La marche des hauts-fourneaux au charbon de bois au XIX^{ème} siècle.

Rémy NICOLLE

1.Contexte

Au début du XIX^{ème} siècle, sous l'effet de la Révolution Industrielle, la demande d'acier connut une croissance forte. Malgré le retard pris en Europe continentale par rapport à la Grande Bretagne sur les plans technique et commercial, l'industrie sidérurgique française se développa rapidement (1).

Alors que la quasi-totalité de la fonte était produite en Grande Bretagne par des hautsfourneaux de grande taille, alimentés en coke et soufflés par des machines à vapeur, la production de fonte au charbon de bois dans de petits hauts-fourneaux continua à croître en France pour culminer aux alentours de 1840 (1,2).

Le protectionnisme mis en place à partir de 1822 pour résister aux prix très inférieurs des aciers anglais a probablement contribué au maintien de cette forme de production dans de nombreuses petites forges essaimées le long des cours d'eau. A partir de 1860, néanmoins, le développement important de la production des hauts fourneaux au coke et surtout la suppression des barrières douanières, à la suite des accords de Free Trade libre commerce, conduisit, en quelques années, à la disparition des petits hauts-fourneaux au charbon de bois (1).





Le développement maximal de la production de fonte au charbon de bois correspond à l'émergence des travaux scientifiques sur le haut-fourneau. Ainsi les travaux de Hassenfratz (3), Karsten (4), Dumas (5), et surtout Ebelmen (6), permettent de décrire avec une bonne précision, la marche de ces hauts fourneaux au charbon de bois. En particulier, les travaux d'Ebelmen (6) sur le haut-fourneau de Clerval dans le Doubs constituent le premier travail de description complète et détaillée du fonctionnement du haut-fourneau. Les relire à partir de nos connaissances actuelles, ne manque pas d'intérêt.

2. Les hauts-fourneaux au charbon de bois: quelques caractéristiques

Les travaux de Hassenfratz (3), Karsten (4), Dumas (5) décrivent les dimensions principales des hauts fourneaux au charbon de bois. Les dimensions du ventre sont définies par l'intensité de combustion du charbon, la hauteur de la cuve par la puissance de soufflage des soufflets.

W. Saint-Ange (7) donne une description beaucoup plus longue et détaille en particulier les calculs des dimensions d'un haut-fourneau produisant 4t de fonte par jour avec une mise au mille de charbon de 1200 kg/tonne de fonte. L'intensité de combustion du charbon est comprise, par définition ou plutôt par expérience, comme devant être comprise entre 80 et 100 kg/m²/jour (225 pieds cubes d'air pour 1 kg de charbon).

Ces dimensions sont aussi fonction (au second ordre) de la nature des minerais (fusibles, moyennement fusibles, réfractaires) et des charbons de bois (légers, bonne qualité ou durs).





Figure 2. Haut-Fourneau à charbon de bois (4)

La hauteur totale du haut-fourneau est comprise entre 6 m (18 pieds) et 13,6 m (Sibérie). Elle est égale à au moins 3 fois la largeur du ventre (minerais fusibles) mais peut atteindre 5 fois avec des marches satisfaisantes. Au-delà d'un rapport de la hauteur totale du fourneau à la largeur du ventre de 7, il semble que la marche du haut-fourneau se dégrade.

A partir de la dimension du ventre, on peut déterminer celle du gueulard (comprise entre 1/6 et 1/4 du diamètre du ventre) avec une cheminée de 1,5 à 2m de haut.

La hauteur de l'ouvrage Ho est fonction de la hauteur du haut fourneau:

7<H<8 m Ho=1,3 m

9<H <10 m Ho=1,5 à

1,7 m H>10m Ho=1,9 m.

La hauteur du ventre à la sole du haut-fourneau est comprise entre 1/6 et 1/2 de la hauteur totale ; 1/4 pour les charbons légers et minerais fusibles, 1/3 pour les charbons durs et minerais difficilement fusibles.

Les étalages ont une hauteur et une pente d'autant plus élevée que les minerais sont réfractaires et les charbons durs.

Karsten (4) et de Pawlow (9), donnent les dimensions de plusieurs hauts-fourneaux au charbon de bois dans le monde. On observe des hauteurs variant entre 6m et 23m ; le diamètre du gueulard est proportionnel à la hauteur du haut-fourneau. Le volume utile du haut-fourneau semble lui aussi, une fonction linéaire du diamètre du creuset.



Figure 3. Dimensions des Hauts-fourneaux à charbon de bois



Figure 4. Relation Production - Volume utile pour les hauts-fourneaux à charbon de bois points verts : Pawlow (7) points rouges Karsten (4)

La production du haut-fourneau est haut-fourneau proportionnelle au volume utile (ou au diamètre du creuset). Les productivités de ces hauts fourneaux sont de l'ordre de 1,1 t/m³/j à comparer avec les valeurs voisines de 2 t/m³/j. Les plus faibles poids de laitier, la préparation

de la charge, les grandes dimensions, les hautes températures de vent et les fortes pressions du vent ont contribué à cette évolution.

Les charges enfournées sont dimensionnées en fonction de la hauteur du haut-fourneau et de la nature des minerais :

7 <H < 8 m minerais fusibles : 3 à 3,5 hl réfractaires 4 à 5 hl 9 <H < 10 m minerais fusibles : 6 à 7 hl réfractaires 10 à 12 hl H =12 m minerais fusibles: 15 à 16 hl réfractaires 20 à 22 hl

3. Les conditions de marche du haut fourneau de Clerval vers 1840

3.1. Dimensions du haut-fourneau de Clerval

Entre 1839 et 1848, Ebelmen (6) réalisa plusieurs essais sur le haut-fourneau de Clerval: analyses du gaz de gueulard, sondages verticaux avec analyses de gaz, récupération d'échantillons de minerais enfournés à diverses profondeurs dans le haut-fourneau, détermination des températures à diverses profondeurs dans la cuve.

Le haut fourneau de Clerval changea un peu dans cette période. Ses caractéristiques principales sont présentées figure 5.

Diamètre au gueulard a 0,67		
Hauteur de la cuve B 5,67	Diamètre au queulard	m 56
Diamètre au ventre C 2,16	Hauteur de la cuve	6.67
Hauteur des étalages 2, 12	Hauteur de la partie cylindrique	0.50
Diamètre de l'ouvrage an raccor-	Diamètre au ventre	2,50
dement avec les étalages c 0,62	Hauteur des étalages	2,03
Hauteur de l'ouvrage 0;44	Hauteur de l'ouvrage	0,40
Largeur devant la tuyère d 0,44	Hauteur du creuset	0,40
Hauteur totale du fourneau H 8,67	Distance de la tuyère au contrevent.	0,58
Du fond du creuset au ventre 3,00	Hauteur totale du fourneau	10,00

Figure 5. Dimensions principales du haut-fourneau de Clerval en 1841 (gauche) et 1848 (droite) (6)



Figure 6. Profil du haut-fourneau de Clerval (6)

3.2. Conditions de marche en septembre 1841

3.2.1. Enfournements

La marche du haut fourneau au cours du mois de septembre 1841, pendant lequel ces essais ont été réalisés était la suivante:

Charbon de bois 391,05 m³ soit 90 045 kg

Castine 15,52m³ soit 22 700 kg

Minerais en grains de La Chapelle 85,89 m³ soit 154 800 kg

Minerai Calcaire de Laissey 44,25m³ soit 788 00 kg

La production a été de 61 170 kg de fonte (19 475 kg de gueuses, 13 685 kg de sapots 2^{ème} fusion, 17 021 kg sableries et moulages, 10 989 kg bocages fonte pour cubilot)

La charge unitaire produit 78,1kg de fonte; elle est chargée toutes les 45 mn environ. On coule toutes les 20 charges.

	m.e	
Charbon	0,500 pesant	t 15 kil.
Castine	0,020	29
Minerais en grains	0,110	198
Mineral calcaire]		
de Laissey om.e.	,050 à 0 ,060	89 à 107
(Doubs))		

Figure 7. Enfournement du haut-fourneau de Clerval (1841) (6)

La température du vent est de 175 à 190°C.

	Kg/tf
Lit de fusion	4190
Minerai	3819
Charbon	1472
Castine	371
Minerai calcaire	2531
Minerai en grains	1288

Figure 8. Enfournement du Haut-Fourneau de Clerval (1841) Mises au mille

On notera les mises au mille très élevées:

- Minerai 3 819 kg/tf, conséquence de minerais pauvres (Fe<40%) carbonatés et contenant 12,5% d'eau (on ne connaît pas la part de l'eau de constitution et de l'eau des hydrates; on supposera que, comme pour le minerai lorrain, l'eau de constitution est de 8% environ).

- Charbon 1 472kg/tf: ce charbon de bois contient 13% de matières volatiles et 8% d'eau

Mais la mise au mille demeure élevée en raison de la marche à très faible température de vent et à fort poids de laitier

Analyse des minerais

		Chapelle St Quillain
	Laissey	
Eau	10,0%	15,0%
CaCO₃	36,8%	
Fe ₂ O ₃	36,2%	59,6%
MnO	0,4%	0,4%
Al ₂ O ₃	3,6%	7,2%
SiO ₂	12,6%	17,8%
Mise au mille	1288,2	2530,65

Figure 9. Analyse des minerais enfournés à Clerval

Les analyses de minerais proviennent de prélèvements faits lors d'essais de réduction au laboratoire.

Les analyses du lit de fusion recalculées à partir de ces analyses sont sensiblement différentes de celle donnée lors de l'essai de mesure des compositions du gaz dans le haut fourneau de Clerval en 1 841 (quantité de CaCO₃ moins importante: 880 kg par rapport à 1 220kg, quantité de silice plus importante 789kg vs 638kg, quantité de fer enfourné plus élevée). On retiendra l'analyse du lit de fusion proposée pour la période de l'essai.

Charbon		Kg/tf
Eau	8,0%	118
Carbone	88,0%	1199
Cendres	3,1%	42
MV	13,0%	177
C (MV)	4,0%	55

H ₂ (MV)	2,8%	39
O ₂ (MV)	6,4%	88

Figure 10. Analyse des charbons de bois enfournés à Clerval (1841)

En 1848, la marche du haut-fourneau n'avait pas beaucoup changé. Il était soufflé par du vent froid

Charbon de bois	m.c 0,500	pesant	kil 115	
Minerais en grains divers	0,100	_	180	
Minerai calcaire de Laissey	0,065	~ · .	115	310
Castine	0,010		15	
	200000			

Figure 11. Enfournement du haut-fourneau de Clerval (1848) (6)

Produisant pour 32 charges par jour, 2800 à 2900 kg fonte/j

Les hauteurs de couche chargées au gueulard étaient environ 1,5m pour le coke et 0,4m pour le minerai.

3.2.2 Analyse du gaz de gueulard

Ebelmen fut le premier à mettre au point l'analyse des gaz dans la sidérurgie. Il était, en effet, très intéressé par le parti que l'on pouvait tirer des gaz abondants générés par les cokeries ou les hauts fourneaux.

Analyse du gaz de gueulard

					Моу	Moy fin
СО	24,36	23,49	23,44	22,79	23,52	20,82
CO ₂	12,01	12,85	12,89	13,33	12,77	11,3
H ₂	5,71	6,01	5,75	5,82	5,823	5,153
N ₂	57,92	57,65	57,92	58,06	57,89	51,23
H ₂ O	11,42	11,42	11,42	11,42	11,42	11,5

Débit vent sec: 4 733,9 m³N/tf

Figure 12. Analyses des gaz de gueulard réalisées par Ebelmen à Clerval (1841)

Pour l'analyse du gaz de gueulard j'ai pris la moyenne des 4 analyses faites par Ebelmen en supposant en outre que la teneur en CH₄ du gaz de gueulard était de 0,75% (comme observé en 1848 sur ce même haut-fourneau). En outre la valeur de l'humidité de 11,5% correspond à la moyenne des analyses faites sur le gaz de gueulard.

CO	20,41%

CO ₂	11,50%
CH ₄	0,76%
H ₂	3,72%
N ₂	51,95%
H ₂ O	11,5%

Figure 13. Analyse moyenne du gaz de gueulard (1841) recalculée

4. Les phénomènes se déroulant dans un HF à charbon de bois

Les travaux d'Ebelmen (analyses de gaz prélevés à plusieurs niveaux au moyen d'un tube de fusil, mesure de température à l'aide d'observation de la couleur de boîtes récupérées à divers niveaux ou de fils de divers métaux argent, cuivre, or, fer..., récupération et analyse de matières enfournées dans des boîtes récupérées à divers niveaux).

GAZ PRIS AU-DESSOUS DU GUEULARD.	A I I	nètre.	A 3 n	nètres.	A 6 1	aêtres.	A 810,55.	A la tympe.
	1.	. 2.	3.	4.	5.	6.	7.	ş .
Acide carbonique Oxyde de carbone Hydrogène. Hydrogène protocarboné Azote.	12,01 24,65 5,19 0,93 57,22	11,95 23,85 4,31 1,33 58,56	4,14 31,56 3,04 0,34 60,92	4,23 31,34 2,77 0,77 60,89	0,49 35,05 1,06 0,36 63,04	0,07 35,47 1,09 0,31 63,06	0,00 37,55 1,13 0,10 61,22	0,93 39,86 0,79 0,25 58,17
Totaux	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Oxygène pour 100 volumes d'azote	42,5	40,8	32,7	32,7	28,5	28,2	30,7	35,8
Vapeur carbone pour 100 volumes d'azote	32,8	31,7	29,6	29,6	28,5	28,5	30,7	35,3

Figure 14. Sondages verticaux dans le haut-fourneau de Clerval réalisés par Ebelmen (1841) (6)

GAZ POUR 100 EN POIDS.	PROFONDEUR AU-DESSOUS DU GUEULARD.					A 0",44 au-dessus	
	Au gueulard.	1m ,33	2m,67	4 m,00	5m,33	5ª,67	de la tuyère.
Azote Acide carbonique Oxyde de carbone Hydrogène	56,25 19,75 22,75 0,35	56,16 21,36 21,51 0,42	56,55 21,00 22,00 0,38	57,59 13,60 27,30 0,28	62,00 3,58 34,2 5 0,26	64,50 35,70 0,14	57,30 0,50 42,15 0,10
Total	99,10	99,45	99,93	98,77	100,09	100,34	100,05

Haut fourneau au charbon de bois, de Clerval. (Analyse d'Ebelmen.)

Haut fourneau de Clerval, au charbon de bois. (2º analyse d'Ebelmen, 1848.)

GAZ POUR 100 EN POIDS.	PROFONDEUR AU-DESSOUS DU GUEULARD.							
	1 m	etre.	3 mè	elres.	6 m	elres.	8¤,55	A la tympe.
Azote Acide carbonique Oxyde de carbone Hydrogène prolocarboné Hydrogène Total	56,56 18,66 24,18 0,26 0,37	57,75 18,56 23,35 0,75 0,30	61,30 6,56 31,71 0,20 0,22 99,99	61,29 6,70 31,90 0,44 0,20 100,53	64.10 0,79 35,50 0,21 0,07 100.67	64,11 0,11 35,70 0,19 0,08	62,10 37,80 0,06 0,08	58,80 1,46 40,22 0,15 0,05

Figure 15. Sondages d'Ebelmen dans le haut-fourneau de Clerval (1848) d'après de Vathaire (1867) (10)

Les points suivants en ressortent:

1. Une basse température de gueulard: en position haute de chargement, le soufre ne fond pas (T <112° C), en position basse de chargement, le soufre est fondu 100° C <T <200° C). Il est même rapporté que parfois, le gaz de gueulard est saturé en eau (fumées troubles), de sorte que la température du gaz pourrait baisser jusqu'à 50-60°C, température correspondant au point de rosée d'un gaz contenant 12 à 13% eau.

2. A une profondeur de 2,5m, soit 2h après l'enfournement, à une température probablement voisine de 500°C, les matières récupérées présentent les caractéristiques suivantes: - Le charbon de bois est resté identique au charbon de bois enfourné (MV=12,8%)

- Les minerais enfournés contiennent moins d'eau: 5,2% pour le minerai de La Chapelle et 3,8% pour le minerai de Laissey. Le minerai de La Chapelle a commencé sa réduction (10,5% Fe₃O₄ et 56,2% Fe₂O₃ y= 1,472 atO/at Fe) tandis que le minerai de Laissey est identique à celui enfourné.

3. A une profondeur de 4,25m soit environ 4h30 après l'enfournement, la température de 700°C est atteinte (boîte rouge sombre). Les matières enfournées présentent les caractéristiques suivantes:

- Le charbon de bois a dégagé une partie de ses matières volatiles (MV=6,5%)
- Le minerai de La Chapelle est réduit en magnétite et wüstite (FeO 29% Fe₃O₄ 36,5% y= 1,18 at O/at Fe), le minerai de Laissey est réduit en magnétite (12,7% FeO et 27,8% Fe₃O₄ y=1,24 at O/at Fe). La décomposition des carbonates n'a pas commencé (CaCO₃ = 40,6%). Le minerai est complètement déshydraté.

4. A une profondeur de 5m soit environ 5h30 près l'enfournement (8 charges), la température de 800°C (boîte rouge cerise). Les matières enfournées présentent les caractéristiques suivantes:

- Les matières volatiles du charbon ont presque totalement disparu (MV=3,2%)
- Le minerai de La Chapelle est réduit en magnétite et wüstite (50,9% FeO 16,9% Fe₃O₄ y= 1,08 at O/at Fe) ainsi que le minerai de Laissey (10,9% FeO 30,7% Fe₃O₄ y=1,24 at O/at Fe). La castine a commencé sa décomposition (CaCO₃ 26,6% CaO 4%)

5. A une profondeur de 5,7m soit environ 6h25mn après l'enfournement la charge a atteint une température supérieure à 1000°C. Les matières enfournées qui se situent légèrement audessus du raccordement étalages cuve, ont les caractéristiques suivantes:

- Les matières volatiles du charbon ont disparu (MV=0,8%)
- Le minerai de La Chapelle est en fusion partielle (Fe métal 26,7% FeO 35% y= 0,75 atO/atFe), le minerai de Laissey est partiellement réduit (Fe métal 10% FeO 30,2% Y=1,18 atO/atFe) et la castine est complètement décomposée (CaO 37,4%). Le maintien du degré d'oxydation du minerai de Laissey au niveau de 1,2 fait penser à une décomposition de la castine contenue dans le minerai calcaire et son remplacement par des ferrites de chaux (Ferrite monocalcique Fe₂O₃ CaO) dont le composé en équilibre avec la wüstite est C3WF (CaO 3FeO Fe₂O₃) de degré d'oxydation Y=1,2 atO/atFe). L'abondance de la chaux dans ce minerai autorise les combinaisons avec le fer (ferrites) et la silice (silicates) tout en laissant encore de la chaux libre.

	· · · · ·		PROFO	abeca.	
		A 2",50 3' cbarge.	4°,35 6' charge.	4 5",00 8" charge.	A. 5°,70 11° charge.
	too parties se reduisent à	89,30	82,31	81,22	72,91
A CHAPELL	100 parties ont Bau perdu. Oxygène	10,40 0,30	14,40 3,30	15,00 3,78	15,00 12,09
CRAI DE L	100 de peroxyde Oxygène de fer ont perdu.	o,48	3,55	6,33	20,16
W	Vitesse de réduction moyenne.	0,16	1,69	0,39	4,61
	100 parties se réduisent à	93,60	88,79	84,74	68,12
E LAISSEY.	ont perdu. Kau Oxygène Acide carbonique	6,40 0,00 0,00	10,00 1,31 0,00	10,00 1,66 3,60	10,00 5,88 16,00
MINERAL D	too de peroxyde de fer ont perdu. } Oxygène	0,00	3,34	4,58	16,24
	Vitesse de réduction moyenne.	0,00	1,12	0,62	3,89

Figure 16. Analyse des solides retirés de la cuve par Ebelmen (6)

On constate bien ici que la réduction s'effectue en deux étapes (il y a deux maximas de vitesse) correspondant à la réduction hématite wüstite et wüstite fer (en fait au voisinage de la wüstite, il y a diminution de la force motrice de la réduction ainsi qu'on le voit sur le diagramme opératoire présenté figure 35 et sur les courbes de réduction des minerais figure 20.

On peut, à partir des indications de températures d'Ebelmen, tenter de tracer le profil de température du haut-fourneau (Figure 17). On observe bien une inflexion de la courbe de température aux environs de 800°C qui reflète l'existence de réactions endothermiques (ici, il s'agit de la décomposition des carbonates et de l'émission des matières volatiles). La réaction de Boudouard associée à la réduction des oxydes de fer (réduction directe) est ici de second ordre (quantité de réduction directe y=0,063 atO/at Fe). La zone chimiquement active du haut fourneau a une hauteur très limitée (de l'ordre de 2m). Le haut fourneau à charbon de bois de cette époque fonctionne comme un four à cuve de pré-réduction d'aujourd'hui ; la quasi-totalité de la réduction des oxydes de fer est réalisée de manière indirecte par le gaz sans réduction directe par le carbone.



Figure 17. Profil de température dans le haut-fourneau de Clerval

Le profil de température (approximatif) établi à partir de la couleur des boîtes extraites du haut fourneau (Figure 17), met en évidence un fort ralentissement des échauffements aux environs de 800°C; il faut y voir la conséquence des importantes réactions endothermiques de décomposition de la castine et des carbonates contenus dans les minerais ainsi que de l'évolution des matières volatiles contenues dans le charbon de bois. Par ailleurs, il est vraisemblable que l'échauffement des matières au voisinage du gueulard est très lente en raison du séchage des matières humides enfournées.



Figure 18. Analyse de gaz à diverses profondeurs dans la cuve rapport C/N₂



Figure 19. Analyse de gaz à diverses profondeurs degré d'oxydation

En 1848, l'échauffement et la transformation des matières sont plus rapides et on observe une translation des réactions vers le gueulard d'une hauteur de 1,5 à 2m (Figures 18 et 19).



Figure 20: Réduction des minerais de La Chapelle et Laissey

Les courbes de réduction des oxydes de fer en fonction de la hauteur dans le haut-fourneau montrent un comportement fort différent des deux minerais (Figure 20). La réduction se déroule sur une hauteur de 4m.

La cinétique de réduction du minerai acide de la Chapelle présente une inflexion aux alentours de Y=1,05 atO/atFe; la proximité des équilibres de réduction wüstite-fer contribue à diminuer la force motrice de la réaction sans toutefois l'annuler. Il est probable que la décomposition des carbonates conduise à un écart à l'équilibre important (Figure 35).

La cinétique de réduction du minerai basique de Laissey présente un palier au voisinage de Y=1,2 at O/at Fe. La présence de quantité importantes de chaux dans ce minerai contribue à la formation de ferrites de chaux dont Fe₂O₃ 3FeO CaO de degré d'oxydation 1,2 atO/atFe. L'ensemble du fer est alors converti un ferrite de chaux dont les équilibres de réduction sont beaucoup moins favorables que ceux des oxydes de fer pur. On observe donc une zone de composition constante du minerai de Laissey (tant que le degré d'oxydation du gaz est supérieur à celui correspondant à la réduction de Fe₂O₃ 3FeO CaO en wüstite saturée en chaux).

Cette observation constitue la première (et probablement la seule) observation de la réduction de charges mixtes dans le haut-fourneau, les réactions de réduction procédant différemment selon les minerais en fonction de leur composition et de leur réactivité.

5. Les bilans du haut-fourneau

5.1. Bilans Laitier et Fer

1. Calcul du poids de laitier

Entrées		Kg/tf
Eau	12,50%	477
CaCO ₃	21,00%	880
Fe oxydes	39,20%	1497
MnO	0,70%	27
SiO ₂	20,00%	789
Al ₂ O ₃	6,60%	269
Fe	27,20%	1039

Figure 21 Analyse élémentaire et flux des enfournements minéraux

Analyse du laitier

SiO ₂	49,66%
Al ₂ O ₃	16,66%
CaO	32,58%

Figure 22. Analyse du laitier du Haut-Fourneau de Clerval (calculée)

La mise au mille laitier, calculée à partir des enfournements de minerais enfournés et de charbon de bois (en supposant que les cendres du charbon sont composées de 60% SiO₂ et 40% CaO) et en diminuant de la silice réduite en silicium de la fonte, est de 1510 kg/tf.

La présence de MgO n'est pas signalée dans les enfournements. La fonte produite étant une fonte grise, on suppose qu'il n'y a pas de FeO dans le laitier.

La composition calculée du laitier est voisine de celles rapportée pour d'autres hauts fourneaux de la même période (voir annexe 1).



Figure 23. Diagramme ternaire et position du laitier du Haut-Fourneau de Clerval

Le point représentatif de la composition du laitier de ce haut fourneau est voisin d'une vallée très basse du diagramme de phases CaO SiO₂ Al₂O₃ avec une température de liquidus voisine de 1350°C. Avec ces laitiers, le coefficient de partage du soufre(S_L/S_f) semble se situer aux environs de 80 (Karsten).

2.Bilan Fer

Fe minerait	27,20%	1039
Fe fonte		945,1

Figure 24. Bilan fer du Haut-Fourneau de Clerval

Le bilan fer est loin de boucler. Il manque près de 100kg de fer. Trois causes sont possibles:

- Des envols dans les poussières; ici on ne connaît pas les quantités de poussières émises lors du chargement, mais cette hypothèse semble la plus vraisemblable.

- La présence de billes de fer dans le laitier

- La présence de fer oxydé non analysé ici dans le laitier. Comme la fonte produite ici est une fonte grise, il est peu probable que le laitier contienne des quantités importantes de FeO comme on l'observe lors de la production de fontes blanches (voir annexe 1).

5.2 Bilans Carbone, Oxygène et Hydrogène à partir de l'analyse du gaz de gueulard

5.2.1 Bilan Carbone et calcul du volume de gaz de gueulard sec (et humide)

			=
	ENTREES		SORTIES
	(kg/tf)		(kg/tf)
Charbon	1187	Fonte	35
Carbonates	106	Gaz	1258
	1293		

Figure 25. Bilan carbone du haut-fourneau

Débit gaz de gueulard humide 7 178,1 m³N/tf

Débit de gaz de gueulard sec 6244,9 m³N/tf

5.2.2 Bilan Azote Calcul du volume de vent et du carbone brûlé aux tuyères

Analyse du gaz de gueulard

CO	20,41%	1465,1 m ³ N
CO ₂	11,50%	825,2 m ³ N
CH ₄	0,76%	54,7 m ³ N
H ₂	3,72%	266,7 m ³ N
N ₂	51,95%	3740,8 m ³ N
H ₂ O	11,5%	825,2 m ³ N

Figure 26. Analyse et débit du gaz de gueulard

Débit vent sec: 4733,9 m³N/tf

	Sec	Sec	Sec	Sec	Moy sec	Moy humide
CO	24,36	23,49	23,44	22,79	23,52	20,82
CO ₂	12,01	12,85	12,89	13,33	12,77	11,3
H ₂	5,71	6,01	5,75	5,82	5,823	5,153
N ₂	57,92	57,65	57,92	58,06	57,89	51,23
H ₂ O	11,42	11,42	11,42	11,42	11,42	11,5

Figure 27. Analyses de gaz de gueulard par Ebelmen (1841)

Pour l'analyse du gaz de gueulard, j'ai pris la moyenne des 4 analyses faites par Ebelmen en supposant en outre que la teneur en CH₄ du gaz de gueulard était de 0,75% (comme observé en 1848 sur ce même haut-fourneau). En outre la valeur de l'humidité de 11,5% correspond à la moyenne des analyses faites sur le gaz de gueulard.

L'examen de la littérature permet de comparer les résultats de marche du haut fourneau de Clerval à ceux de la même époque, donnés dans la littérature par Macher, Karsten et Hassenfratz et d'établir la cohérence des résultats.

LIEUX DÉS FOURNEAUX.	Propostion de charbon par 100 parties de fonte.	Quintena de fonte par a4 heures	Livres de charbon.	Pieds cub. d'sir staosphé- rigae.	L'vrap d'oxigina contennes	Drigine par tos part. de charbos.	Hauteur des four- nesux.
DES FOURNEAUX. 1. CLRINFRIE. De la famille de Rauscher	100 parties de fonte. 100 parties de fonte. 138 136 128 128 156 156 184 150 184 150 184 150 184 150 184 150 184 150 184 150 184 150 167 167 117 160 167 117 160 167 117 160 167 117 160 117 167 117 167 117 117 118 117 167 117 118 117 167 117 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 117 160 160 117 160 117 160 117	par a4beures 	ebarbom. 7038. 7072. 7168. 7371. 11180. 8060. 8784. 88924. 1214. 11830. 7910. 7920. 7980. 75880. 14863. 14615. -	1200phé- rigae. - 576000 - 720000 - 720000 - 720000 - 720000 - 864000 1008000 - 791000 1008000 - 791000 1008000 - 791000 - 648000 - 792000 1224000 - 806400 1 25000 2 160000 2 160000 - 720000 2 160000 - 720000 - 648000 - 720000 - 72	Conserne -11503- -14379- -14379- -14379- -14379- -15816- -17254- -20130- -20582- -2	· 163. · 163. · 163. · 203. · 200. · 200.	4. 50ar Des Dr.
74. Eisen-ertz. 77. BASE-HORGER. Mitter Walde- STUCK-OFFLN.		80 - 110 64	8560- - 20010- - 12928-	1 151000 1 440000 1 728000	·28757. ·34509.	· 143 · ·	··· 30· ·· 30·
 79. CLERNTHE. Dans le Loeling. 79. STTRIE. Eisen-ertz. 80. CLENTOL. Feistritz. 81. Près Althammer. 85. Kropp. 87. CROATIE. Segnearie de Brod 89. BASI-HONGRIE. Teisholz. 90. HESSE. Schmalkalden. 	· 212. · 200. · 182. · 188. · 156. · 315. · 287. · 461.	· 18 · · · 33 · · · 16 · · · 16 · · · · 16 · · · · ·	3096. 6400- 29:2- 3008. 3432. 3575. 1112. 5993.	- 345600 - 345600 - 288000 - 288000 - 345600 - 504000 - 504000 - 324000	-69018 -59515 -57515 -57515 -69018 -10065 -11503 -64708	· 173. · 108. · 198. · 191. · 101. · 201. · 281. · 668. · 108.	19- 19

Figure 28. Conditions de marche des hauts-fourneaux au charbon de bois d'après Hassenfratz (2)



Figure 29. Calcul du débit de vent spécifique pour divers hauts-fourneaux au charbon de bois

Ce graphique de la relation débit vent production du haut fourneau montre une dispersion considérable des résultats de marche des hauts fourneaux recensés par Marcher et rapportés par Hassenfratz (2); il est certes le fruit d'erreurs de mesure probablement, de rendements de récupération du fer bien inférieurs à 1, mais on peut aussi penser qu'il y avait des fuites de vent importantes. (En vert le point figurant le HF de Clerval).

Bilan H₂			
Humidité air	4,2	Gaz	97,5
Charbon	51,7	CH₄	9,6
H ₂ O minerais	53,0		
	108,9		107,1

E 7 7	Dilan		anàna
5.Z.J	Dilali	пушк	Jyene

Figure 30. Bilan hydrogène du Haut-Fourneau de Clerval

On ne connaît pas la part d'humidité et la part d'eau de constitution des minerais. Par analogie avec les minerais lorrains, on supposera que l'eau de constitution est de 8% Donc: eau de constitution = 305,5kg/tf humidité: 172,5 kg/tf (lit de fusion) + 118kg/tf (charbon de bois) = 290,5 kg/tf

5.2.4 Bilan Oxygène

Bilan oxygène	Kg/tf		Kg/tf
Air	1406	Gaz	2813
Charbon	88		
Carbonates	282		
Oxydes de fer	450		
Humidité air (8g/m ³)	34		
Silicium	23		
Hydrates + humidité	529		
	2811		

Figure 31 . Bilan Oxygène du Haut-Fourneau de Clerval

5.3 Bilan thermique global

Apports thermiques:

Chaleur sensible du vent humide 4770,3 m³/tf T vent 182°C	1377,4 MJ
$N_2 3740.8 \text{ m}^3 N$ $O_2 982.4 \text{ m}^3 N$ $H_2 O 47.2 \text{ m}^3 N$	
Formation du CO et CO₂ du gaz de gueulard MJ	18389,8
CO 1465,1 m ³ N 6986,3 MJ CO ₂ 825,2 m ³ N-197m ³ N (décarbonatation)= 62	27,2 m ³ N
Formation H₂O dans le haut fourneau MJ	605
432,3 m ³ N H ₂ (H ₂ charbon)-266,7m ³ N (H ₂ gueulard)-2*54,8 (CH ₄ gueulard)	56 m³N
Formation des silicates MJ	545,5
1043 kg gangue minerais	
TOTAL Apports MJ	20917,7
Apport total charbon de bois	38632,5
MJ Chaleur latente du gaz gueulard	23
649,5 MJ	
Besoins thermiques:	
Chaleur sensible du gaz humide température ~50°C MJ	271,2
Vaporisation de l'humidité des charges 289,6 kg H ₂ O MJ	707,5

Cracking des matières volatiles du charbon 1MJ/kg (8%O2) MJ	1667,5
Déshydratation des minerais 305,5 kg H_2O MJ	756,2
Décarbonatation de la castine et des minerais 880kg castine Désoxygénation des oxydes de fer 1497 kg Fe ₂ O ₃ MJ	1595,2 MJ 7738,0
Régénération du CO (réduction directe)	207,3
MJ Désoxygénation du silicium de la fonte 12 kg Si ou 26 kg SiO ₂	427,2
MJ	
Enthalpie de la fonte 1096 kg 1,37MJ/kg 1450°C MJ	1556,1
Éléments dissous dans la fonte C+Si	392,3
MJ Enthalpie du laitier 1512kg 1400°C	2756,4
MJ TOTAL besoins	18075,1
MJ	
Pertes & omissions MJ	2842,6

Figure 32. Bilan thermique du Haut-Fourneau de Clerval



Figure 33. Calcul des pertes thermiques des hauts-fourneaux au charbon de bois

Si l'on reprend les résultats des hauts fourneaux à charbon de bois rapportés par Karsten et Marcher, la consommation horaire de charbon s'écrit: CF=P_h+MF

Avec

F production de fonte par heure

C mise au mille charbon

M mise au mille charbon hors pertes thermiques

P_h Pertes thermiques horaires en équivalent charbon

d'où: C=P_h/F+M

On trouve alors: M= 1212,5 charbon /tf et P_h équivaut 107,15kg/h charbon brûlé en CO aux tuyères soit (4,935-1)MJ par m³CO formé ; les pertes estimées sont donc de 2810MJ/tf, résultat du même ordre de grandeur que celui donné par le bilan thermique du haut fourneau de Clerval (3343MJ/tf).

5.4 Calcul de la température de flamme: 1602°C

On suppose que le charbon (1077,1 kg C) est échauffé à 1400°C ; un bilan enthalpique de la combustion en CO du charbon de bois aux tuyères permet de calculer la température de flamme.

Composition du gaz tuyères 5799,7 m³N/tf:

 $2011,9\ m^3N\ CO\ 34,7\%\ 47,2\ m^3N\ H_2\ 0,8\%\ 3740,8\ m^3N\ N_2\ 64,5\ \%$

en accord avec l'analyse d'Ebelmen rapportée par de Vathaire CO % 35,7 H₂ 0,14%

N₂ 64,5%

Il y a bon accord entre les calculs et les analyses réalisées in-situ dans le HF de Clerval par Ebelmen.

Analyses	de	gaz	in-situ	par	Ebelmen	(niveau	des	étalages	-5,67m	par	rapport	au
gueulard)												

	35,51	34,82	34,89	34,81	35,01
CO	%	%	%	%	%
	0,00	2,00	1,98	2,12	1,53
CO ₂	%	%	%	%	%
	1,58	0,00	0,00	0,00	0,40
H ₂	%	%	%	%	%
	62,90	63,17	63,12	63,06	63,07
N ₂	%	%	%	%	%
					0,041
$CO_2/(CO+CO_2)$					7
					0,993
$H_2O/(H_2+H_2O)$					7
(CO ₂ +H ₂ O)/(100-					1,749
N ₂)					1
					1,006
H_2/N_2					3
					0,579
C/N ₂					2

Figure 34. Analyses de gaz dans les étalages par Ebelmen (1841)

5.5. 5.5 Bilans étagés

Bilan oxygène étagé (diagramme de Rist)



Figure 35. Chemin de réduction du Haut-Fourneau de Clerval (1841)

Sur la base de cette description du haut-fourneau à charbon de bois, on peut tracer le chemin de réduction, relation entre le degré d'oxydation des solides et du gaz dans un réacteur gaz solides à contre-courant. On reconnaît la courbe verte, tracée à partir du diagramme de Chaudron, correspondant aux équilibres de réduction (ici à 800°C) et limitant le domaine interdit et le chemin de réduction tracé en rouge. Les points rouges matérialisent le chemin de réduction des matières dans le haut-fourneau (relation degré d'oxydation du gaz / degré d'oxydation des solides) en accord avec la théorie (13).

Ce chemin peut être morcelé en plusieurs étapes:

- 1. Le séchage des matières à 100°C
- 2. La déshydratation des matières à 300°C
- 3. La réduction en Wustite à 750°C
- 4-5. L'émission des matières volatiles et la décarbonatation à 800°C
- 6.La fin de la réduction indirecte des oxydes de fer entre 800 et 1000°C
- 7.La réduction directe limitée des oxydes de fer y_d=0,063 at O/at Fe.

La décomposition des matières volatiles et des carbonates à une température voisine de 800°C empêche l'approche de l'équilibre de réduction wüstite-fer et se traduit par une augmentation de la pente de la droite opératoire, donc de la mise au mille du haut-fourneau.

On reconnaît enfin, en pointillés verts, le profil correspondant à F3WC (Fe₂O₃ 3FeO CaO) qui constitue très probablement le minerai calcaire dans la zone du haut-fourneau voisine de 800°C. La présence de ce composé se traduit aussi par un profil d'équilibre moins favorable (ligne pointillée), par une pente plus élevée de la droite opératoire et donc par une mise au mille plus élevée.



Bilan thermique étagé (diagramme de Reichardt)

Figure 36. Diagramme de Reichardt du Haut-Fourneau de Clerval

Le diagramme de Reichardt est la courbe reliant la température du gaz et des solides à leur variation d'enthalpie. On suppose que la capacité calorifique du gaz est, en première approximation, constante. La variation d'enthalpie du gaz est donc décrite par la courbe rouge une droite dont la pente est égale au produit du débit spécifique de gaz (par tonne de fonte) par la capacité calorifique de celui-ci (en MJ/°C). La variation d'enthalpie des solides est décrite par la courbe bleue où les segments verticaux représentent les besoins endothermiques successivement des réactions de séchage, déshydratation et réduction des minerais de fer, les segments pentus représentent les besoins d'échauffement de la charge (minerais, charbon de bois, fondants) produits des débits de matières par leurs capacités calorifiques. La courbe des solides se rapproche à certains endroits de celle du gaz, en particulier au voisinage de 800°C, ce qui correspond à un pincement thermique ; au point de pincement, l'écart de température entre gaz et solides, voisin de zéro entraîne un ralentissement des échanges de chaleur et donc une stabilisation de la courbe de température des solides et du gaz. On observe trois pincements thermiques: l'un au voisinage de 100° C correspondant à l'évaporation de l'eau, l'autre au voisinage de 300°C correspondant à la décomposition des hydrates, le dernier 800°C correspondant essentiellement à la décomposition des carbonates. Ceci permet d'expliquer le ralentissement des échauffements de la charge au voisinage de 800°C (figure 17). Une situation déjà soulignée par J.Michard (14) lors de l'élaboration directe des minerais lorrains

6. Conclusions

La marche des hauts-fourneaux au charbon de bois au XIX^{ème} siècle a pu être caractérisée à partir des travaux publiés de plusieurs auteurs: Dumas, Karsten, Hassenfratz et surtout Ebelmen dont les sondages et analyses de gaz dans plusieurs hauts-fourneaux dont celui de Clerval dans le département du Doubs apportent tous les éléments pour caractériser la marche de ce haut-fourneaux par ses bilans matières, énergie et à l'aide des outils usuels aujourd'hui, de synthèse de la marche du haut-fourneau (diagramme de Reichardt et diagramme de Rist).

Ces dépouillements confirment les points suivants:

1. Le bilan fer du haut-fourneau boucle à 90% environ suggérant des pertes de fer plus probablement sous forme de poussières au gueulard mais aussi peut-être par entraînement dans le laitier sous forme de billes ou peut être aussi sous forme d'oxyde (non analysé ici); toutefois, la fonte produite étant une fonte grise, il est peu probable que le laitier contienne des quantités importantes de FeO comme on l'observe dans les laitiers de production de fontes blanches

2. L'utilisation de minerais pauvres se traduit par un poids de laitier de l'ordre de 1500kg/tf. Ce laitier se situe dans un domaine de composition dont la température de liquidus est inférieure à 1300°C. Il est probable que la composition de la charge ait été réglée soit par l'expérience, soit à l'aide des essais de réduction fusion en boites étanches dans un four à réverbère telles que relatées par Hassenfratz.

3. La faible température de vent conduit à des mises au mille vent très élevées (4700m³/tf); le haut fourneau se comporte donc comme un four à cuve de réduction directe (où la réduction est réalisée quasi complètement par le gaz). Taux de métallisation final d'environ 96%

4. La mise au mille élevée est aussi la conséquence de la mise au mille élevée du laitier (1,5t/tf) et de l'importance des réactions de séchage, de décarbonatation, de déshydratation et de dé-volatilisation qui se déroulent dans le haut-fourneau. La réaction de décarbonatation se traduit par une inflexion des échauffements et l'amorce d'une zone de réserve thermique au voisinage de 800°C.

5. Le bilan thermique permet de déterminer les pertes thermiques (élevées) de ces petits hauts-fourneaux, voisines de 3000MJ/tf. Cette valeur semble cohérente avec les valeurs estimées des pertes thermiques sur d'autres hauts-fourneaux de même type opérant aux XVIII et XIX^{ème} siècles dans plusieurs pays.

6. Enfin, les sondages matières et gaz à l'intérieur du haut-fourneau permettent de compléter l'image de ce haut-fourneau et en particulier des phénomènes de réduction qui s'y déroulent

Bibliographie

1. R.Nicolle Some steps in the early development of coke manufacture & use in France & Belgium Revue de Métallurgie 109, 55–72 (2012) -Der Kokshochofen Entstehung, Entwicklung und Erfolg von 1709 bis in die Gegenwart ISBN: 978-3-8375-0725-6 2014

2 JH.Hassenfratz La sidérotechnie ou l'art de traiter les minerais de fer pour en obtenir de la fonte, du fer et de l'acier 1812

3. CJB.Karsten La métallurgie du fer traduit par FJ.Cullmann seconde édition TII Metz 1830 Thiel editeur

4 JB.Dumas Traité de Chimie appliqué aux arts Tome 1 Tome 4 Atlas Paris 1828

5. Walter de Saint Ange Métallurgie Pratique du fer Paris Mathias 1835-1838

- 6. M.Salvetat Recueil des travaux scientifiques d'Ebelmen Tome 2 Paris 1855 Mallet-Bachelier
- RF.Tylecote The charcoal blast furnace and the finery in the prehistory of Metallurgy in the British Isles 213-222 Institute of Metals London 1986

8. E.Flachat A.Barrault J.Petiet Traité de la fabrication du fer et de la fonte 1842 1846

- 9. Pawlow (M.-A.) Metallurgie des Roheisens, Moscou (1949) ; VEB Verlag Technik, Berlin (1953).
- 10. A. de Vathaire Etudes sur le Haut-Fourneau et la métallurgie du fer Paris Libraire Polytechnique J.Baudry 1866
- 11.S.Jordan Cours et Album du Cours de Métallurgie professé à l'Ecole Centrale des Arts & Manufactures Paris 1874 Baudry

12 R. Nicolle Simultaneous competitive gas-solid kinetics investigation. Journées annuelles SF2M 2011

13 A.Rist JB.Guillot R.Nicolle Chemins de réduction dans le haut fourneau Congrès PCS 78 Versailles vol 3 pp 12-22

14 J.Michard Etude du haut-fourneau cahiers du cessid II 1959

Annexe 1. Laitiers de Hauts Fourneaux anciens

	NOMS des AUTEURS.	SILICE.	CHAUX.	MAGNĖSIE.	ALUMINE.	OXIDULE de fer.	OXIDULE de manganèse.	PERTE.
	MM.							
a	Berthier.	53,0	15,0	8,0	1,0	11,5	9,3	2,2
b	id.	71,0	7,2	3,2	2,5	4,7	8,0	3,4
c	Bouesnel.	49,6	30,0	>	15,0	3,0	>	2,6
d	id.	39,5	35,6	>	18,0	3,0	>.	3,9
e	id.	56,o	22	0,5	11,0	3	4,0	3,5
f	id.	43,0	26,5	trace	21,5	3	5	I
g	Berthier.	52,8	5,6	9,0	3,4	1,4	26,2	1,6
h	id.	40,4	38,4	5,2	11,5	3,8	>	I
i	id.	37,0	38,4	4,2	13,2	1,2	2,6	2
k	Karsten.	70,12	19,71	0,70	6,25	1,45	1,40	0,37
1	id.	49,57	>	15,15	9,00	0,04	25,84	0,32
m	id.	47,39	>	10,22	6,66	0,06	33,96	0,63
n	id.	37,80	>	8,60	2,10	21,50	29,20	0,78
0	Oengren.	61,06	19,81	7,12	5,38	3,29	2,63	0,71
P	Rinmann.	52,520	16,980	19,402	3,516	2,964	5,956	0,662

d'après Karsten (1830) (3)

TABLEAU XLIV. - ANALYSES DE LAITIERS (M. BERTHIER).

	GROSSOUVRF. 1.	BIENVILLE. 2.	FRAMONT. 3.	илмм. 4.	пляя. 5.	DUBLEY. 6.	DOWLAIS. 7.	HAYANGE 8,
Silice.	11,10	15,10	60,00	19,60	18,40	40,60	43,20	33,50
Chaux	28,40	27,10	20,60			32,20	35,20	43.00
Magnésie	1,60	2,10	7,20	15,20	16,20		4,00	1,00
Alomine	17,00	18,20	7,10	9,00	6,60	16,80	12,00	19,60
Protovyde de fer	4,40	1,50	3,00	0,10	0,10	10,40	4,20	1,00
Idem de manganèse.	2,00	•	3,60	25,80	31,00		10	1,60
Soufre	•	ъ	•	0,10	0,10	•	n	1,00
Total	97,80	97,90	101,80	100,10	99,40	100,00	98,60	99,50

d'après Flachat (1842) (8)

•	16	à 17 p. 100 de : castine ; doso ordinaire.	2° à 26 p: 100 de castine.	3° à 38 p. 100 do castine.
Silice	•	Laitier vitroux. 54,1	Laitier vitroux. 45,8	Laitier litholde. 41,3
Alumine	•	6,7	4,0	6,2 44.5
Protoxide de manganèse Protoxide de fer	c.	11,6	7,2	7,5
Soufre et perte	·	. 0,5	0,1	0,1
÷	;	100,0	100,0	1.00,0
•		Fonte grise.	Fonte grise.	Fonte grise.
Silicium.	•	2,26	1,30	1,30
Carbone libre	•	• • 3,33	3,62	3,62

d'après Karsten cité par Dumas (1830) (4)

Le tableau suivant présente la composition des scorles de quelques forges catalanes, d'après M. Berthier.

	r	2	3	.4	5	6
Silice. Chaux. Magnésie. Alumine. Protox. de manganèse. Protoxide de fer. Fer metallique.	0,290 0,088 0,015 0,032 0,176 0,377	0,270 0,134 0,018 0,010 0,192 0,362	0,416 0,010 0,034 0,020 0.078 0,442	0,238 0,030 0,016 0,074 0,032 0,300 0,310	0,333 0,000 0,024 0,030 0,033 0,567	0,496 0,018 0,020 0,040 0,430
	o , 976	0,986	1;000	1,000	0,979	1,004

d'après Dumas(1830) (4)

2.	Do	wlais.	Dudley.	StE	tienne.	
	De honne fonte.	De mauvais		De fonte	De fonte	
Silice	. 40,4	37,0	41,6	36.6	38.8	
Chaux.	. 38,4	38,4	37,2	36,4	37.0	
Manganèse.	. 5,2	4,2		4,8	3,2	
Alumine	. 11,2	13,2	15,4	18,4	15,2	
Protox. de mangan		2,6	2,0		. 8	
Id. de fer	. 3,8	1,2	3,4	2 M. 1 10	4.4	
Sulfure de calciun	q. =	2,0		3,4	1,6	
	99,0	98,6	99,6	99,6	100,2	
· ; ;			•	· ·		

Laitiers de HF au coke d'après Dumas (1830) (4)

Table 106	Composition of	charcoal	blast:	furnace s	lags
-----------	----------------	----------	--------	-----------	------

Ref.	14 Panningridge, Sussex	38 Angidy Valley, Gwent	18 Coed Ithel, Gwent	39 Michael's Wood, Glos.	11 Pippingford, Sussex	13 Allensford, Northumb.	40 Shifnal, Salop.
%	16th cent.	18th cent.	17th cent.	Children	16th cent.	17th cent.	
FeO	nil	2.17	4.75	1.49	7-30	9.71	5.0
Fe ₂ O ₂	0.05	0.33	_			0.71	0.4
SiO,	45.5	48.90	(62.8)	58.83	52.7	48.25	51.8
ALO,	19.2	8.31	7.3	8.67	13.4	20.33	18.2
MnO	4.85	0.46	0.4	0.46	3.4	1.38	2.3
CaO	20.6	30.69	15.9	17.66	16.8	6.81	13-5
MgO	9.6	4.97	8.4	9.14	2.6	2.65	5.0
P.O.	tr.		0.13		0.1	-	0.1
S	0.12	0.10	0.01		0.14		
TiO,		0.40	0.30		1.10	0.77	0.77
K.O		2.50	_	3.61	2.20	3.09	
Ċ	·	0.10					
Na ₂ O	-		_	_	—	1.79	_
Total	99-95	98.93	100.0	99-86	99.74	99.11	97.00

() = by difference; — = not determined; tr. = trace

Table 106 - continued										
Ref.	41 Cannock, Staffs.	43 Rievaulx, Yorks.	44 Sharpley Pool, Worce	45 Rockley Yorks.	46 Charlcot, Salop.	43 Melbourne, Derbys.	47 Duddon, Cumbria			
%	16-17th cent.	16–18th cent.	17th cent.	17–18th cent.	18th cent.	18th cent.	18–19th cent.			
FeO	4.37	_	2.70	_		_	2.60			
Fe ₂ O ₃			nil	_		2.57				
SiO ₂	49.66	45.3	49.30	45.9	52.5	41.6	56.4			
ALO3	23.16	22.48	11.4	19.07	20.17	22.73	12.4			
MnO	3.29	1.17	0.84	2.95	1.86	3.01	9.8			
CaO	11.92	22.8	22.8	18.4	17.0	14.12	14.6			
MgO	7.16	3.69	12.0	9.19	4.57	14.19	3.6			
P2O5	0.07	0.055	tr.	0.50		0.023	_			
S	0.1	0.22	tr.	0.16	0.01	0.227				
TiO ₂				_			_			
K ₂ O			2.0			_	-			
Ċ		—			_					
Na ₂ O	-	—	-	_			_			
Total	99.73	95.72	101.04	96.17	96.11	98.47	99-40			

The charcoal blast furnace and the finery in the prehistory of Metallurgy in the British Isles 213-222 RF.Tylecote Institute of Metals London 1986 (7)