connues

Conditions opératoires

40 KV - 18 mA  
Co K $\alpha$   
compteur à scintillation  
 $T_p = 0,647$   
 $\frac{\sin \theta_{Ag}}{\sin \theta_{quartz \alpha}} = 1,117$

Référence	$I_{Ag}^0$	$I_{Ag}^{s+f}$	$I_{SiO_2}^s$	$a = \frac{I_{Ag}^0}{I_{Ag}^{s+f}}$	$\frac{1,417 \cdot A}{F}$	$e^{-F}$	$\frac{1-e^{-F}}{F} = \varphi(T)_Y$	
$w_y = 1012 \mu g/cm^2$	44,70	11,90	11,11	0,274	0,3890	0,6777	0,8284	
Echantillons	$I_{Ag}^0$	$I_{Ag}^{s+f}$	$I_{SiO_2}^s$	$a = \frac{I_{Ag}^0}{I_{Ag}^{s+f}}$	$\frac{1,417 \cdot A}{F}$	$e^{-F}$	$\frac{1-e^{-F}}{F} = \varphi(T)_S$	$\frac{I_{SiO_2}^s}{I_{Ag}^{s+f}} \cdot \varphi(T)_Y$
$w_s = 2008 \mu g/cm^2$ $w_x = 123 \mu g/cm^2$	64,125	19,77	11,75	0,1848	1,0498	0,3500	0,6192	$\frac{11,75}{19,77} \cdot 0,6192$
$w_s = 1020 \mu g/cm^2$ $w_x = 254 \mu g/cm^2$	64,125	10,200	5,44	0,7197	1,0199	0,3606	0,6269	$\frac{5,44}{10,200} \cdot 0,6269$
$w_s = 2004 \mu g/cm^2$ $w_x = 499 \mu g/cm^2$	64,125	21,000	11,90	0,2809	0,9648	0,3810	0,6415	$\frac{11,90}{21,000} \cdot 0,6415$
$w_s = 2000 \mu g/cm^2$ $w_x = 1006 \mu g/cm^2$	64,125	21,634	24,51	0,651	0,9227	0,3974	0,6530	$\frac{24,51}{21,634} \cdot 0,6530$

L'intensité  $I_{SiO_2}^s$  diffractée par le quartz dans chacun de ces échantillons est donnée par le nombre de coups enregistrés au diffractomètre pendant un temps donné (400 s) correspondant à une variation angulaire de 2° et encadrant uniquement la réflexion à 31°14 (2 e) du quartz  $\alpha$ .

Les intensités  $I_{Ag}^0$  et  $I_{Ag}^{s+f}$  diffractés par l'argent sont mesurées de la même manière que pour le quartz dans un domaine angulaire encadrant la réflexion à 44°56 (2  $\theta$ ) de l'Ag. La radiation utilisée est celle d'un tube à anticathode de cobalt pour éviter la fluorescence du fer contenu dans la matrice.

Etude des échantillons formés uniquement de poussières de quartz

Sur les résultats des mesures  $I_{SiO_2}^y$  effectuées sur des échantillons de quartz pur, nous avons déterminé, pour différentes concentrations superficielles  $w_y$  (200 à 2000  $\mu g/cm^2$ ), les précisions relatives expérimentales et théoriques. Nous entendons par précision relative expérimentale le rapport de l'écart moyen à la valeur moyenne de 10 mesures successives sur un même échantillon ( $\frac{\bar{e}}{N}$ ). La précision relative théorique est, quant à elle, simplement déterminée par la formule  $\frac{\sqrt{N}}{N}$ , où N est la valeur moyenne du nombre de coups enregistrés au diffractomètre après correction du back-ground.

Dans les conditions opératoires citées et pour un temps de comptage de 400 s, les précisions relatives expérimentales, cor-

respondant aux concentrations superficielles de 200, 400, 800, 1000, 1400 et 2000  $\mu g/cm^2$ , sont respectivement de 7 %, 4 %, 2,5 %, 2 %, 1,4 % et 1,3 % contre 3 %, 2 %, 1,4 %, 1,3 %, 1,2 % et 1 % en précision relative théorique.

Dans le cas d'échantillons ne contenant que du quartz ( $w_s = w_y$ ), la formule (2) peut s'écrire plus simplement sous la forme suivante ne faisant intervenir que deux constantes a et b :

$$w_y = a (1 - e^{-b \cdot w_y})$$

$$\text{avec } a = \frac{K \cdot I_0 \cdot \sin^2 \theta_{SiO_2}}{2 \cdot \text{cam} \cdot SiO_2 \cdot 10^{-6}}$$

$$\text{et } b = \frac{2 \cdot \text{cam} \cdot SiO_2 \cdot 10^{-6}}{\sin^2 \theta_{SiO_2}}$$

Dans les limites des erreurs expérimentales, les intensités mesurées sur les échantillons de quartz pur doivent vérifier la relation simplifiée avec a déterminé expérimentalement pour l'intensité  $I_0$  utilisée.

Le tableau VII montre les intensités observées, les intensités calculées et leurs écarts relatifs. Comme on le voit, l'accord est excellent sauf pour les échantillons 194, 600 et 1430. Il suffirait que les erreurs relatives sur ces pesées soient respectivement de 3 %, 2 % et 1,5 %, ce qui

est tout à fait acceptable, pour que les  $\omega_y$  soient conformes avec les intensités théoriques.

### Dosage du quartz dans les échantillons "métallurgiques"

Ayant à notre disposition des mélanges de farine de quartz avec deux poussières sidérurgiques de composition chimique et granulométrique bien définie dans des rapports quartz-poussière contrôlables, nous sommes maintenant à même de fabriquer nos propres standards.

Deux séries d'échantillons ont été préparées au laboratoire. La colonne 1, des tableaux VIII et IX, nous en donne à la fois le  $\omega_s$  ( $\mu\text{g}$  de mélange/ $\text{cm}^2$ ) et le  $\omega_x$  ( $\mu\text{g}$  de quartz/ $\text{cm}^2$ ). La colonne 9 donne la concentration du quartz déterminée par diffraction des RX en application de la technique de correction de l'absorbance.

Comme l'application de la formule (3) nécessite des mesures différentes par échantillon, et ceci dans des conditions opératoires bien définies (anticathode et compteur utilisés, voltage et ampérage de la source, angle de Bragg, temps de comptage, concentration superficielle de la référence utilisée, ...), nous avons établi un tableau type des résultats, qui permet non seulement de retrouver toutes ces données technique, mais également les résultats partiels des différentes étapes.

De plus, comme la méthode est également applicable pour la détermination de la cristobalite et de la tridymite, l'utilisation généralisée du tableau évite les redites fastidieuses. L'échantillon test choisi pour expliciter les différentes manipulations et calculs nécessaires à l'application de la formule (3) est composé d'un mélange de poussière de four électrique et de quartz de  $\omega_s$  et  $\omega_x$ , valant respectivement 2004 et 499  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . La référence de quartz pur, de concentration superficielle  $\omega_y = 1042 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , est utilisée comme étalon externe (tableau IX).

#### 1. Mesures au diffractomètre de l'échantillon ( $\omega_s = 2004$ et $\omega_x = 499$ )

a) Le radiateur composé de la membrane poreuse en Ag est irradié par le  $\text{CoK}\alpha$  durant 400 s, sous l'angle de rasance  $2\theta = 44^\circ 56'$ .

Résultat : 64.125 cps (résultat reporté dans la colonne 2 du tableau IX sous le symbole  $I_{\text{Ag}}^0$ ).

b) L'échantillon maintenu par succion sur la membrane en Ag est soumis au même rayonnement et sous le même angle durant 400 s.

Résultat : 21.000 cps (cf. colonne 3 du tableau IX sous  $I_{\text{Ag}}^{s+f}$ ).

c) L'échantillon est soumis une seconde fois au rayonnement  $\text{CoK}\alpha$  durant 400 s, mais sous l'angle de rasance du quartz  $2\theta = 31^\circ 14'$ .

Résultat : 11.903 cps (cf. colonne 4 du tableau IX sous  $I_{\text{SiO}_2}^s$ ).

#### 2. Mesures au diffractomètre de la référence ( $\omega_y = 1042$ ).

a) La membrane en Ag est irradiée une seconde fois dans les mêmes conditions opératoires qu'en 1.a).

Résultat : 64.206 cps (cf. colonne 2 du tableau IX sous  $I_{\text{Ag}}^0$ ).

b) La référence  $\omega_y$  est soumise à la même expérience qu'en 2.a).

Résultat : 31.569 cps (cf. colonne 3 du tableau IX sous  $I_{\text{Ag}}^{s+f}$ ).

c)  $\omega_y$  est irradié comme l'échantillon en 1.c).

Résultat : 32.973 cps (cf. colonne 4 du tableau IX sous  $I_{\text{SiO}_2}^s$ ).

Les mesures a) et b) permettent de calculer pour l'échantillon et le standard les facteurs d'absorption  $\varphi(T)_s$  et  $\varphi(T)_y$ , sachant que la transmittance du filtre membrane

$$\text{est } T_f = 0,647 \text{ et } \frac{\sin \theta_{\text{Ag}}}{\sin \theta_{\text{quartz } \alpha}} = 1,417.$$

(cf. conditions opératoires au tableau IX).

Résultats  $\varphi(T)_s = 0,6415$  et  $\varphi(T)_y = 0,8284$  (cf. colonne 8 du tableau IX).

Les colonnes 5, 6 et 7 du tableau reportent les calculs intermédiaires nécessaires à la détermination des  $\varphi(T)$ .

Application de la formule (3) dans le cas de l'échantillon test choisi :

$$\omega_x = \frac{11.903}{32.873} \cdot \frac{0,8284}{0,6415} \cdot 1042 = 486 \mu\text{g}/\text{cm}^2.$$

Les mesures et les calculs effectués sur l'échantillon test sont reproduits d'une manière systématique sur tous les standards de quartz  $\alpha$  à base de poussière de four électrique et les résultats sont transcrits dans le même tableau IX.

Une deuxième série de standards, préparée à partir de mélanges de quartz  $\alpha$  et de poussière de convertisseur comme matrice, est soumise aux mêmes expériences (tableau VIII).

Du tableau récapitulatif des résultats obtenus pour le dosage du quartz  $\alpha$  (tableau X), il apparaît que :

1) L'application de la formule (3), dans le cas des mélanges "quartz  $\alpha$  - poussière four électrique", corrige quasi totalement l'effet d'absorbance. En effet, les écarts enregistrés entre les  $\omega_s$  déterminés par diffractométrie et les  $\omega_s$  connus sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Celles-ci sont faibles, si l'on tient compte du nombre de mesures effectuées sur chaque échantillon. La non détermination des facteurs  $\varphi(T)_s$  et  $\varphi(T)_y$  aurait introduit une erreur par défaut par rapport à la concentration réelle de l'ordre de 25 %.

2) Les écarts relatifs, enregistrés pour les standards à base de poussière de convertisseur, sont nettement plus élevés que ceux à base de poussière de four électrique. Comme la technique de préparation des étalons et la méthode d'analyse diffractométrique sont relativement bien reproductibles, l'explication de cette différence ne peut se situer qu'au niveau de l'effet matrice, vu que la farine de quartz utilisée est la même dans les deux séries.

La poussière de convertisseur ayant une composition chimique connue avec précision, tout comme la poussière de four électrique, il est peu probable que la faible variation

Tableau X. Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour le dosage du quartz  $\alpha$  dans les échantillons

Echantillon	$w_s$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	% quartz $\alpha$	$w_x$ connu ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	$w_x$ calculé ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Ecart relatif (en %)
Pouss. "four électrique"					
n° 1	2009	6,19	123	128	4
n° 2	1020	24,8	254	245	3,5
n° 3	2004	24,0	499	486	2,6
n° 4	2000	10,7	1006	983	2,3
Pouss. "convertisseur"					
n° 1	198	6,15	12	15	25
n° 2	200	8,7	19	22	15,8
n° 3	1030	23,4	241	270	12
n° 4	1972	23,4	461	537	16
n° 5	1022	22,7	514	555	8
n° 6	2004	22,7	996	1035	4

Tableau XI. Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour le dosage de la cristobalite dans les échantillons

Echantillon	$w_s$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	% cristobalite	$w_x$ connu ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	$w_x$ mesuré ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Ecart relatif (en %)
Pouss. "four électrique"					
n° 1	983	8,25	81	78	3,7
n° 2	992	35,90	356	365	2,5
n° 3	982	47,70	468	458	2,1
n° 4	2058	35,70	734	729	0,7
n° 5	2055	47,70	980	1019	4,0
Pouss. "convertisseur"					
n° 1	1020	6,2	63	67	6,3
n° 2	1002	26,8	269	289	7,4
n° 3	1003	50,0	501	462	7,8
n° 4	2047	26,8	548	594	8,4

Tableau XII. Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour le dosage de la tridymite dans les échantillons

Echantillon	$w_s$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	% tridymite	$w_x$ connu ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	$w_x$ mesuré ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Ecart relatif (en %)
Pouss. "four électrique"					
n° 1	1046	30,70	321	321	0
n° 2	1081	48,20	519	499	4,0
Pouss. "convertisseur"					
n° 1	1027	30,10	309	293	5,5
n° 2	1118	42,80	479	548	14,4

du coefficient d'absorption massique de la matrice puisse expliquer l'écart enregistré.

La formule (3) est établie à partir de plusieurs hypothèses (cf. partie théorique) et notamment celle supposant une finesse de grains suffisante. Lorsque les cristallites ont des dimensions trop importantes, on constate une moins bonne reproductibilité dans la mesure de l'intensité des raies.

Des études théoriques, confirmées expérimentalement par Klug et Alexander, montrent que l'influence de la granulométrie sur la déviation moyenne pour des poudres supérieures à 10  $\mu\text{m}$  est loin d'être négligeable. Ainsi, pour une poudre de coefficient d'absorption linéaire égal à 500, il est nécessaire de travailler avec des dimensions de grains égales à 5  $\mu\text{m}$  pour obtenir une déviation moyenne de 2 %. Celle-ci varie respectivement à 6 et 12 % pour des grains de 10 et 15  $\mu\text{m}$ .

L'analyse granulométrique de la poussière de conversion présente une répartition massique unimodale manifeste, ce qui n'est pas le cas pour la poussière de four électrique. Ceci se traduit par une moins bonne homogénéisation granulométrique des mélanges, surtout pour les faibles concentrations en quartz.

Cet effet sera fortement atténué, voire même annulé pour les poussières respirables alvéolaires récoltées via les présélecteurs isolant la fraction granulométrique inférieure au diamètre aérodynamique de 7  $\mu\text{m}$  (cf. fig. 1), ce qui correspond pour les poussières sidérurgiques, de masse spécifique généralement très élevée, à des grains de diamètre optique inférieur à 4  $\mu\text{m}$ .

#### Détermination de la cristobalite et de la tridymite

Les références et les standards à base de poussière industrielle de ces deux formes cristallines de la silice libre sont confectionnés de la même manière que ceux du quartz  $\alpha$ .

La cristobalite, de par sa teneur en quartz non négligeable, a nécessité des mesures diffractométriques supplémentaires.

L'application de la formule de correction d'absorbance a permis de déterminer la concentration du quartz  $\alpha$  dans des échantillons de cristobalite de concentrations superficielles différentes.

Les étalons de cristobalite et de tridymite ainsi que les standards ont été analysés suivant le même protocole que pour le cas du quartz.

Des tableaux récapitulatifs des résultats pour le dosage de la cristobalite (tableau XI) et de la tridymite (tableau XII) il ressort que :

- La technique de dosage de la cristobalite et de la tridymite dans les mélanges à base de poussière de four électrique corrige l'effet d'absorbance, tout aussi valablement que dans le cas du quartz  $\alpha$ .

- Comme dans le cas du quartz  $\alpha$ , l'effet de granulométrie de la poussière de convertisseur joue un rôle non négligeable sur

la détermination de la concentration des deux autres formes cristallines de la silice libre.

Celui-ci est, comme nous l'avons déjà signalé précédemment, annulé par l'utilisation d'un présélecteur assurant une granulométrie beaucoup plus fine et surtout plus reproductible.

## 6. CONCLUSIONS

L'étude nous a permis de mettre au point, d'une part, une technique de prélèvement des poussières respirables alvéolaires et, d'autre part, une méthode d'analyse des différentes formes cristallines de la silice libre par diffraction RX.

La première partie de cet objectif a nécessité la conception et la réalisation d'un nouvel échantillonneur de poussière respirable. Celui-ci devait répondre aux impératifs suivants :

a) prélever la fraction respirable alvéolaire des poussières en suspension suivant une courbe de rétention reconnue au niveau international;

b) permettre d'établir des courbes d'étalonnage pondérales propres à chaque type d'atelier par des méthodes indirectes, telles la réflectométrie dans le visible et l'absorptiométrie  $\beta$ ;

c) récolter les poussières de manière à satisfaire aux conditions opératoires des analyseurs utilisés.

Afin de rencontrer les critères et recommandations auxquels les hygiénistes industriels se réfèrent pour définir les particules qui doivent être prélevées en vue d'évaluer les conséquences éventuelles des poussières en suspension sur la santé, nous avons incorporé, en outre, dans notre système de prélèvements le cyclone Dorr-Oliver, qui peut être utilisé à la fois en statique (poste fixe) et en dynamique (sur l'homme).

Comme la détermination pondérale des particules par pesée n'est possible que pour des quantités représentant un pourcentage significatif du poids du filtre vierge, c'est-à-dire pour des techniques de récolte à grand débit ou à longue durée de prélèvement, et comme les méthodes utilisées en hygiène industrielle sont de plus en plus orientées vers l'utilisation de pompes à faible débit et pour des temps de prélèvement relativement courts (max. 8 h), l'évaluation de petites masses de matière échantillonnée a nécessité la mise au point de méthodes indirectes d'estimation, telles la réflectométrie et la densitométrie.

De notre expérience, il ressort que, lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage de poussière de composition chimique constante, on choisira la réflectométrie, car cette méthode est plus simple que l'absorption dans le visible et fait appel à un outillage peu coûteux et répandu dans les laboratoires industriels. Lorsqu'il s'agira d'étalonner des poussières résultant de sources différentes et ayant une composition chimique variable, on utilisera l'absorption  $\beta$ , car la réponse est quasi

indépendante de la composition chimique des poussières, mais cette technique nécessite, par contre, un appareillage coûteux et moins répandu et des manipulations supplémentaires, à savoir, en outre, une mesure préalable de chaque filtre vierge.

Comme les quantités de poussières recueillies sont très faibles, de l'ordre de 0,1 à 2 mg par cm<sup>2</sup>, nous sommes astreints, en diffraction RX, à développer une méthode d'analyse directe, c'est-à-dire sur échantillon tel quel. Cette fine couche de poussière captée sur la membrane filtrante nous limite à la technique des poudres par réflexion sur échantillon plan. La seule condition exigée par cette technique est la "transparence" aux RX, c'est-à-dire que l'épaisseur des échantillons et des standards doit être inférieure à la couche limite. Afin de pouvoir tester la fiabilité de la méthode analytique, nous avons utilisé des étalons de poussières similaires aux échantillons récoltés in situ. Ceux-ci sont préparés à l'aide d'une micro-balance et du système de filtration défini antérieurement. Nous parvenons de cette façon à étaler sur des membranes en nitrate de cellulose des quantités de mélange ou de farine siliceuse pure dans une gamme de concentrations s'étalant de 100 à 2000 µg par cm<sup>2</sup>, gamme satisfaisant à la fois aux conditions d'analyse (non saturation au phénomène de réflectance, transparence aux rayonnements  $\alpha$  et aux RX CoK<sub>α</sub> et CuK<sub>α</sub>, surface empoussiérée du filtre compatible avec des différents analyseurs utilisés) et de prélèvements (débit faible (1,7 litre/min) des modules pneumatiques, temps d'échantillonnage limité (max. 8 h)).

L'application de la formule de correction d'absorbance, dans le cas des mélanges de SiO<sub>2</sub> (quartz  $\alpha$ , cristobalite et tridymite) avec des poussières sidérurgiques de composition connue, donne de très bons résultats. En effet, les écarts enregistrés sur les étalons sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Celles-ci sont même faibles, si l'on tient compte du nombre de mesures effectuées sur chaque échantillon. Sa non correction aurait introduit une erreur par défaut de l'ordre de 25 % en moyenne par rapport à la concentration réelle.

#### BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AUX PRESELECTEURS DE POUSSIÈRES FINES

1. J. PATIGNY, S. CARTIGNY. Etude de la "P.R.U. Hand Pump" et du "P.R.U. Densitometer". Institut d'Hygiène des Mines, Communication 122, nov. 1954.
2. R.H. KNUTH. Recalibration of Size - Selective Samplers. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 30, 1969, 379-385.
3. M. LIPPMANN, A. KYDONIEVS. A Multi-Stage Aerosol Sampler for Extended Sampling Intervals. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31, 1970, 730-737.
4. Aerosol Technology Committee. Guide for Respirable Mass Sampling. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31, 1970, 133-137.

5. M. LIPPMANN. Respirable Dust Sampling. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1970.

6. R.B. SPERTELL, M. LIPPMANN. Airborne Density of Ferric Oxide Aggregate Microspheres. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 32, 1971, 734-740.

7. M.W. BLACHMAN, M. LIPPMANN. Performance Characteristics of the Multicyclone Aerosol Sampler. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 1974, 311-326.

8. HSING-CHI CHANG. A Parallel Multicyclone Size-Selective Particulate Sampling Train. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 1974, 538-545.

9. B.P. ALMICH, G.A. CARSON. Some Effects of Charging on 10 mm Nylon Cyclone Performance. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 1974, 603-611.

10. H.N. TREAFTIS, T.F. TOMB. Effect of Orientation on Cyclone Penetration Characteristics. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 1974, 598-602.

11. M. LIPPMANN, T. CHAN. Calibration of Dual-Inlet Cyclones for "Respirable" Mass Sampling. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 1974, 189-200.

12. T.F. TOMB, H.N. TREAFTIS. A New Two-Stage Respirable Dust Sampler. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 1975, 1-9.

13. K.J. CAPLAN, J.L. DOEMENY, S.D. SORENSON. Performance Characteristics of the 10 mm Cyclone Respirable Mass Sampler. Part I - Monodisperse Studies. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 38, 1977, 83-95.

14. K.J. CAPLAN, L.J. DOEMENY, S.D. SORENSON. Performance Characteristics of the 10 mm Cyclone Respirable Mass Sampler. Part II - Coal Dust Studies. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 38, 1977, 162-173.

15. G. JAN VITEK. Respirable Dust Sampling in Czechoslovak Coal Mines. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 38, 1977, 247-252.

16. V.A. MAKPLE, B.Y.H. LIU, K.L. RUBOW. A dust Generator for Laboratory Use. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 39, 1978, 26-32.

17. M. LIPPMANN, T.L. CHAN. Cyclone Sampler Performance. Staub-Reinhalt. Luft, 39, 1979, 7-11.

18. F.J. MILLER, D.E. GARDNER, J.A. GRAHAM, R.E. LEE, W.E. WILSON, J.D. BACHMANN. Size Considerations for Establishing a Standard for Inhalable Particles. J. Air. Poll. Control Assoc., 29, 1979, 610-615.

19. J.K. AGARWAL, B.Y.H. LIU. A Criterion for Accurate Aerosol Sampling in Calm Air. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 41, 1980, 191-197.

20. ISO-working group of TC 146. Recommendations on Size Definitions for Particle Sampling. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 42, 1981, A64-68.

21. D. RONDIA. L'estimation de la densité des fumées dans l'air. Int. J. Air. Wat. Poll., Pergamon Press, 1962, vol 6, 353-375.

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A LA DIFFRACTION X

1. I. ALEXANDER, H.P. KLUG. Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures. *Anal. Chem.*, 20, 1948, 886-889.
2. J. LEROUX, D.H. LENNOX, K. KAY. Direct Quantitative X-Ray Analysis by Diffraction - Absorption Technique. *Anal. Chem.*, 25, 1953, 740-743.
3. J. HANCART. Analyse moléculaire quantitative par diffraction des rayons X. Dosage des oxydes de fer dans les agglomérés de haut fourneau. CRM, 1965.
4. J. LEROUX, C.A. POWERS. Direct X-Ray Diffraction Quantitative Analysis of Quartz in Industrial Dust Films Deposited on Silver Membrane Filters. *Staub-Reinhalt. Luft*, 29, 1969, 26-31.
5. J. LEROUX. Herstellung dünner Staubschichten zur analytischen Untersuchung mittels Röntgenstrahlenemission und Röntgenbeugung. *Staub-Reinhalt. Luft*, 29, 1969, 157-159.
6. C.M. MENADIC, J.V. CRABLE. Application of X-Ray Diffraction to Analytical Problems of Occupational Health. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 32, 1971, 529-538.
7. I. PATZAK. Quantitative Röntgenographische Phasenanalyse von Quartz, Cristobalit, Tridymit und Glas in Silikasteinen. *Tonind. Ztg.*, 96, 1972, 291-297.
8. P.O. WARNER, L. SAAD, J.O. JACKSON. Identification and Quantitative Analysis of Particulate Air Contaminants by X-Ray Diffraction Spectrometry. *J. Air Poll. Control. Assoc.*, 22, 1972, 887-890.
9. H.E. BUMSTED. Determination of Alpha-Quartz in the Respirable Portion of Airborne Particulates by X-Ray Diffraction. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 34, 1973, 150-158.
10. J. LEROUX, A.B.C. DAVEY, A. PAILLARD. Proposed Standard Methodology for the Evaluation of Silicosis Hazards. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 34, 1973, 409-41.
11. F.H. CHUNG. Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. *J. Appl. Cryst.*, 7, 1974, 519-525.
12. F.H. CHUNG. Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-Ray Diffraction Analysis of Mixtures. *J. Appl. Cryst.*, 7, 1974, 526-531.
13. B.L. DAVIS, N.K. CHO. Theory and Application of X-Ray Diffraction Compound Analysis to High-Volume Filter Samples. *Atmospheric Environment*, 11, 1977, 73-85.
14. B.L. DAVIS. Additional Suggestions for X-Ray Quantitative Analysis of High-Volume Filter Samples. *Atmospheric Environment*, 12, 1978, 2403-2406.
15. B.L. DAVIS. Standardless X-Ray Diffraction Quantitative Analysis. *Atmospheric Environment*, 14, 1980, 217-220.
16. P.P. WILLIAMS. Direct quantitative Diffractometric Analysis. *Anal. Chem.*, 31, 1959, 1842-1844.
17. O.P. MALIK, P.C. VISWANATHAN. Measurement of Respirable Airborne silica by X-Ray Diffraction. *Science and Industry*, n° 16.
18. Professeur TOUSSAINT, Service de Cristallographie, Université de Liège. Application de la diffractométrie des poudres en dosage du quartz dans des échantillons de poussière respirable. Rapport interne, Janvier 1981.

## THE CGA. A NEW GENERATION OF ATMOSPHERE MONITORING DEVICES

CERCHAR (Charbonnages de France's research center) has developed a new atmosphere monitoring system, the so-called CGA ("integrated" atmosphere control), for measuring, collecting, and processing a great number of parameters relating to the safety and the operating conditions of mining or industrial facilities :

- . methane, oxygen, CO and CO<sub>2</sub> concentrations.
- . air velocity,
- . pressure levels,
- . temperatures,
- . information of "all-or-nothing" type (central mine control station).

The device is based on the same functions as those of the remote methane measuring system of CTT - 63/40 V type, used in all gassy mines in France and in many other countries. These functions however are improved by the application of micro-electronic data processing systems.

Besides conventional display or presentation modes available on the basic model, measurement processing can be optimized by connecting a computer capable of working with a wide range of adapted software. The CGA can also be connected to most measuring devices available besides the sensors developed specially by CERCHAR.

Designed to meet the most stringent safety standards, this device has been granted a certificate of compliance with European standards, allowing its application in gassy mines. It is manufactured under license by Oldham France S.A.

## A NEW SYSTEM OF DATA TRANSMISSION BETWEEN A MOBILE MACHINE AND A FIXED STATION

TELSAFE CA developed by CERCHAR is a new system, designed to transmit data between a fixed station and a mobile machine (shearer, continuous miner, roadheader, drilling jumbo, etc.) through the power cable of the machine.

It comprises two separate units, which can be used simultaneously or not :

- . a remote control unit to control the machine from a remote place by sending "all-or-nothing" type or proportional orders,
- . a remote measuring and transmission unit to collect machine data (e.g. position, temperature, oil pressure, etc.), then to send them to a distant station.

TELSAFE CA transmits data through the machine's power cable and is insensitive to any interference conveyed by the cable. The connection can be extended over a long distance by transferring the signals from the power cable to telephone pairs.

Its application characteristics make of TELSAFE CA an equipment designed specially to operate in very hard conditions : the electronic circuitry shows outstanding ruggedness and resists to shocks, vibrations and temperature variations within a - 20 °C + 100 °C range. It can also operate under voltage variations from - 50 % to + 30 %. Besides, each unit is subject to ageing cycles before use. For application in gassy mines, the system can be housed in a flameproof box and input terminals are intrinsically safe.

## MULTISTAGE WATERSPRAY COOLERS

### OBJECTIVE

Provide a more efficient method of cooling hot working environments in deep mines than is possible with single stage spray coolers or cooling coil heat exchangers.

### APPROACH

Pass warm mine air through several stages of horizontally oriented water sprays fed by the chilled water supply of the mine.

### HOW IT WORKS

In this multistage design, hot ventilation air is cooled while passing through horizontal water sprays. Air enters the cooler through a diffuser section which slows the airflow and distributes it evenly across the cooler with a minimum of pressure drop. This ensures uniform exposure of the warm air to the cool water and consequent high thermal efficiencies. In the three-stage cooler shown, cold mine service water is sprayed from the first water stage manifold on the downwind end of the cooler. Slightly warmed water from this spray stage is collected in a sump, pumped and then resprayed through the second stage manifold. The process is repeated again for the third-stage. An overall counterflow heat exchange effect is thus achieved by exposing the hottest incoming air to the warmer, third-stage water spray first and to the coldest, first-stage water spray last. Wave plate eliminators can be employed between stages of water sprays to increase thermal efficiency or at the outlet to minimize the water discharged into the mine ventilation air. Cooled air can then be ducted to hot work spaces or simply released into the haulageway and carried along with the ventilation air.

### FOR MORE INFORMATION

For answers to technical questions or for more information, please contact Edward D. Thimons, the technical project officer

for this work, at the Pittsburgh Research Center, Bureau of Mines, P.O. Box 18070, Pittsburgh, PA 15236 (USA), or telephone (412) 675-6683.

## NOUVEAU MARTEAU BRISE-ROCHE HYDRAULIQUE DE LA TROISIEME GENERATION

La firme finlandaise Rammer a récemment lancé sur le marché un nouveau et puissant marteau brise-roche dans la catégorie moyenne. Ce nouveau modèle, portant la désignation S 1400 HD, se place entre les modèles S 800 HD et S 1600 HD existants, établissant ainsi une continuité dans la gamme Rammer.

Le modèle S 1400 HD est un matériel de la troisième génération qui, à l'avis de Rammer, est caractérisée par sa construction fiable et sa longue durée de vie. Le châssis du nouveau marteau brise-roche a été redessiné pour résoudre sur les chantiers tous les types de problèmes de cassage.

La fréquence de percussion du nouveau marteau peut varier entre 250 et 600 coups par minute. De ce fait, le marteau peut être monté sur la plupart des engins porteurs comme, par exemple, les pelles excavatrices de toutes marques. Un poids du porteur d'au moins 25 t est nécessaire afin d'obtenir une bonne stabilité et un rendement maximum. Le marteau pèse 1.900 kg et l'énergie de percussion atteint 4.500 J. L'impulsion de percussion est de 1.100 Ns et le diamètre de l'outil de 150 mm. La pression de travail se situe à 14,5 MPa.

La technique Rammer des gros marteaux brise-roche hydraulique permet une utilisation généralisée dans les exploitations minières à ciel ouvert et les carrières où l'emploi de l'explosif était nécessaire jusqu'à ce jour.

Pour de plus amples informations, s'adresser à :

Case Poclair Belgium S.A., Boomsesteenweg 20, B-2630 Aartselaar, tél : 32-03-8875344, télex : 31719 Pocart B.

## ANNOUNCEMENTS

**EXTRACTION METALLURGY 85.** London, Imperial College of Science and Technology, 9-12 September 1985.

Theme : New processes or adaptation of old techniques.

Enquiries : Conference Office IMM, 44 Portland Place, London W1N 4BR, England.

**2nd U.S. MINE VENTILATION SYMPOSIUM.** University of Nevada Reno, 23-25 September 1985.

Theme : 19 technical sessions, 2 pre-symposium short courses and a teaching workshop, 2 post-symposium field trips and an equipment exhibit on mine ventilation.

Enquiries : Division of Continuing Educa-

tion, University of Nevada-Reno, Reno, NV 89 557.

**7th ICCR CONFERENCE.** Pretoria, CSIR Conference Centre, 14-18 October 1985.

Theme : The future of coal - Mining coal preparation - Coal conversion - Coal utilization.

Enquiries : Symposium Secretariat S.344 CSIR, PO Box 395, Pretoria 0001, Republic of South Africa.

**ENERGIES 85.** Liège, Foire Internationale de Liège, Halles de Coronmeuse, 6-11 novembre 1985.

Thème : Carrefour des Technologies de l'Energie, Salon et Colloque.

Renseignements : FIL, Avenue Maurice Denis 4, BP 52, B-4000 Liège I. Tél. : 041/27 19 34, étranger : 3241/27 19 34.

# Selection of Coal Abstracts

By kind permission of the Technical Information Service of the International Energy Agency, we publish in each number a selection of summaries of articles and publications which have already appeared in "Coal Abstracts". The intention is to provide regular information, classified by subject, on all the latest innovations.

Anyone wishing to take out a subscription for "Coal Abstracts" (which appears monthly), should write in to: Mr. I.H. Hogg, Head, Technical Information Service, IEA Coal Research, 14-15 Lower Grosvenor Place, London SW1W 0EX, England.

## MINING

95

Designing for safety in development and tunnelling

Wheeler, A.

*Colliery Guardian*; 232 (9); S11-S12 (Sep 1984)

The author considers the accident statistics associated with development and tunnelling over the last 3 years. Current techniques used in tunnel drive are described, together with systems under development. This leads to a consideration of the types of equipment and systems required to improve both productivity and safety.

96

Roadheads and headings - the influence of safety on machine design

Johnson, A.D.

*Colliery Guardian*; 232 (9); S13-S15 (Sep 1984)

Over recent years, many improvements in safety design have been incorporated in mining machinery and equipment, and a number of these are outlined. The continuing reduction in accident rates justifies the development work, but the additional cost and complication of machine systems must be taken into account. The effect of environmental factors on operations and operators is considered. The direction that future development of safer machines may take is indicated.

99

New data on blasting parallel cuts with the aid of large diameter boreholes

Michelis, J.

*Nobel Hefte*; 50 (2/3/4); 75-85 (Apr 1984)

The blasting of parallel cuts with large diameter boreholes in drifting in coal mines has been unsuccessful due to lack of suitable drilling equipment. During the past 5 years, Tremonia Experimental Mine have carried out blasting tests with the

aim of producing satisfactory parallel cuts by this means. In the tests, boreholes with diameters of 100, 150, 200 and 300 mm were used. The results are reported and commented on. (In German)

100

Experience with blasting in frozen shafts

Möller, H.

*Nobel Hefte*; 50 (2/3/4); 101-105 (Apr 1984)

The freezing method of shaft sinking is described. As an example, an account is given of three shafts sunk by this method in West German coal mines where blasting was carried out with great care. (In German)

101

12325 metres driven by full-facer at Monopol Colliery

Haarmann, K.-R. and others

*Glückauf*; 120 (19); 1217-1220, 1223-1224 (4 Oct 1984) Available in English in *Glückauf + translation*; 120 (19); 326-329 (4 Oct 1984)

The horizontal roadway system at the 960 m level for the Neu Monopol linked mine was driven with a Robbins full-face machine. The preparatory planning of the operation is described. Drivage was divided into 3 stages, the machine had to be repositioned twice, 9 faults had to be worked through, and two 90 degree curves and a 100 m radius diagonal road driven. Details of the entire operation are given and the experience gained is assessed. (In German)

102

Length of the roadway system in collieries of the Ruhr Coalfield

Claes, F.; Palm, H.

*Glückauf*; 120 (19); 1225-1229 (4 Oct 1984) Available in English in *Glückauf + translation*; 120 (19); 329-331 (4 Oct 1984)

An analysis is made of the length of roadways in 24 Ruhr mines on the basis of figures available for 1981. The average size of mine structure was 28.9 m/1000 t sale-

able annual output. The age of roadways and staple shafts is also analysed. A limited comparison only is possible with figures for earlier years, but a comparison for an individual mining company within the period 1953-1968 shows that the size of mine structure in relation to annual output has decreased. (In German)

116

An analytical approach to the design of coal pillars

Barron, K.

*CIM Bull.*; 77 (868); 37-44 (Aug 1984)

A computer program is described which will analyse the stability of coal pillars. The extent of the peripheral failed zone and the central elastic core of the pillar, the stress distribution across the pillar and its strength can be determined by a "slice-by-slice" analysis technique. The program incorporates a brittle/pseudo-ductile transition point so that a pillar may fail by brittle fracture or pseudo-ductile yield. The critical pillar widths to avoid catastrophic ultimate failure can be calculated. A hypothetical analysis of 5 rib pillars is given to illustrate the results obtained from the model. The model is then used to analyse 3 case histories taken from the literature.

117

New developments in rock bolting

Tinchon, L.; Dejean, M.

*Ind. Miner. (St-Etienne, Fr.)*; 66 (7); 341-349 (Jul 1984)

After a brief survey of the introduction of rock bolting into French coal mines, the authors discuss the improvements made to bolts and the new types of bolt on the market which are enclosed along their entire length, either by friction or grouting. The development of techniques for drilling and bolt setting is examined, particularly in relation to the application of rotary drilling. Considerations determining the choice of bolt design for a particular situation are presented. (In French)

126

Electronic automation of longwall supports

Carthew, J.

*Aust. Coal Miner*; 6 (7); 9-11, 13-15 (Jul 1984)

There are 9 collieries in New South Wales currently operating longwall working, with another 5 in NSW and 1 in Queensland planned by 1986. This paper deals with the development and use of remote control systems for longwall face roof supports in Australia.

139

Design for safety in underground transport

Moses, K.

*Colliery Guardian*; 232 (9); S25-S28 (Sep 1984)

Underground transport and safety profiles are presented outlining the transport task and safety and accident trends. From an analysis of these profiles, broad principles emerge which provide guidelines for design for safety. Transport of mineral, materials and men are considered in some detail, and suggestions are made for design improvements. The author concludes that progress with improving safety in underground transport is slow, that high efficiency and high safety are complementary, that short-term mining considerations in layouts and constraints of time and capital often restrict designs of transport systems, but that continuing development of equipment will have some impact on safety.

144

Mechanical ballast-tamping of underground rail track

*Prod. Prod. Bull.*; (17); 4-5 (Sep 1984)

The support of rail track by a ballast of broken stone facilitates its alignment and levelling and provides a cushioning effect which prolongs the life of the rails, sleepers and vehicles. On important routes it is advisable to tamp the ballast tightly under the sleepers to increase the stability of the track. Development of tamping machines is discussed. One such machine, developed by Gullick Dobson, is described; operational experience has been gained through field trials at two Nottinghamshire collieries.

145

The contribution of efficient underground transport systems to improving EBG efficiency and machine available time

Watt, R.G.

*Min. Eng. (London)*; 144(277); 207-214 (Oct 1984)

The manpower and financial resources committed to transport activities are examined and the importance of underground transport as an EBG (Elsewhere Below Ground) manpower user determined. The three major activities of transport, mineral, men and materials are separately examined to identify problem areas. Possible solutions to the problems are discussed and priorities identified for improvement. The potential contribution to EBG and MAT (Machine Available Time) improvement, if such solutions are successfully exploited, is examined. (1 ref)

147

Rational use of energy at Sophia-Jacoba Colliery

Fuchs, A.; Weise, G.

*Glückauf*; 120 (19); 1234, 1237-1238 (4 Oct 1984)

Available in English in *Glückauf - translation*; 120 (19); 334-336 (4 Oct 1984)

A heat recovery unit has been in operation since 1976 at Sophia-Jacoba with the purpose of reducing energy consumption in the pithead baths. This has led to considerable cost savings. Additional outlay of 10 000 DM on plant investment compares with operational cost savings of 123 000 DM/year. (In German)

154

Methane ignition characteristics of friction sparks from high-speed impact (II)

Uchida, H.; Satoh, H.; Aoyanagi, H.

*Saiko To Hoan*; 30 (4); 169-177 (Apr 1984)

Tests have been made of 1) the methane ignition characteristics of friction sparks from the high-speed impact of the light alloy silmin, and 2) the suppression of ignition sparks by beryllium additions. In the case of the methane ignition tests, it was found that ignition occurred at an ignition energy of 2.7 kg.m (equivalent to an impact velocity of 147 m/s). This is only 1/3 - 1/4 of the energy required for ignition in the previous series of dry bullet (powder grum) ignition tests, even though the percentage ignition in these previous tests was higher. The beryllium addition tests showed that, although the usual 0.005 % addition suppresses ignition to some extent, larger additions are more effective. The presence of rust increases ignitability. (7 refs.) (In Japanese)

848

**Workability of marginal parts of deposits**

Benthaus, F.

*Glückauf*; 120(20); 1331-1335 (18 Oct 1984) Available in English in *Glückauf + translation*; 120(20); 352-357 (18 Oct 1984)

The workability of a deposit is affected by unchangeable factors such as geology and geography, and by changeable factors such as technology, capital and markets. Profitability takes precedence over workability. For on-going mining operations, marginal deposits on the boundary of profitability are the special problem. By an optimum combination of extracting workable and marginal parts, and by a cost-effective organisation of operations elsewhere underground, it is possible to extract the marginal parts of deposits. In working a deposit, the objective must be either to maximise profit or to use the deposit to the full. Model examples show how marginal parts of a deposit can be brought into production, depending on their extraction costs, in order to attain the second aim. (In German)

849

**Application of pre-development mining data to mine design in remote mining areas**

Singh, R.N.; Cassapi, V.B.

*J. Mines, Met. Fuels*; 32 (4/5); 165-172 (Apr 1984)

The design data requirements for a feasibility study of mining in a remote area are outlined. Methods of obtaining information from exploratory boreholes are then examined. Tests of mechanical properties of Coal Measures rocks are described and examples of test results are given. Mine hazard information which can be assessed from borehole and drill-core tests include gassiness index, hydrogeological characteristics, risk of spontaneous combustion and the presence of abnormal in situ stress.

866

**Full-section sinking of a staple pit with hydraulic evacuation of the debris**

Externbrink, W.

*Glückauf*; 120(20); 1297-1302, 1307 (18 Oct 1984) Available in English in *Glückauf + translation*; 120(20); 342-346 (18 Oct 1984)

A 166.5 m staple pit at Heinrich Robert Colliery was sunk in the solid during 106 working days, the dirt being hydraulically removed. Technically the sinking operation was a success and could be economically preferable to conventional sinking with kibble haulage. In this particular instance a cost-effective result could not be expected. Even so, boring rates of more than 4.5 m were achieved on some days, with a peak of 7 m. One way of increasing boring advance might be not to return any coarse product to the shaft floor, but to evacuate it by kibble. The cut point might even be lower than the present 60 mm, to relieve the hydraulic transport. (In German)

869

**1983 survey of gateroads in West German collieries**

Claes, F.

*Glückauf*; 120 (21); 1391-1394, 1397 (1 Nov 1984) Available in English in *Glückauf + translation*; 120 (21); 371-373 (1 Nov 1984)

This paper continues the survey that has been carried out at 2-year intervals since 1969 and deals with the method of mining and the position of gateroads in relation to the coalface. The figures relate to 218 mechanised faces and show that, for the first time, there has been an increase in

the proportion of advancing working at the expense of Z-working. The biggest group of production faces is that which does not have gateroads driven with the face. The proportion of roadways used for advancing mining has increased and is now 65%. The average length of advance of roadways driven ahead of the face line is 61 m in the case of the tail gate and 55 m for the main gate. Gateroads driven in conjunction with the coalface have increased slightly in average cross-section to 81 m<sup>2</sup> finished and 71 m<sup>2</sup> excavated. (In German)

871

**Single Entry system at Measham Colliery**

Elverstone, L.

*Colliery Guardian*; 232 (10); 322-324, 326 (Oct 1984)

The author describes the Single Entry system of working an area of coal which would otherwise have been lost. Single Entry systems have been practised very successfully in several instances, but always working along pre-driven main roadway. This option was not available at Measham and so the equipment used had to work in a roadway width and 2.0 m of height, a roadway not driven or designed with that in mind. The seam was only 1.5 m thick and this meant that the face powered supports were constructed to facilitate the 508 mm dia. flexible ducting being within the support area.

873

**Influence of method of sinking vertical shafts on support condition in the Karaganda basin**

Fridlyand, A.M.; Knyazev, A.A.

*Shakhtnoe Stroit.*; (3); 20-22 (Mar 1984)

Gives arguments favoring the use of shaft excavation machines as opposed to drilling and explosive fracturing methods. The latter damage the rock around the shaft to a depth of 300-750 mm in hard rocks, and 2.7 m or more in aleurolites and argillites. A table is given in which the state of actual shafts excavated by the two methods may be compared with the conclusion that shaft supports in shafts over 500 m deep excavated by drilling and explosive fracturing are most likely to be deformed. PD type shaft excavation machines have been responsible for only 2 km of shafts in 20 years, yet two such machines can excavate 1.5 km annually with large savings in manpower and concrete (2500 m<sup>3</sup>/km of shaft). (1 ref.) (In Russian)

896

**Arterial roadways in mines**

Massey, C.T.

*Min. Eng. (London)*; 144(278); 263-270 (Nov 1984)

The paper examines the change in mining layouts and its effect on mine roadways. These roadways are defined as operational roadways, and the demands on them with modern mining systems is assessed. With large modern mines covering a much greater geographical area it is suggested that there is need for specially constructed arterial roadways giving better facilities for conveying, manriding, ventilation and materials handling. The paper describes the various methods of driving these arterial roadways and gives examples from various coalfields. The benefits from some of the completed roadways are noted.

897

**The problems of increasing the percentage of coal won by retreat mining**

Haynes, M.J.

*Min. Eng. (London); 144(278); 271-282 (Nov 1984)*

The paper sets out the problems of increasing the percentage of coal won by retreat mining. It indicates face trends in the British Coal Mining Industry, identifies the advantages of retreat mining systems and analyses physical constraints to increasing the percentage of coal won by retreat methods. The paper looks at successful experience in changing to retreat mining to date in the Barnsley Area and elsewhere within the National Coal Board and looks at the implications for management in making further increases. The paper concludes that retreat mining methods can be applied to most seams in the UK, that there can be no doubt that retreat methods bring about substantial reductions in manpower, that the impact in changing over to retreat needs to be viewed on an Area basis to ensure the overall financial results for an Area are achieved, and that the number of faces can be reduced. Experience shows that development performance can be increased without interim losses being made, and concludes that a significant increase can be made in the percentage of coal won by retreat mining on an Area basis.

905

Convergence of roads at depths of up to 1400 m at Ibbenbüren Colliery  
Kammer, W.; Riers, H.  
*Glückauf; 120(20); 1308, 1311-1312, 1317-1318 (18 Oct 1984) Available in English in Glückauf + translation. 120(20); 346-349 (18 Oct 1984)*

Measured convergences of gateroads driven at depths of about 1400 m were compared with convergences calculated on the basis of experience in the Ruhr Coalfield. Differences between the values are attributed to differences in rock strata. Convergences measured in spine roads were always smaller than in gateroads with workings on one side, although no coal pillars were left between spine roads and faces. Results confirmed that convergences customary in gateroads in the Ruhr could be anticipated during drivage of haulage roads at greater depths. Steps taken at Ibbenbüren to improve roadway control are described. Road and support deformations were continuously monitored by measurements and the results were included in the advance calculations. (In German)

906

Requirements to be met by pack material a support medium in mines  
Götze, W. and others  
*Glückauf; 120(21); 1397-1398, 1401-1402, 1405-1406, 1409-1410, 1413 (1 Nov 1984) Available in English in Glückauf + translation; 120(21); 373-378 (1 Nov 1984)*

The article defines the requirements for pack material, as a support medium, for the construction of gateroad packs, for the backfilling of roadway supports and for strata consolidation in drivages. Roadway convergence, during drivage or as a result of coalwinning, requires the use of early-bearing or immediately-bearing pack material. This type of material can be put in place by dry guniting. Late-bearing, usually powdered, material can be used for backfilling of supports in drivages not subject to convergence, in back-rippings, to repair and seal roadways, and for the construction of stoppings and barriers. Late-bearing materials are much cheaper than the early-bearing types and can be stowed hydraulically, thus obviating the dust problem. (In German)

907

Drying compressed air for packing material supply systems

Schlitt, H.-G.; Püttmann, T.  
*Glückauf; 120(21); 1413-1417 (1 Nov 1984) Available in English in Glückauf + translation; 120(21); 378-380 (1 Nov 1984)*

Increased use of packing materials underground has led to the provision of central supply installations on the surface, with transport to the underground site by pneumatic means using compressed air from the colliery grid. In recent times there have been many breakdowns due to water condensing from the compressed air and affecting the early-setting anhydrite. It is thus necessary to dry the compressed air and two types of drying installation are examined, cold driers and adsorption driers. The advantages and disadvantages of each system are discussed. (In German)

908

Monolithic packing and cavity filling materials recently developed by MRDE  
Mills, P.S.

*Colliery Guardian; 232 (10); 308, 310 (Oct 1984)*  
Details are given of a number of materials for underground packing and cavity filling recently developed at MRDE. Archfill 7 and Cavityfill 5 are cheap thixotropic grouts with many applications; Aqualight is an inorganic, cementitious lightweight foamed material, approved for caving filling; flashpack is an instantaneously setting packing system employing fly ash, ordinary Portland cement and a hardening agent.

912

Underground applications of d.c. geoelectric instruments

Dressen, L.; Junghardt, B.  
*Glückauf Forschungsh.; 45 (1); 50-56 (Feb 1984)*  
Roadway drivage in mines changes the natural field of mechanical stress in the rock strata by loosening the rock structure surrounding the roadways. Attempts were made at locating and defining the loose-rock zone by means of geoelectric methods using Schlumberger probes. The electric field in the mining cavities differs from the electric field in ideal rock masses. To obtain optimum results, the electrodes and probes must be buried in 1-2 m deep boreholes. For a long-term observation, the Schlumberger probe measurements were repeated several times a year in a permanently installed measuring set-up. There was a slight, monotonous decrease of apparent resistivity in the older, ventilated mine section but not in the more recent, unventilated section which is separated from the other by a wall. This is supposed to be due to compaction of the rocks which has not taken place yet in the more recent road section. The increase in moisture of the loosened rock may also contribute to the higher conductivity. A further measuring programme will focus on side walls, bottoms and roofs. (In German)

964

The effect of ventilation volume on the mine climate in production districts

Voss, J.  
*Glückauf; 120(20); 1318, 1321-1323 (18 Oct 1984) Available in English in Glückauf + translation; 120(20); 349-351 (18 Oct 1984)*

The effect of the on-face air volume on effective temperature in a production district is calculated and shown graphically. A roughly 30 % increase in air volume reduces the effective temperature by 2 or 3 K, and increases the heat absorption of the

air slightly (about 7 %). Calculations are presented to determine the cooling output required in the production district in order that a given climatic threshold should not be exceeded. Increase in cooling output as a function of decreasing air volume peaks at a volume of only 10 m<sup>3</sup>/s. Such small volumes are not feasible in high-output production districts because of gas emission problems. (In German)

965

Mine gas underground laboratory with remote transmission and automatic evaluation  
Faith, G. and others  
*Glückauf*; 120(20); 1324, 1327-1330 (18 Oct 1984)  
Available in English in *Glückauf* - translation; 120(20); 351-354 (18 Oct 1984)

An integrated measuring and analysis system for the rapid analysis of mine gas underground has been developed and become operational. The major component of the system is the "underground laboratory" which determines and indicates concentrations of CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Data are transmitted to the surface where that part of the system logs and evaluates the information acquired. The system has been tested and proven in emergency situations, showing that decisions on mine safety can be taken on the basis of the analytical results with an adequate degree of certainty. Examples of operational experience are given. (In German)

968

Combined refrigeration plant and optimisation of cold transport and transfer at Osterfeld Colliery

Kugler, U.; Pinta, H.

*Glückauf*; 120(21); 1379-1384, 1387-1388, 1391 (1 Nov 1984) Available in English in *Glückauf* - translation; 120(21); 366-370 (1 Nov 1984)

The deepest workings at Osterfeld Colliery have reached 1037 m in 1984. The decentralized air conditioning plant has been replaced by a central refrigeration plant. The plant is partly on the surface and partly underground, and in the first stage of development has a nominal output of 7.5 MW. The fully-insulated pipeline system using internal insulation has been extended into the gateroads; and an automatic, computer-controlled system monitors the plant. Installation costs were 21.6 million DM; operating costs are estimated at 3 DM/t of coal. Results in the first year of operation have been good and no face has reached the 29 °C limit of effective temperature. (In German)

992

Application of fibre optics in the mining industry

Ikeman, H.

*CIM Bull.*; 77 (869); 41-43 (Sep 1984)

Fibre optics is a technology ideally suited to meet the stringent requirements of the mining industry. Apart from being intrinsically safe and immune to electromagnetic and radio frequency interference, it offers greater reliability, high quality of service and greater flexibility over conventional copper or radio-based communication systems. The author suggests how fibre-optic based integrated service communication networks and local distribution systems could be implemented.

993

Experience of internal toggle connections for chain scraper conveyors

Handick, G.

*Glückauf*; 120(21); 1418-1421 (1 Nov 1984) Avail-

able in English in *Glückauf* - translation; 120(21); 381-382 (1 Nov 1984)

The majority of scraper conveyors in use in West German coal mines have connectors which are fitted from the outside to link the pan assemblies. This means that all ancillary equipment can only be fitted underground after the pans have been assembled, and any mechanical breakdown leads to considerable downtime. In order to overcome these difficulties, an internal toggle connector has been designed and 3 manufacturers have constructed prototypes incorporating the new design. Underground tests with these are reported and have proved successful. The improvements that they offer are discussed. (In German)

1000

Magnetic measurement of steel cable cross-sections

Feyrer, K.; Rieger, W.

*Glückauf Forschungsh.*; 45 (1); 24 (1 Nov 1984)

Of the magnetic methods applied, the measurement of steel cable cross-sections, the constant-field technique is the most efficient. Using axial measuring coils, the loss of cross-section of steel cables can be measured with sufficient accuracy without preliminary calibration if there is a reference section of cable starting with the original cross-section. Cross-section measurements help to determine the loss of load at rupture and make sure that cables are replaced before they become dangerous. However, cross-section measurements cover only one cross-section at a time although it is well known that the rupture load is really reduced by the sum of cross-section losses in neighbouring cross-sections. The cummulation factor is a function of the constructional features of the cable and of the type of damage. In consequence, the loss of load at rupture should not be estimated on the basis of cross-section measurements alone, but the structure of the damage should be inspected. Even then, the estimation will be fraught with considerable uncertainty. (In German)

## PREPARATION

1075

Moisture in coal

Toynbee, P.

*N.Z. Coal*; 28 (3); 12-15 (1984)

Moisture in coal increases the cost of transportation, slows coal handling and consumes energy when water is evaporated from coal in a combustion chamber. Coal contains surface moisture which arises from the ground, from rainfall etc., and inherent moisture, bound into the structure, and depending on the rank of the coal. If stored coal contains a high level of moisture and this evaporates, the stockpile may be in danger of spontaneously combusting. The removal of moisture from coal will make it lighter to transport but more prone to combustion. Studies have been performed to determine the optimum moisture content. The research programme on this topic at the Coal Research Association (New Zealand) is described.

## PROCESSING

576

Hydropyrolysis of precarbonised coals. In Proceedings: 1983 international conference on coal science

Cyprès, R.; Tilte, C.; Ghodsi, M.; Braeckman, C.

International conference on coal science Pittsburgh, PA, USA, 15 Aug 1983, DE - 84010399 (CONF-830807 - 525-528 pp (1983))

Devolatilization under hydrogen pressure of chars prepared by carbonization of coal in inert gas at atmospheric pressure, between 500 °C and 900 °C, leads to the conclusion that the total gasification yield is nearly as high as for the starting coal. The hydrogen extractable fraction of the coal is not destroyed by preliminary carbonization even when performed at 900 °C for three hours. It seems as if the active sites in the char, reactive to hydrogen, are unaffected by pyrolysis. The reactive fraction of the char reacts very rapidly when submitted to hydrogenation under pressure. Increase in inert gas pressure on the contrary reduces the gasification rate, which is due to the fact that increase in pressure favors polymerization reactions in the coal during pyrolysis. Low heating rates in hydrolysis are not at all favorable for obtaining high gasification yields as long as the volatile matter is trapped on the coal itself, leading to caking with carbon deposit in the char and more gas. Isothermal devolatilization of chars produced by those low heating rates, is very rapid. Practical significance of the results reported is that low temperature chars, produced at atmospheric pressure, are suitable for secondary devolatilization under hydrogen pressure, up to high temperatures with only a minor reduction in volatile matter yield as compared with that obtained in one stage hydrodevolatilization, at the same pressure and final temperature. 4 references, 6 figures, 1 table.

602

In-situ gasification of coal in the Netherlands. Heat recuperation by cold water injection (Ondergrondse vergassing van steenkool in Nederland. Warmte terugwinning door koud water injectie)

van Beurden, B.C.A.M.

Delft, the Netherlands, Technische Hogeschool, Laboratorium voor Chemische Technologie, 128 pp (1983)

Beneath the Netherlands, coal deposits occur in layers of a thickness of about one metre and a depth of 1500 m. Heat losses play a significant role in in-situ gasification. Gasification experiments were carried out in steel tubes, filled with pellets of activated carbon at pressures of 5 bars. Gasification was executed with injection of hot air and water. Results of these experiments are presented and discussed. For the calculation of the gas composition two mathematical models are presented. Based on the experimental results and on theoretical considerations it is made clear that part of the heat losses can be regained by evaporation of the injected cold water.

1280

Experimental theory study of the link-up of two gasification wells by hydraulic fracturing

Bouteca, M.; Lessi, J. and others

Rev. Inst. Fr. Pétro.; 39 (4); 433-444 (Jul 1984)

The creation of connecting fissures between deep boreholes by means of hydraulic fracturing is hampered by the problem of controlling the direction taken by these fissures. The authors describe a method based on a theoretical (mathematical model)

and experimental study which involves the preliminary injection of fluid to modify the effective stresses. The results achieved with the physical model led to in-situ trials with the technique. (In French)

## COMBUSTION

644

Industrial boiler without mill gives combustion results similar to a pulverized coal fired boiler

URJA; 16 (3); 221-226 (Sep 1984)

An industrial boiler equipped with a Spreader Stoker which permits the combustion of a fairly wide range of coals is described. The boiler which has a steam capacity of 100 t/h was put into service in September 1982 at the Guignicourt Sugar Plant in India. The plant was equipped with a hydraulic ash handling system which suited the slag at the grate outlet but which was less well adapted to the fly ash. Modifications were made to the boiler to eliminate the problem: fly ash was reinjected so that the large amounts of carbon present there-in were burnt and the remainder removed in the form of slag. This necessitated the installation of a totally new reinjection system. Tests were undertaken using Lorraine coal and South African coal of differing characteristics. Combustion efficiency was similar to that of a pulverized-coal boiler. Advantages of this system are as follows: Spreader Stoker combustion obviates the need for mills; a wider range of coal can be burnt; and fly ash no longer needs to be removed since all the ash is in the form of slag.

## WASTE MANAGEMENT

678

US coal ash: winning the war for acceptance

Gillis, J.J.

Min. Eng. (Littleton, Colo.); 36(8); 1156-1157 (Aug 1984)

Standards and guidelines governing the properties and use of fly ash and bottom ash in the USA have been established by governmental agencies and the ash industries. A description is given of the major specifications for fossil fuel ash. Major uses of fly ash in the USA include use in concretes, portland cement, brick manufacturing, mineral wool insulators, and as an aggregate for road base material. Boiler slag is used as sandblasting grit, as an aggregate in road construction, as a filter medium for water treatment and as grit for gritting roads.

## HEALTH & SAFETY

772

Improving electrical safety in mining

Morley, L.A.

Coal Min. Process.; 20 (10); 46-48, 50, 52 (Oct 1983)

Electricity is a major cause of lost-time accidents and fatalities in the mining industry; however, most of the means of electrical injury prevention are now within the technical and practical grasp of the mining industry and should not require increased government intervention. A recent

study by the US Bureau of Mines comprises a preliminary analysis of electrical accidents and an assessment of prevention methods. The article summarizes the findings of this study and of other information collected by the Mine Safety and Health Administration. (4 refs.)

773

Safety by design

Collison, J.L.

Colliery Guardian: 232 (1979) 22-24 (Sep 1984)

The author provides historical evidence to illustrate the way in which mine accidents may be reduced through design. Examples are given of current work and areas suggested in which further design effort is necessary and is likely to be effective in improving mine safety. It is concluded that there are challenges to the industry in general, and the mining equipment manufacturer in particular, in creating safer mines.

## BOOK REVIEW

OCDE - INDUSTRIE PETROCHIMIQUE. ASPECTS ENERGETIQUES DES CHANGEMENTS STRUCTURELS. Paris 1985, 180 pages, ISBN 92-64-22683-4, OCDE, 2 rue Pascal, F-75775 Paris Cedex 16. Prix : 95 FF.

L'industrie pétrochimique des pays de l'OCDE, qui a été pendant longtemps l'un des moteurs du développement industriel, a subi au cours des quinze dernières années de graves bouleversements structurels provoqués essentiellement, mais non exclusivement, par les deux chocs pétroliers. De ce fait, il s'impose de réaliser d'urgence un ajustement dont la nécessité est apparue encore plus clairement en 1981-1982, lors de la dernière phase de dépression de cette industrie. Depuis lors, la situation s'est améliorée, mais la pétrochimie n'a pas rattrapé son retard car les ajustements structurels nécessaires ne sont pas achevés : l'offre et la demande n'ont pas été rééquilibrées de façon durable dans tous les pays. De plus, de nouveaux exploitants de grandes usines pétrochimiques, implantées surtout au Moyen-Orient, vont bientôt mettre leurs produits sur le marché, ce qui accroîtra notablement les pressions en faveur de l'ajustement.

Le rapport analyse les principaux facteurs économiques à long terme qui expliquent les difficultés auxquelles doit faire face la pétrochimie. La prévision à moyen terme couvrant la période d'ici à 1990 permet d'identifier les principaux paramètres qui déterminent l'importance et l'orientation de l'ajustement.

MEMENTO DES MINES ET CARRIERES 1985. Paris 1985, 500 pages, Régie publicitaire industrielle, 36 rue du Fer-à-Moulin, F-75005 Paris.

Memento administratif, des fournisseurs, technique et économique des mines et carrières de France.

PAH FROM COAL UTILIZATION - EMISSIONS AND EFFECTS. (ICTIS/TR 29, 1984), London 1984, 118 pages, ISBN 92-9029-109-5, £ 15.00, £ 30.00 (non-member countries).

This review provides a comprehensive introduction to the extensive research work carried out on this multidisciplinary subject in the last few years. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are considered broadly in terms of the coal utilization sectors : residential, heat and power generation, conversion and metallurgical industries and include comparative data for different installation designs and fuels.

Future coal utilization is likely to be concentrated in sectors using effective modern control technology and disposal of the waste products. Hence, it is concluded that a continued utilization of coal is unlikely to lead to significant exposures of the general population to PAH compounds.

THE COST OF LIQUID FUELS FROM COAL : ECONOMIC ASSESSMENT. Report ICEAS/E3/1, November 1984, 60 pages, ISBN 92-9029-101-X, IEA Coal Research, 14/15 Grosvenor Place, London SW1W OEX. Price : £ 35.00 (£ 120.00 for the whole study).

This report is the first part of a study "The cost of liquid fuels from coal" within the Economic Assessment Service (EAS) work programme entitled "The economics of coal conversion". It summarises the conclusions of the study as a whole and also presents a comparison of the various routes to coal liquids.

D. BONIJOLY et H. GERMAIN. HISTOIRE TECTONIQUE POST HERCYNIENNE DU BASSIN D'ALES (GARD). Document du BRGM n° 76, 1985, 25 pages + illustrations, ISBN 2-7159-0040-6, BRGM, BP 6009, F-45060 Orléans Cedex. Prix : 30 FF.

Chronologie des déformations et contrôle structural des minéralisations barytiques.

STATISTIQUES DE BASE DE LA COMMUNAUTE. Comparaison avec certains pays européens, le Canada, les USA, le Japon et l'URSS. CECA-CEEA, 1985, 290 pages, ISBN 92-825-4747-7, Eurostat, Office Statistique des Communautés Européennes, L-2920 Luxembourg.