50376
1987
209

50376
1987
209

N° D'ordre : 123

THESE

présentée à
L'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois
pour obtenir le grade de

Docteur en Chimie

par

Nouredine EL MEJDOUB

ETUDE PHENOMENOLOGIQUE ET CINETIQUE DE L'OXYDATION DES SEMI-COKES DE CHARBONS DE FREYMING ET DE CEVENNES.EFFET DE LA DEMINERALISATION

Soutenue le : 25 Juin 1987 devant la commission d'éxamen:

Membres du Jury :	M. LUCQUIN	Président
	J LAHAYE	Rapporteurs
	L PONSOLLE	
	L DELFOSSE	Directeur du travail
	P.LEGRAND	Examinateur

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS,

A MA MERE,

A MA SOEUR,

en hommage de profonde reconnaissance

et d'affection

A TOUS CEUX QUI M'ONT AIDE.

"L'expérience est l'interprète de la nature. Les expériences ne décoivent jamais, c'est notre raisonnement qui parfois nous déçoit, parce qu'il attend des résultats que l'expérience refuse."

L. de Vinci

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (UA 876 CNRS) à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres Artois, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur M. LUCQUIN.

Je tiens à lui exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude de m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir fait l'honneur de présider ce Jury.

C'est avec grand plaisir que j'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur L. DELFOSSE, Maître de Conférences à l'Université de Lille I qui, en dirigeant ce travail, m'a constamment encouragé. Son aide et ses conseils m'ont été précieux pour le développement de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur J. LAHAYE, Directeur de recherche au CNRS Mulhouse et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis heureux de remercier Monsieur L. PONSOLLE Professeur à l'Université de Lille I et Directeur du laboratoire de Microscopie électronique, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de participer au Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur P. LEGRAND du laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman à l'Université de LIlle 1 qui a, très aimablement, mis à ma dispositions ses techniques d'investigation. Je le prie d'agréer l'expression de ma profonde

reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger dans ce Jury.

Je remercie particulièrement Mademoiselle C. BAILLET, ingénieur de recherche, qui a toujours pris le temps de me faire profiter de ses connaissances.

Je remercie également Monsieur CAZE, Maître de Conférences au laboratoire de Chimie Macromoléculaire qui a mis à ma disposition le porosimètre à mercure.

Je tiens aussi à remercier le CERCHAR pour les analyses primaires et élémentaires de mes échantillons.

Enfin, j'adresse mes remerciements à Madame M. BACQUET pour la réalisation des manipulations de porosimétrie à mercure, à tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont aidé directement ou indirectement , et au personnel technique du laboratoire de Cinétique et Chimie de la combustion en les assurant de mon amitié, Madame CALONNE, Madame BAILLEUL, Mademoiselle LEMENU, Monsieur LHOYEZ, Monsieur MAILLE et Monsieur BARTIER, sans oublier Madame SAINLEGER pour le tirage de la thèse.

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouvelles sources d'énergie susceptibles de remplacer le pétrole et le gaz naturel, ainsi que l'utilisation des sources anciennes telles que le charbon se sont intensifiées ces dernières années. En effet plusieurs facteurs ont contribué à cela, parmi lesquels l'augmentation de la consommation du pétrole et du gaz naturel et les contraintes économiques qui l'accompagnent, ainsi que les évaluations de ces réserves qui vont au contraire en décroissant de sorte que l'on peut prévoir quand cette source fera défaut. L'intérêt des recherches d'utilisation des sources alternatives, principalement du charbon qui est très abondant et mieux réparti, reste donc d'actualité.

Le charbon est utilisé, entre autre, comme combustible industriel en tant que tel ou comme charge dans des fuels améliorés. Dans le but de rentabiliser les brûleurs et de développer de nouvelles techniques de combustion, il est donc nécessaire d'avoir des connaissances approfondies des processus complexes qui se produisent lors de la combustion d'une particule de charbon. Par exemple de bons aperçus des mécanismes sont nécessaires pour avoir une stabilité dans l'ignition ou une combustion rapide des particules (abaissement de la limite critique d'incandescence).

C'est vers cette voie que cette étude est orientée, en s'intéressant à l'oxydation des semi-cokes de charbons sous ses deux aspects phénoménologiques et cinétiques.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Le chapitre I est consacré à la description et à la justification des différentes méthodes expérimentales utilisées. La préparation des échantillons et leurs caractérisations texturale et chimique fait partie aussi de ce chapitre.

-L'étude phénoménologique de l'oxydation des différents substrats préparés ainsi que des mesures de leur réactivité fera l'objet du second chapitre.

- Dans le chapitre III, nous étudions la cinétique d'oxydation des semi-cokes et essentiellement celle de la chimisorption d'oxygène, en se basant sur les données expérimentales obtenues pour les deux techniques utilisées : la méthode d'autoinflammation et la thermogravimétrie.

-Enfin notre étude débouche sur des essais d'analyse de l'oxydation de semi-coke à basse température par l'infrarouge à transformée de Fourier.

Dans cette étude l'effet des impuretés inorganiques sur les différents processus de combustion est également présenté.

CHAPITRE I

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

I) Dispositifs expérimentaux

1 - AUTOINFLAMMATION

1.1 - Appareil dynamique
1.2 - Mode opératoire
1.3 - Appareil statique
1.4 - Mode opératoire

2 - THERMOGRAVIMETRIE

2.1 - Appreillage
2.2 - Thermogravimétrie vraie
2.2.1 - Mode opératoire
2.3 - Thermogravimétrie isotherme
2.3.1 - Mode opératoire
2.4 - Conditions expérimentales
2.5 - Thermobalance comme instrument de préparation des échantillons

3 - METHODE D'ANALYSE DES GAZ

3.1 - Piègeage des gaz réactionnels
3.2 - Méthode de dosage des gaz

4 - CARACTERISTIQUES TEXTURALES

4.1 - Adsorption physique des gaz
4.1.1 - Généralités
4.1.2 - Appareil volumétrique d'adsorption des gaz
4.1.2.2 - Principe de fonctionnement et étalonnage
4.1.2.2 - Mode opératoire
4.2 - Porosimétrie à mercure
4.2.1 - Appareillage et mode opératoire
4.2.2 - Expression des résultats

5 - ETUDE PAR INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

5.1 - Généralités
5.2 - Appareillage
5.3 - Préparation des pastielles et normalisation des spectres
5.3.1 - Techniques de préparation des pastilles
5.3.2 - Méthode de normalisation des spectres

II> Echantillons

1 - CHOIX DES ECHANTILLONS

2 - TRAITEMENTS REALISES

2.1 - Traitement acide : déminéralisation

2.1.1 - Généralités

2.1.2 - Appareillage et mode opératoire

2.2 - Traitement thermique : carbonisation

2.2.1 - Données expérimentales

2.2.2 - Montage expérimental

2.2.3 - Mode opératoire

3 - ECHANTILLONS OBTENUS. NOMENCLATURE

III> Caractérisation des échantillons

1 - ANALYSES PRIMAIRES

2 - ANALYSES ELEMENTAIRES

3 - ANALYSES CHIMIQUES DES CENDRES

4 - ETUDE DE LA TEXTURE

4.1 - Surface spécifique

4.1.1 - Equation de B.E.T.

4.1.2 - Equation de Dubinin-Radushkevich et traitement de Walker

4.1.3 - Adsorption d'azote à 77 K

4.1.4 - Adsorption de CO_2 à 298K

4.2 - Porosité

4.2.1 - Porosité à partir de l'adsorption d'azote à 77 K

4.2.2 - Porosimètrie à mercure

4.3 - Interprétation des résultats et conclusion

4.3.1 - Surface spécifique

4.3.2 - Porosité

Bibliographie

CHAPITRE I

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

I) Dispositifs expérimentaux

Le charbon comme source d'énergie alternative au pétrole et au gaz naturel a fait l'objet d'études, se rapportant à sa caractérisation chimique et physique, par plusieurs laboratoires de recherche industriels ou académiques. Des techniques diverses ont été utilisées dans ce but, parmi lesquelles la méthode dite d'autoinflammation (1). Celle-ci permet de caractériser les différents combustibles solides et met en évidence les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu lors de leur combustion.

1 - AUTOINFLAMMATION

Une donnée fondamentale en ce qui concerne la combustion des macromolécules telles que les charbons est la température à laquelle elles subissent l'autoinflammation à une pression donnée. Elle est définie comme une inflammation thermique globale dans laquelle tout le système combustible-comburant est porté initialement à la même température (2). Pour une macromolécule, la température d'autoinflammation est celle à partir de laquelle l'échantillon est susceptible de s'enflammer spontanément. Pour déterminer cette température, nous avons utilisé un appareil appelé "appareil dynamique".

1.1 - Appreil dynamique

Ce type d'appareil en version statique a été mis au point par C. Baillet, L. Delfosse et M. Lucquin (3). L'appareil dynamique est dérivé d'un premier appareil décrit en (4).

Cet appareil est représenté schématiquement par la figure 1. Il est constitué par un réacteur cylindrique en silice d'un volume de 100 cm^3 placé dans un four possédant un bon profil axial de température, et régulé par asservissement électronique à bande proportionnelle qui permet de maintenir la température à ± 1°C.

A ce réacteur sont fixés deux ajutages, l'un est muni d'un joint torique à travers lequel coulisse une baguette porte échantillon munie d'une coupelle en acier inox dans laquelle on dépose une masse connue d'échantillon, l'autre porte un thermocouple (chromel-alumel), dont l'extrémité est au centre du réacteur. Il nous permet de suivre l'évolution thermique au voisinage immédiat de l'échantillon. Raccordés au même ajutage, deux débitmètres permettent de régler les débits d'oxygène et d'azote. Une fenêtre à l'extérieur permet de suivre la réaction par son émission lumineuse, soit par observation directe, soit à l'aide d'un photomultiplicateur.

1.2 - Mode opératoire

De nombreux tests réalisés au laboratoire ont permis de systématiser le mode opératoire afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour divers types de matériaux.

Avant chaque expérience, un échantillon de 10 mg est déposé dans la coupelle fixée au porte échantillon. L'ensemble est positionné dans la partie froide de l'ajutage d'introduction. Le réacteur est balayé à débit choisi, par un mélange d'azote et d'oxygène. Aprés dix minutes le porte échantillon est introduit brusquement de telle façon que le matériau à étudier se trouve placé au centre du réacteur et proche du thermocouple.

Selon la température du milieu réactionnel et la pression d'oxygène, il se produit alors soit une pyrolyse oxydante (réaction lente), soit une incandescence (et) ou une inflammation dont les enregistrements thermiques sont donnés par les figures 2, 3, 4 et 5.

Sur ces figures nous constatons d'abord une baisse de la température due à l'introduction du porte échantillon contenant le matériau.

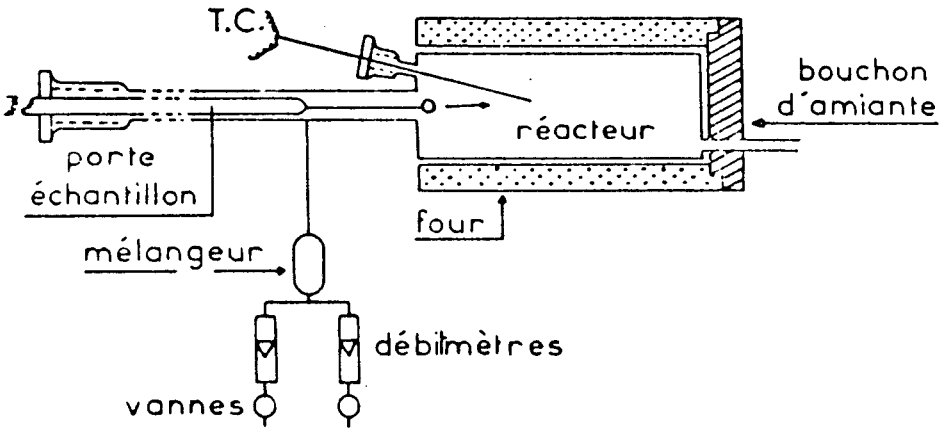


Figure 1 : Schéma de l'appareil dynamique

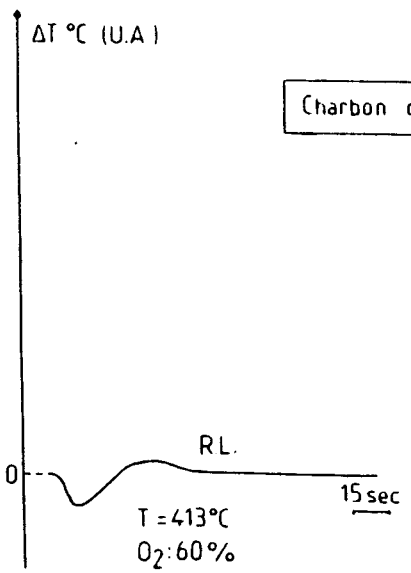


Fig.2

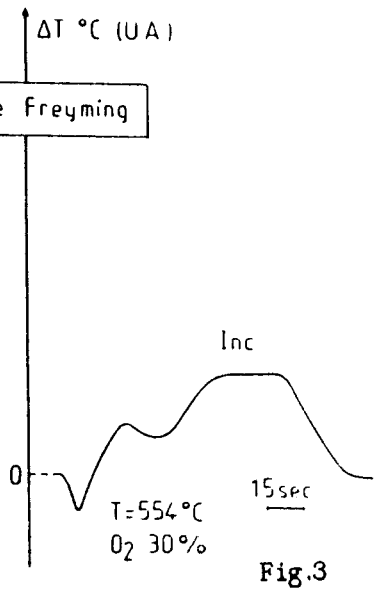


Fig.3

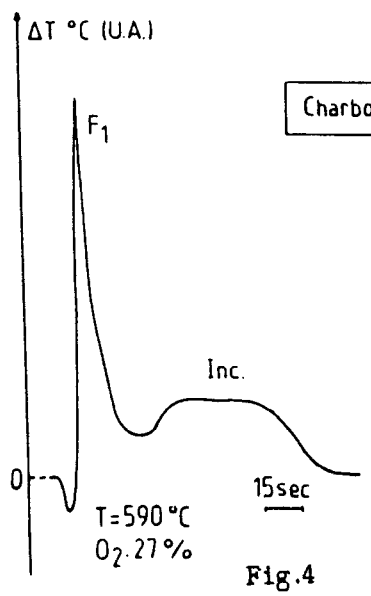


Fig.4

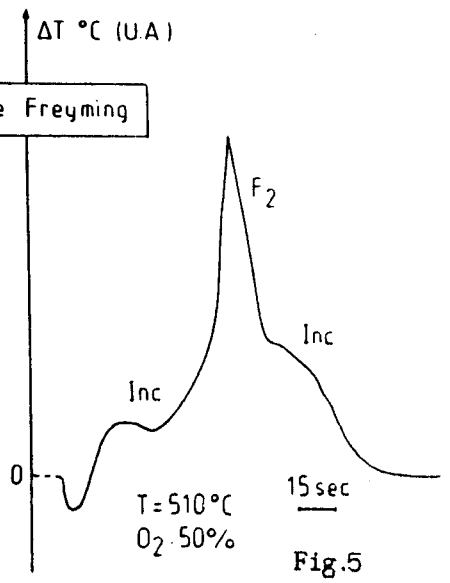


Fig.5

BU LILLE

Figures 2,3,4 et 5 : Enregistrements thermiques types

Dans le cas d'une réaction lente, figure 2, on assiste à une remontée de la température qui passe par un maximum puis diminue très lentement jusqu'à ce qu'elle retrouve sa valeur initiale.

Dans le cas d'une incandescence, figure 8b, la température passe d'abord par un premier maximum ; diminue légèrement, puis atteint une nouvelle valeur élevée qui demeure constante pendant un certain temps.

Pour l'inflammation, figures 2c et 2d, la remontée de la température peut être très importante et d'autant plus rapide et violente que l'on se trouve au-dessus du point limite entre l'inflammation et l'incandescence ou l'inflammation et la réaction lente.

Aprés chaque manipulation, le réacteur est nettoyé par le même mélange gazeux pendant au moins 10 minutes.

Pour obtenir le diagramme d'autoinflammation, on procède de la façon suivante :
On choisit par tatonnements les conditions paramétriques dans lesquelles on observe soit une flamme, soit une incandescence suivant le phénomène à étudier. On baisse ensuite au cours d'expériences répétitives, soit la température (de 5 ou 10°C), soit la pression d'oxygène (de 10 torr) jusqu'à obtenir une réaction lente. La limite cherchée est alors comprise entre la température (ou la pression) à laquelle on observe un phénomène et la température (ou la pression) à laquelle on cesse de l'observer.

Cet appareil dynamique est extrémement simple et pourtant il nous donne des renseignements très instructifs sur les divers matériaux que nous avons testés. Il nous permet également de les caractériser et de les classer. Mais si nous voulons aller plus loin dans la recherche du mécanisme, nous devons faire appel à un appareil qui nous permet de contrôler beaucoup plus de paramètres, et nous laisse la possibilité de faire des analyses de gaz issus de milieu réactionnel. Avec le premier appareil celà s'est avéré difficile (5). Ce sont ces deux idées qui nous ont incités à utiliser l'appareil suivant.

1.3 - Appareil statique

Cet appareil est schématisé sur la figure 6, il est constitué d'un réacteur en silice de 100 cm^3 placé dans un four régulé de façon très précise. Sur ce réacteur sont fixés deux ajutages : l'un porte un thermocouple chromel-alumel dont l'extrémité est au centre du réacteur prés de l'endroit où se trouve la coupelle contenant l'échantillon lors de l'expérience, l'autre est muni d'un joint torique au travers duquel coulisse une baguette porte échantillon. Sur cet ajutage sont fixés deux robinets. Le premier, à voies parallèles, permet soit de vider le réacteur grâce à une pompe, soit d'introduire des gaz à la pression désirée. Le deuxième permet de détendre les produits de la réaction dans un système de pièges.

Plusieurs dispositifs de mesure et de contrôle ont été adjoints à ce réacteur. Dans le fond, à l'opposé des dispositifs d'introduction, une "fenêtre" permet soit d'installer à volonté un photomultiplicateur pour enregistrer les phénomènes lumineux de très faible intensité, soit de procéder à une observation directe.

Vers l'avant, par l'intermédiaire du robinet à voies parallèles, il est possible d'introduire différents mélanges gazeux préparés dans des ballons reliés à une rampe à gaz.

Par le même ajutage, une canalisation munie de différents systèmes de piégeages interchangeables et reliée à une pompe toppler permet d'extraire les produits de la zone réactionnelle.

1.4 - Mode opératoire

Avant chaque expérience, un échantillon de 10 mg est placé dans la coupelle maintenue par un fil métallique sur le porte échantillon. L'ensemble est alors positionné dans la partie froide de l'ajutage d'introduction et on fait un vide primaire pendant cinq minutes suivi d'un vide secondaire pendant dix minutes à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure permettant d'obtenir rapidement 10^{-3} à 10^{-4} torr. On introduit alors l'oxygène à la pression désirée, par l'intermédiaire d'une rampe à gaz munie à une extrémité d'un manomètre à mercure permettant de lire la pression avec une précision de 0,5 torr.

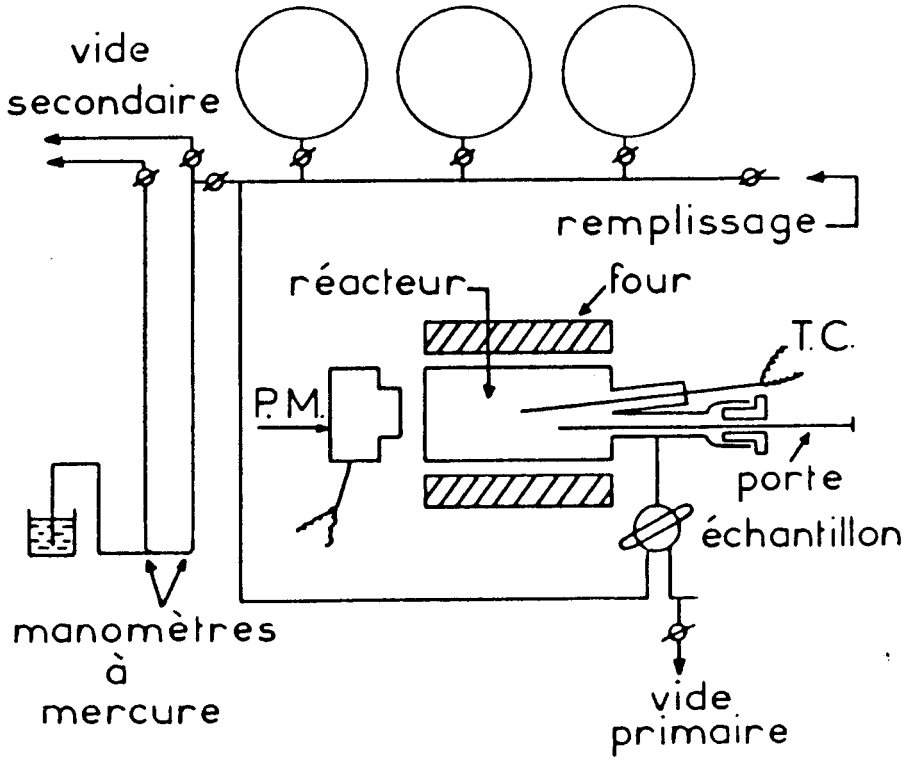


Figure 6 : Schéma de l'appareil statique

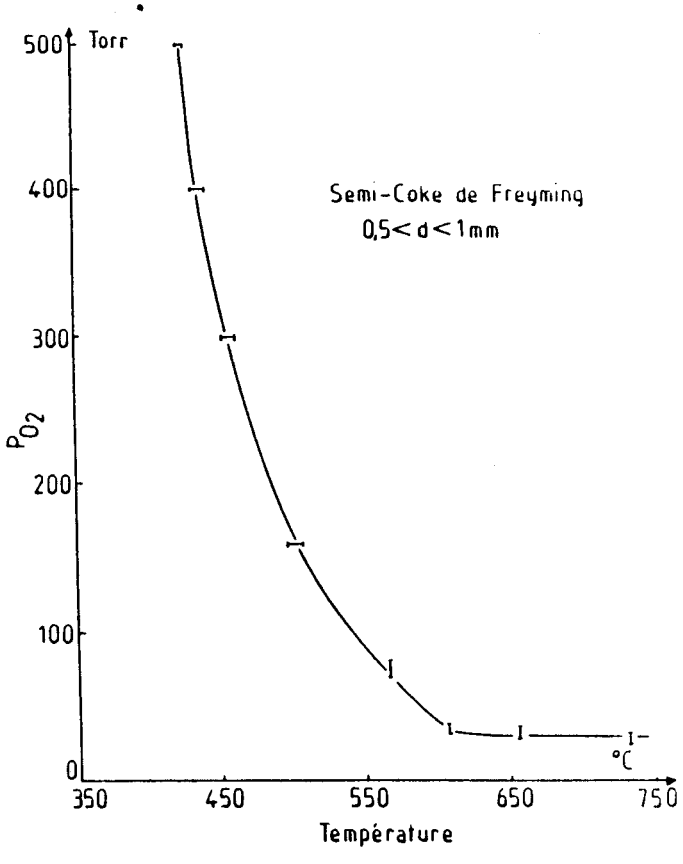


Figure 7

BU LILLE

Le réacteur est ensuite isolé du reste de l'installation et l'échantillon est introduit rapidement au centre du réacteur de façon qu'il soit placé près du thermocouple. Lorsque la réaction est terminée, ou si nous voulons l'arrêter à un instant donné, l'extraction des gaz de combustion du milieu réactionnel se fait par détente dans une canalisation de piégeage qui peut être équipée de différents systèmes de prises d'échantillons.

Pendant la durée de la réaction deux phénomènes physiques peuvent être suivis simultanément. D'abord, la température, grâce au thermocouple placé au voisinage immédiat de l'échantillon et relié à un enregistreur, puis les phénomènes lumineux. L'enregistrement thermique nous permet également de repérer le moment de réaction où nous avons fait l'extraction des produits formés. Avec cet appareil, nous pouvons donc choisir une pression et nous placer à une température telle que l'on soit sûr d'obtenir le phénomène désiré. Dans le cas d'une autoinflammation du matériau, il suffit de refaire des expériences en diminuant la température de cinq en cinq degrés jusuq'à ce que nous nous obtenions une pyrolyse oxydante caractérisée par son enregistrement thermique. La limite entre les deux phénomènes est appelée température d'autoinflammation à la pression de l'expérience.

Il suffit de recommencer le même processus pour différentes pressions, on obtient alors toute une série de points se plaçant sur une courbe $P = f(T)$ appelée limite d'autoinflammation et partageant le plan en deux parties bien distinctes. L'une appelée zone de pyrolyse oxydante vers les basses valeurs de la pression et de la température, l'autre appelée zone d'autoinflammation vers les hautes valeurs des deux paramètres (figure 7).

2 - THERMOGRAVIMETRIE

La thermogravimétrie vraie (6) est une méthode d'étude qui associe la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec la variation linéaire de la température de ces substances en fonction du temps. Lorsque la température de ces substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas particulier limite de la thermogravimétrie dite thermogravimétrie isotherme.

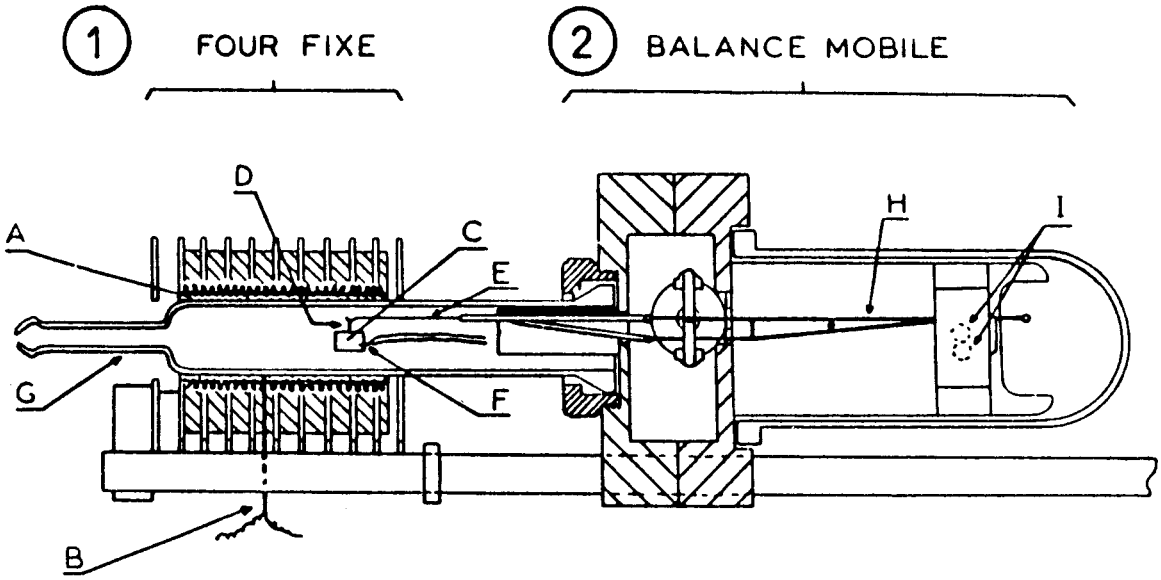
2.1 - Appareillage (figure 8)

De nombreux types de thermobalances se trouvent sur le marché, elles sont le plus souvent à fours verticaux.La particularité de l'analyseur thermogravimétrique 951 de Du Pont de Nemours réside dans la présentation horizontale de son système de mesure. Cette disposition possède plusieurs avantages par rapport aux appareils à fours verticaux. Le courant gazeux étant parallèle à la nacelle porte échantillon, il y a très peu d'interaction entre le gaz et le plateau de la balance. Enfin, les courants de convection dûs à l'échauffement du gaz dans le réacteur sont beaucoup moins importants dans ce type d'appareillage, la plus grande dimension du réacteur se trouvant dans ce cas dans le sens horizontal et non plus vertical. Un autre avantage de cet ensemble de mesure se trouve dans l'analyseur thermique 990. Il est possible en effet d'obtenir simultanément le signal, la perte de poids en fonction de la température ou du temps en mg (courbe TG), et la dérivée du signal en mg/mn (courbe TGD). Ceci permet une précision accrue dans la mesure des températures pour des étapes peu marquées sur la courbe TG.

2.2 - Thermogravimétrie vraie

2.2.1 - Mode opératoire

Le protocole expérimental est le suivant : le fléau est d'abord équilibré en faisant coïncider le zéro électrique de la balance avec la ligne de base de l'enregistreur. Ce réglage se fait alors que l'équipage mobile est positionné hors du réacteur et protégé dans un becher. Le gaz nécessaire à l'expérience est ensuite envoyé par l'intermédiaire d'un ajutage d'entrée parallèlement au fléau ; son débit est maintenu constant par l'utilisation d'un débitmètre à flotteur. L'échantillon dont la masse doit être inférieure à 100 mg est placé sur la nacelle afin d'être pesé. Le réacteur est ensuite refixé grâce à son écrou et l'ensemble réacteur-balance est introduit dans le four à la température ambiante. Le stylet de l'enregistreur est amené à 100% de masse, avant le démarrage de l'expérience. Nous enclenchons enfin la séquence de chauffage aprés avoir choisi la gamme et la vitesse de programmation de la température.



A: cylindre en céramique
B: thermocouple
C: plateau
D: fil de platine
E: fléau en quartz
F: thermocouple
G: réacteur en silice
H: cadre pivotant
I : photocellules

Figure 8 : Thermobalance Du Pont de Nemours 951

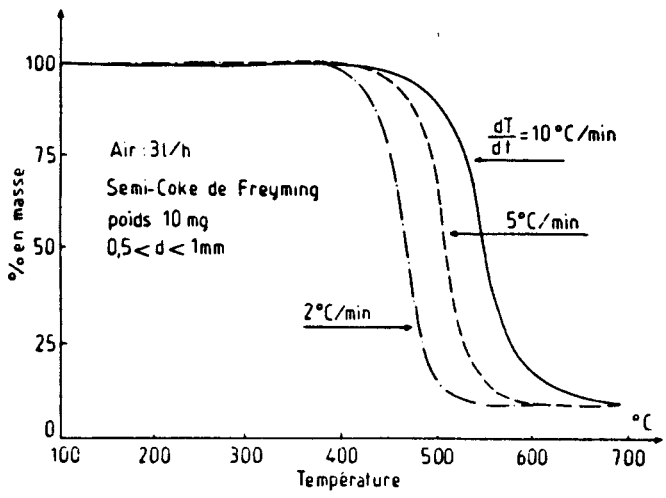


Figure 9

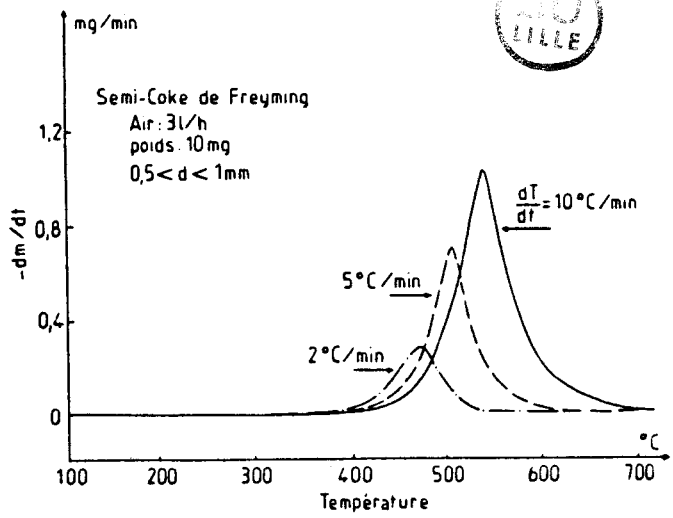


Figure 10

2.3 - Thermogravimétrie isotherme

2.3.1 - Mode opératoire

La température choisie pour l'expérience est affichée sur la console de commande et maintenue électriquement. Le gaz utilisé est envoyé dans la balance par l'intermédiaire d'un débitmètre à flotteur et le fléau est équilibré en faisant coïncider le zéro électrique avec la ligne de base de l'enregistreur alors que la balance est positionnée hors du réacteur et protégé par un becher. L'échantillon est déposé dans la nacelle pour y être pesé. Enfin, le stylet de l'enregistreur est amené à 100% de masse avant le début de l'expérience et le déplacement du chariot est programmé pour être une fonction linéaire du temps.

La balance est introduite très rapidement dans le réacteur et celui-ci est fixé grâce à son écrou pour permettre au gaz choisi de circuler laminairement autour de l'échantillon. Le système d'enregistrement est alors mis en marche. Il est donc évident que l'instant 0 de réaction est ici assez mal défini. Pour les phénomènes relativement lents que nous allons étudier ceci ne porte pas à conséquence.

2.4 - Conditions expérimentales

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer la forme des thermogrammes, il est indispensable de choisir les conditions expérimentales les mieux appropriées au type de recherche que nous envisageons, et de les conserver pour obtenir la meilleure reproductiblité possible des phénomènes.

Parmi les facteurs les plus importants nous pouvons citer la composition du gaz utilisé pour le balayage et son débit, la granulométrie et le poids de l'échantillon, et enfin la vitesse de chauffage.

Le débit du courant gazeux joue un rôle important dans la mesure où le renouvellement du milieu réactionnel est plus ou moins rapide. En effet, un débit très important peut accélérer les phénomènes de dégradation (7,8). Nous avons adopté, pour réaliser un compromis entre les spécifications du constructeur et les phénomènes d'oscillation de la nacelle, un débit de 3l/h. En ce qui concerne la masse, nous avons utilisé pour toutes nos expériences 10mg d'échantillon : c'est la même quantité que celle utilisée au cours de l'établissement des diagrammes d'autoinflammation. L'influence de celle-ci se manifeste par le

déplacement de la température finale de décomposition vers les hautes températures et l'augmentation de la durée de pyrolyse.

La vitesse de chauffage est l'un des facteurs les plus influents en thermogravimétrie vraie. L'analyseur thermique 990 permet de faire varier cette vitesse de 0.5°C/min à 100°C/min.

Pour notre part nous avons réalisé à titre de vérification trois expériences à différentes vitesses de chauffage (2°C/min, 5°C/min et 10°C/min), les autres paramètres sont maintenus constants. Les figures 9 et 10 montrent les courbes TG et TGD obtenues avec l'échantillon de semi-coke de Freyming dans l'air. Trois remarques peuvent être faites. D'une part si la vitesse de chauffage augmente ; la vitesse de perte de masse évolue dans le même sens, figure 10. D'autre part plus l'on chauffe vite, plus les maxima de vitesse se produisent à des températures élevées. Nous constatons également que l'augmentation de masse qui précéde la chute brutale de cette dernière est d'autant plus importante que la vitesse de chauffage est faible, figure 9.

Pour toute notre étude, nous avons utilisé une vitesse de chauffage de 10°C/min. Mais pour mieux caractériser nos échantillons, surtout par la prise de poids que nous venons de voir, nous avons utilisé dans certaines expériences une vitesse de 5°C/min.

La thermobalance n'a pas été seulement pour nous un instrument de recherche par l'exploitation des résultats obtenus, elle a aussi servi d'instrument de préparation.

2.5 - Thermobalance comme instrument de préparation des échantillons

Afin d'élucider le mécanisme de chimisorption d'oxygène sur nos échantillons et d'étudier l'influence du temps et de la température sur l'oxydation du semi-coke de Freyming, nous avons été amené à utiliser la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Pour cela il fallait donc piéger des échantillons le long des isothermes de chimisorption. La recherche du contrôle du maximum de paramètres nous a montré qu'il était possible de faire des expériences parfaitement reproductibles en se servant de la thermobalance comme instrument de préparation de nos échantillons. En utilisant la

thermogravimétrie isotherme, il était possible d'arrêter la réaction aux instants voulus. Pour cela il suffisait de remplacer le gaz de balayage (air) par l'azote et de refroidir le four jusqu'à la température ambiante. Le matériau ainsi piégé est récupéré puis placé rapidement dans un déssicateur maintenu sous vide.

La thermogravimétrie a conduit de nombreux chercheurs à s'intéresser également aux produits gazeux qui résultaient de la dégradation thermique des échantillons ou de leur oxydation. Le courant gazeux sortant de la thermobalance peut être envoyé dans une colonne de chromatographie gazeuse, à des temps fixés, pendant le processus étudié (9). Une autre méthode consiste à doser les gaz dégagés par IR-TF (10).

Pour notre part nous avons cherché à doser les oxydes de carbone qui se dégagent au cours de la prise de poids (cf 2.4), en couplant la thermobalance à la chromatographie en phase gazeuse. Malheureusement cela s'est avéré impossible à cause, d'une part de la quantité d'oxydes formée qui est pratiquement négligeable et d'autre part, du faible volume de la boucle d'échantillonnage utilisée.

3 - METHODE D'ANALYSE DES GAZ

L'utilisation de l'appareil statique d'autoinflammation n'avait pas pour but de caractériser les échantillons étudiés, mais de doser dans des conditions déterminées cerrtains produits de la réaction.

3.1 - Piègeage des gaz réactionnels

L'appareil d'autoinflammation avait été dès le départ prévu pour pouvoir faire les prélèvements de produits issus du milieu réactionnel. Nous nous sommes intéressés essentiellement aux produits suivants : l'oxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'oxygène.

Le protocole de piègeage de ces trois gaz est identique pour chacun d'eux. Tous les produits de la réaction sont détendus dans le circuit constitué par l'un des compartiments d'une pompe toppler d'un volume de 1 litre (figure 11). Aprés détente d'une trentaine de secondes, on isole la canalisation du réacteur, puis à l'aide de la pompe on recomprime le tout dans un faible volume

constant de façon à avoir une pression assez élevée. Un septum adapté dans une vanne torion permet de faire des prélèvements à l'aide d'une seringue à gaz étanche et de les injecter dans un chromatographe. Le système de piègeage est étalonné, en calculant le coefficient de recompression et en admettant en première approximation qu'il est identique pour tous les gaz. L'expérience consiste à introduire une certaine pression d'oxygène dans le réacteur maintenu à la température désirée, puis de la détendre selon le même protocole expérimental que nous adopterons pour la suite de nos manipulations. Avec la seringue nous prélevons 2,32 cm^3 que nous injectons dans la colonne chromatographique. Parallèlement à celà nous avons injecté 2,32 cm^3 d'oxygène à différentes pressions afin d'étalonner la réponse du détecteur. Si celle-ci est linéaire vis à vis de ce gaz, nous pouvons calculer la pression régnant dans la canalisation de piègeage. Le quotient de celle-ci par la pression existant au départ dans le réacteur nous donne le coefficient de recompression. Il nous est donc facile de connaître le nombre de moles d'oxygène dans le réacteur. Aprés avoir vérifié que le détecteur donne une réponse linéaire vis à vis du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone, nous pouvons donc connaître le nombre de moles des trois constituants présents dans le réacteur. Il est à noter que le calcul direct serait très difficile car toutes les parties du système de piègeage ne sont pas à la même température.

3.2 - Méthode de dosage des gaz

Les dosages chromatographiques ont été effectués sur un appareil Perkin Elmer sigma 2, muni d'un détecteur de conductibilité thermique (catharomètre). L'exploitation des résultats est assurée par un calculateur Perkin Elemer sigma 10, couplé au chromatographe.

La colonne qui nous est apparue comme la plus performante est une CTR. Elle est composée de deux colonnes coaxiales. Une porapak Q de longueur 2,4m et de diamètre 1/8 pouce (pour la séparation du dixoyde de carbone), et une autre à tamis moléculaire de même longueur et de diamètre 1/4 de pouce (pour la séparation de l'oxygène et du monoxyde de carbone). Le gaz vecteur est l'hélium. Les températures de détecteur, colonne, injecteur sont respectivement de 80, 50 et 80°C. Le débit d'hélium est de 90 ml/min.

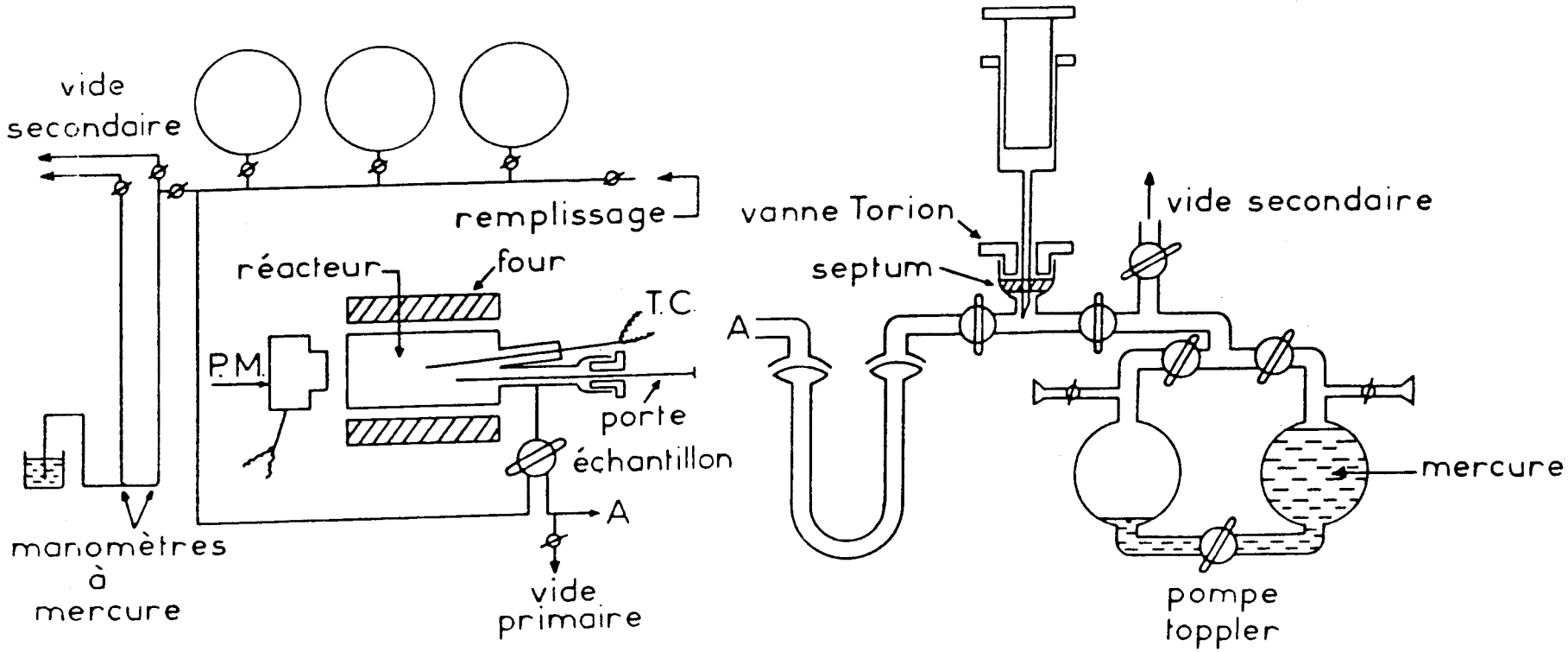

vide
secondaire
remplissage
réacteur
four
T.C.
P.M.
porte
échantillon
A
vide
primaire
manomètres
à
mercure
vanne Torion
septum
vide secondaire
A
mercure
pompe
toppler

Figure 11

4 - CARACTERISATIONS TEXTURALES

Les caractériques texturales d'un produit poreux sont essentiellement constituées par la surface spécifique, exprimée en m^2/g, la valeur de la porosité, le volume total des pores de l'échantillon, exprimé en cm^3/g, et enfin la porosité différentielle, ou distribution du volume total des pores en fonction de leur dimension. Cette dimension est presque sans exception définie par un rayon ou un diamètre.

4.1 - Adsorption physique des gaz

4.1.1 - Généralités

L'adsorption d'un gaz par un solide est un processus spontané qui tend à minimiser la tension superficielle du solide. Suivant la grandeur des énergies mises en jeu, le phénomène d'adsorption présentera des caractéristiques qui permettront de le classer, soit dans la catégorie de l'adsorption physique, soit dans celle de l'adsorption chimique.

L'adsorption physique se distingue de l'adsorption chimique ou chimisorption par le fait que les énergies de liaisons sont de même ordre de grandeur que les chaleurs de condensation, que le phénomène fondamental est réversible et que la formation d'une couche multimoléculaire est possible et fréquente.

C'est sur l'adsorption physique que sont basées les principales méthodes de mesure de la surface spécifique et de la porosité différentielle. Elles sont fondées sur la détermination expérimentale des isothermes d'adsorption et de désorption, c'est-à-dire les volumes de gaz adsorbés et désorbés en fonction de la pression d'équilibre, le solide étant maintenu à température constante.

Les méthodes expérimentales utilisées pour les mesures d'adsorption peuvent être classées en général en trois catégories : volumétrique, gravimétrique et dynamique (chromatographie). Pour la détermination des isothermes d'adsorption nous avons utilisé un appareil volumétrique statique, du type B.E.T..

4.1.2 - Appareil volumétrique d'adsorption des gaz

L'appareil utilisé est représenté schématiquement par la figure 12. Nous ne nous attarderons pas sur sa description, des montages similaires ayant été décrits en détail par plusieurs auteurs (11 - 14).

4.1.2.1. - Principe de fonctionnement et étalonnage

L'échantillon à étudier (adsorbant) est mis en contact avec une masse connue de gaz (adsorbat) m_o. Une fraction m_a s'adsorbe sur le solide sous forme liquide. Si m_r est la masse du gaz restant, on a :

$$m_a = m_o - m_r \ .$$

Les droites d'étalonnage de la burette thermostatée à (25 ± 0,3)°C donnent pour chaque volume la masse m_o en fonction de la pression. Cette dernière est indiquée par une jauge ou un manomètre.

Les différents volumes utilisables de la burette sont determinés par des pesées préalables de mercure, la pression du gaz introduit initialement doit être choisie, ou bien de manière à opérer dans le domaine de validité des lois utilisées pour les mesures d'aires spécifiques, ou bien de façon à permettre le tracé complet des isothermes d'adsorption en vue de l'étude de la porosité.

La masse m_r est déterminée par une méthode empirique de corrections thermiques (15). Pour celà on remplit la moitié du réservoir de l'ampoule avec des billes de verre non poreux. On adapte celle-ci avec son robinet à l'appareil. Ensuite, on fait le vide et on mesure des pressions qu'exercent des masses différentes, contenues dans un volume constant, dans les deux cas suivants :

1°) la burette et l'ampoule sont maintenues à 25°C,

2°) l'ampoule est immergée dans un cryostat correspondant à l'adsorbat choisi.

On opère ainsi pour tous les repères de la burette, avec un adsorbat donné, et on obtient un faisceau de droites donnant la pression corrigée en fonction de la pression d'équilibre d'adsorption $P' = f(P)$. Ainsi le calcul de la masse restante m_r, pour une pression P d'équilibre en cours de manipulation, se fait à partir de la pression corrigée P' dans le volume $V' = V_i + X$ à T = 25°C.
avec V_i : volume burette au niveau i plus la canalisation

X : volume de l'ampoule.

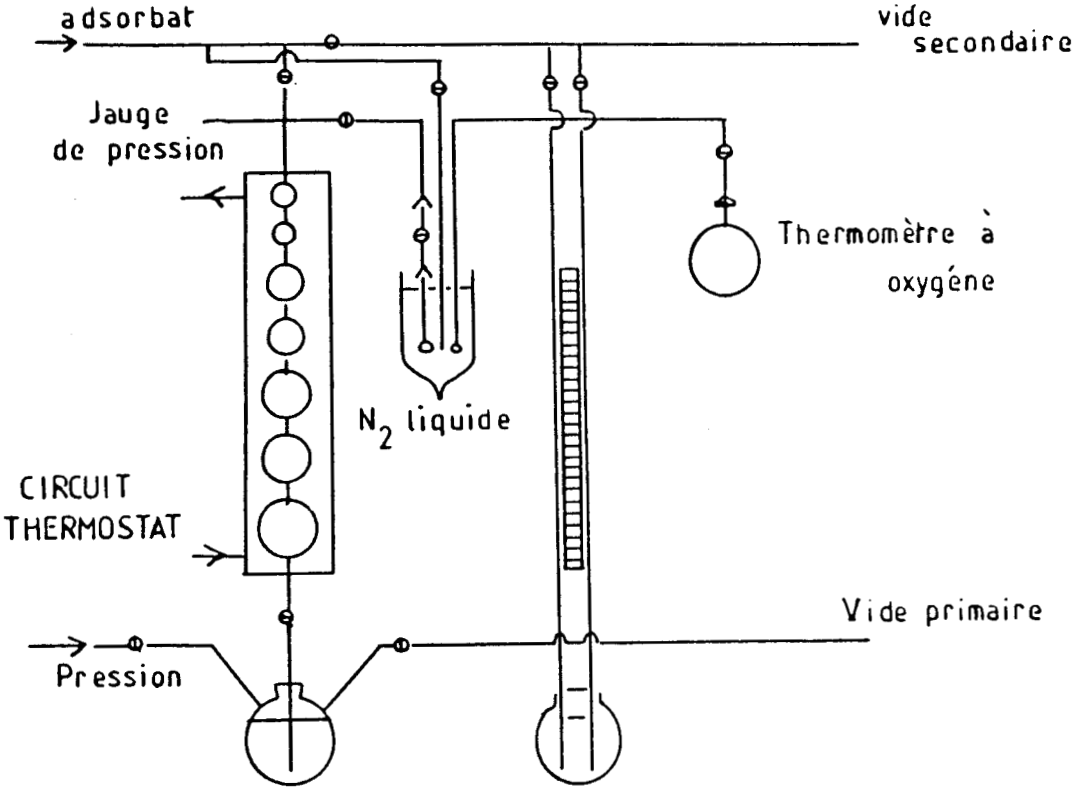


Figure 12 : Appareil d'adsorption gazeuse
Schéma de principe

BU LILLE

4.1.2.2 - Mode opératoire

Le procédé est le même pour tous les échantillons. L'adsorbant est dégazé dans l'ampoule pendant deux heures sous 2.10^{-4} torr à 110°C. Nous pesons alors l'ensemble ampoule-échantillon et nous l'adaptons à l'appareil. Nous introduisons ensuite une quantité connue de gaz (adsorbat). L'ampoule plonge dans le cryostat correspondant à l'adsorbat choisi.

Dans le cas de l'azote comme adsorbat, le cryostat est constitué par un vase de Dewar rempli d'azote liquide. La température du bain est repérée par un thermomètre à oxygène et une circulation d'azote gaz dans le cryostat évite la condensation de l'oxygène de l'air.

Nous faisons varier la pression de l'adsorbat au-dessus de l'échantillon par paliers successifs correspondant aux niveaux de la burette. Généralement, la pression d'équilibre n'est atteinte qu'au bout de trente minutes environ.

Les différents adsorbats que nous avons utilisés sont :

* azote à la température de l'azote liquide (77K)
* dioxyde de carbone à la température ambiante (298K).

4.2 - Porosimétrie à mercure

Les mesures de surface interne ne suffisent pas toutefois à décrire complètement la texture poreuse d'un solide. Il est nécessaire de leur associer des déterminations de porosité, mais celles-ci n'établissent pas de distinctions entre les pores les plus fins et les fissures les plus grossières alors que les énormes différences d'accessibilité des uns et des autres constituent un paramètre fondamental de maintes utilisations ou réactions. Il est donc indispensable de procéder à une mesure de la porosité différentielle. C'est ce but que vise, chacune dans un domaine de rayon (ou diamètre) particulier, l'étude détaillée des isothermes d'adsorption et de désorption, ainsi que la porosimétrie à mercure.

4.2.1 - Appareillage et mode opératoire

L'appareil utilisé est un porosimètre Carlo-Erba de la série 800. Il nous permet de mesurer des pores de diamètre supérieur à 186A. L'échantillon est introduit dans un dilatomètre de 100 cm^3 surmonté d'un capillaire de 0,3 mm de diamètre. Après dégazage du matériau sous vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} torr) pendant deux heures, celui-ci est immergé dans du mercure. Le dilatomètre est ensuite placé dans l'autoclave du porosimètre. On règle le zéro de l'appareil et de celui de l'enregistreur. Ce dernier nous permet de suivre le signal de pression. La programmation de pression (0 à 800 bars), que l'on suit avec un capteur de pression, est alors lancée.

4.2.2 - Expression des résultats

On peut déduire à pression P (pression appliquée) le volume poreux correspondant :

$$V_p = \frac{(h - h_o) \times S}{m}$$

avec h : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille (cm)

h_o : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille dans le mercure seul (cm)

m : masse de l'échantillon utilisé (g)

S : surface du capillaire ($0{,}15^2 \times 3{,}14 = 0{,}07069$ cm^2).

Connaissant la relation généralement utilisée en porosimétrie (16) :
r = 75000/P+1 (r en A et P en bars), on en déduit le diamètre des pores en fonction de la pression.

La mesure du spectre des pores s'effectue donc en procédant à une montée en pression par paliers. A chaque pression P, on note le volume injecté depuis le début de l'opération. On procède alors à un saut de pression ΔP. La variation de volume de mercure observée correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre $75000/P_i+1$ et $75000/(P_i+1 + \Delta P)$.

On représente le plus souvent le spectre des pores par une courbe donnant la variation de la somme $\Sigma\Delta v$ (volume poreux cumulé) en fonction des rayons r en utilisant des coordonnées semi-logarithmiques.

5 - ETUDE PAR INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.

5.1 - Généralités

La spectroscopie infrarouge est une des techniques les plus largement utilisées dans le domaine de la chimie analytique. Le succès de cette technique résulte principalement dans la nature des renseignements obtenus à partir d'un spectre infrarouge, et du fait qu'elle permet l'analyse de la plupart des échantillons quelle que soit leur origine ou état physique, ce qui n'est pas le cas avec d'autres méthodes analytiques. De plus, l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) apparaît par rapport à la spectroscopie IR conventionnelle comme une technique très puissante et connaît à ce titre un développement très important ces dix dernières années. Elle présente plusieurs avantages par rapport aux systèmes dispersifs, particulièrement, une plus grande sensibilité ; elle détecte et mesure simultanément toutes les fréquences d'où une très grande rapidité dans l'acquisition des données. Cette grande rapidité de mesure permet d'effectuer des accumulations et ainsi d'améliorer très sensiblement le rapport signal sur bruit. D'autre part, le choix d'un détecteur refroidi améliore encore le rapport. Enfin, cette technique possède une très grande précision dans la calibration des longueurs d'onde d'où son grand intérêt surtout lorqu'on cherche à détecter de très faibles différences, par exemple, le degré d'oxydation de deux échantillons possédant des structures chimiques similaires ou lorsqu'on travaille sur des échantillons très absorbants et hétérogènes tel que le charbon.

Dans le cas d'un échantillon solide comme le charbon ou ses cokes, les études peuvent être réalisées par transmission (17,18) (suspension dans un agent de dispersion comme le nujol, pastilles obtenues avec un halogènure alcalin), par réflexion (19) (totale atténuée ou diffuse) ou par spectroscopie photoacoustique (20).

Au cours de notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie IR-TF par transmission. Soit pour caractériser nos échantillons, soit pour étudier l'influence des paramètres temps et température sur l'oxydation du semi-coke de Freyming.

5.2 - Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre IFS 113 V Bruker constitué de trois parties :

- le spectromètre avec ses différents organes (source globar, interféromètre, passeur automatique d'échantillons pastillés et le détecteur),
- le calculateur : un Aspect 2000,
- le pupitre de commande et ses périphériques : écran de visualisation et table traçante.

5.3 - Préparation des pastilles et normalisation des spectres

5.3.1. - Techniques de préparation des pastilles

Les échantillons conservés sous azote dans un dessicateur sont pesés (1 à 2,5 mg suivant le type de matériau à étudier) et mélangés avec 150 mg environ de bromure de potassium préalablement broyé. Echantillon et KBr sont ensuite homogénéisés et broyés dans un mortier pendant 10 minutes environ. La pastille obtenue dans des conditions classiques (13mm de diamètre, compression sous une charge de 9 à 10 tonnes) est ensuite repesée et analysée. Les spectres enregistrés sont transformés en absorbance et normalisés à 1 mg d'échantillon par cm^2, puis stockés sur disques souples (8") et réutilisés à tout instant.

5.3.2. - Méthode de normalisation des spectres

La méthode utilisée est la même que celle décrite par Kister et coll. (21). Normaliser un spectre à M_n mg d'échantillon par cm^2, revient à le multiplier par un facteur k tel que :

$$k = \frac{S \times Mn}{M_r}$$

avec S : surface de la pastille en cm^2

et Mr : masse réelle d'échantillon présente dans la pastille

Mr est déterminée à partir de la relation suivante :

$$Mr = M_e \times \frac{M_p}{M_e + M_{KBr}}$$

où M_p : masse de la pastille en mg

M_e : masse de l'échantillon en mg

M_{KBr}: masse de KBr en mg

II) Echantillons

1 - CHOIX DES ECHANTILLONS

Les deux échantillons étudiés proviennent d'une banque d'échantillons du CERCHAR :

* charbon de Freyming : flambant gras (code 820150, d < 1mm)
* charbon des cevennes : charbon maigre (mine sans nom, code 820139, d < 1mm).

Les analyses primaires et élémentaires de ces charbons, communiquées par le CERCHAR, sont données dans les tableaux 1 et 2. Les échantillons sont conservés à l'abri de l'oxydation sous atmosphère inerte d'azote.

2 - TRAITEMENTS REALISES

2.1 - Traitement acide : déminéralisation.

2.1.1 - Généralités

La déminéralisation des charbons a attiré l'attention de plusieurs chercheurs (22) pour différentes raisons. Soit dans le cadre de caractérisations structurales (23-25) ou texturales (26), soit au cours d'études fondamentales visant à élucider le comportement de la partie inorganique des charbons lors des différents traitements qu'ils subissent tels que l'oxydation (27,28), carbonisation (29) ou la gazéification (29,30). Mais la plus importante c'est la recherche pour minimiser le taux de cendres afin de produire des charbons ultrapropres pour les mélanger avec

Tableau 1 : Fiche analytique - Documentation CERCHAR

Charbon de Freyming (Flambant gras)

ANALYSE IMMEDIATE

Humidité livraison	%		M03-002
Humidité pour analyses	%	2,0	ISO 331
Cendres/sec	%	6,1	M03-003
MV/sec	%	37,2	ISO 562
MV/pur	%	39,6	ISO 562
Rétention d'eau	%		M03-034

POUVOIR CALORIFIQUE en J/g

PCS/sec	J/g	31800	ISO 1928
PCS/pur	J/g	33865	ISO 1928
PCI/sec	J/g	30740	ISO 1928

ANALYSE ELEMENTAIRE/SEC

Carbone	%	78,1	Cerchar
Hydrogène	%	4,75	Cerchar
Azote	%	1,18	M03-018
Oxygène	%	10,1	ISO 1994
Soufre total	%	0,93	M03-038
Soufre pyritique	%	0,33	M03-024
Soufre sulfate	%	0,03	M03-024
CO_2 (carbonates)	%		Cerchar
Chlore	%	0,27	Cerchar
Fluor	%		D 3761

ANALYSE CHIMIQUE DES CENDRES SEC

t°C de préparation		815	
SiO_2 %	39,3	Na_2O %	0,31
Fe_2O_3 %	18,4	K_2O %	2,95
Al_2O_3 %	25,6	TiO_2 %	0,88
CaO %	2,7	SO_3 %	1,98
MgO %	5,6	P_2O_5 %	0,27

PTS FUSIBILITE DES CENDRES (ISO 540)

Atmosphère	OXY	RED
t°C déformation		1160
t°C hémisphère		1220
t°C écoulement		1400

Matières minérales sur sec %		ISO 602

PETROGRAPHIE ORGANIQUE

Réflectance vitrinite R % 0,78 s 0,06

Composition macérale en % volumique

V	E	I	mat. min
67	15	13	4

Tableau 2 : Fiche analytique - Documentation CERCHAR

Charbon des Cévennes (Mélange)

ANALYSE IMMEDIATE			
Humidité livraison	%		M03-002
Humidité pour analyses	%	3,7	ISO 331
Cendres/sec	%	5,2	M03-003
MV/sec	%	19,5	ISO 562
MV/pur	%	20,6	ISO 562
Rétention d'eau	%		M03-034

POUVOIR CALORIFIQUE en J/g			
PCS/sec	J/g	34150	ISO 1928
PCS/pur	J/g	335947	ISO 1928
PCI/sec	J/g	33220	ISO 1928

ANALYSE ELEMENTAIRE/SEC			
Carbone	%	84,8	Cerchar
Hydrogène	%	4,19	Cerchar
Azote	%	1,35	M03-018
Oxygène	%		ISO 1994
Soufre total	%	1,38	M03-038
Soufre pyritique	%	0,48	M03-024
Soufre sulfate	%		M03-024
CO_2 (carbonates)	%		Cerchar
Chlore	%	0,09	Cerchar
Fluor	%		D 3761

ANALYSE CHIMIQUE DES CENDRES/SEC			
t°C de préparation			
SiO_2 %	40,6	Na_2O %	0,1
Fe_2O_3 %	12,8	K_2O %	2,0
Al_2O_3 %	18,0	TiO_2 %	0,65
CaO %	12,0	SO_3 %	10,7
MgO %	1,2	P_2O_5 %	

PTS FUSIBILITE DES CENDRES (ISO 540)		
Atmosphère	OXY	RED
t°C déformation		1180
t°C hémisphère		1250
t°C écoulement		1340
Matières minérales sur sec %		ISO 602

PETROGRAPHIE ORGANIQUE				
Réflectance vitrinite	R %	1,47	s	0,16

Composition macérale en % volumique

V	E	I	mat. min

BU LILLE

du fuel, ou pour préparer des anodes de carbone, ou encore réduire le taux de sulfures présents dans le charbon qui s'oxydent en donnant le dioxyde de soufre, source de pollution.

Les techniques utilisées dans ce but varient avec la nature du charbon étudié. Elles sont, soit chimiques, physiques ou les deux à la fois (22,31), mais ce sont les méthodes chimiques qui sont le plus fréquemment utilisées, soit à l'échelle du laboratoire ou industrielle.

Parmi ces techniques chimiques, il y a celle qui consiste à traiter le charbon avec de la soude caustique sous haute pression (25-172 atm) à une température de l'ordre de 225 à 235°C, suivi d'un lavage du charbon traité avec de l'acide sulfurique dilué et de l'eau. D'autres méthodes analogues à celle-ci ont été également proposées, mais différentes dans la température et la pression sous lesquelles sont réalisés les traitements. En effet, plusieurs facteurs peuvent influencer le processus de déminéralisation, parmi lesquels on trouve la distribution de taille des particules, la concentration des solutions aqueuses acides ou alcalines, la pression, la température et la durée du traitement. Plusieurs études visant à élucider l'influence de ces différents paramètres ont été publiées (31-33). Il est reconnu que, plus les particules sont fines, plus le degré de déminéralisation est élevé. La méthode la plus souvent utilisée au sein des laboratoires, surtout dans des études fondamentales, est celle de Bishop et Ward (34). Elle consiste à traiter le charbon par des solutions acides (HCl, HF) à une température comprise entre 50 et 60°C. C'est cette méthode, sous forme modifiée, que nous avons utilisée lors de nos expériences en se basant en même temps sur les procédures suivies par Walker et coll. (25) et Mahajan (23).

2.1.2 - Appareillage et mode opératoire

Un échantillon de 6g environ (d < 1mm) est traité dans un premier temps à reflux avec 50 ml de HCl 5N dans un flacon de polyéthylène muni d'un réfrigérant. L'ensemble est placé dans un bain marie thermostaté à 60°C. Le flacon est agité toutes les cinq minutes. Aprés 2 heures de traitement, la solution acide est décantée puis filtrée. Le charbon résiduel est lavé avec de l'eau distillée bouillante, et ensuite transféré dans le

flacon. Un deuxième traitement acide, avec 40ml de HF, 29N, puis un troisième avec 50ml de HCl 12N, sont réalisés selon le même procédé expérimental que le premier traitement.

Afin d'éliminer l'acide chlorhydrique adsorbé sur le charbon (35), nous avons extrait les ions chlorures avec de l'eau distillée à l'aide d'un extracteur de soxhlet pendant 24 heures environ. Des tests de contrôle ont été réalisés en utilisant le nitrate d'argent (0,1 N). Une fois qu'on ne détecte plus d'ions chlorures, le charbon résiduel est séché sous vide primaire à 105°C, puis stocké dans un dessicateur maintenu sous vide.

Contrairement à ce qui se fait en général dans la littérature, tous les traitements acides, ainsi que l'extraction sous soxhlet des ions chlorures, ont été réalisés sous un flux d'azote afin d'éviter l'oxydation du charbon.

Au cours de ce traitement, nous avons utilisé trois solutions acides (HCl 5N, HF 29N et HCl 12N). des études ont montré qu'il est souhaitable de procéder à la déminéralisation en utilisant des concentrations faibles, au départ du traitement, et de commencer d'abord par l'acide chlorhydrique plutôt que par l'acide fluorhydrique. Car si on utilise ce dernier au début de traitement, il peut y avoir formation de CaF_2 insoluble qui conduit à CaO par oxydation. C'est-à-dire qu'on le trouve dans les cendres.

Enfin, le traitement par l'acide chlorhydrique permet d'éliminer les sulfates et de décomposer les carbonates ainsi que solubiliser les sels. Le traitement avec l'acide fluorhydrique permet d'éliminer la silice.

2.2 - Traitement thermique. Carbonisation.

2.2.1 - Données expérimentales

La carbonisation se traduit par un départ progressif des matières volatiles des charbons dans une atmosphère inerte. Pendant l'opération, se succèdent un ramollissement, un gonflement, puis un durcissement, c'est le stade primaire de la carbonisation. Au stade secondaire, on a dépassé la température de solidification, on passe du semi-coke au coke.

Ces transformations sont accompagnées par des changements chimiques dans lesquels la décomposition se produit, accompagnée à hautes températures par une augmentation variable de la densité et des changements structuraux. L'essentiel des réactions enregistrées lors d'une analyse thermique différentielle de charbon sont endothermiques (36), départ d'eau jusqu'à 150°C, décomposition chimique entre 350°C et 550°C, dégazéification secondaire au-delà de 600°C. L'analyse thermique différentielle peut caractériser le charbon. Le comportement de celui-ci varie en effet selon sa composition macérale ou son rang lors de la pyrolyse (37,38).

Le charbon n'est pratiquement jamais utilisé à l'état cru. Il est soumis dans la quasi-totalité des cas à des profondes transformations pyrolytiques qui ont fait l'objet de plusieurs études, soit à caractère fondamental visant à élucider le mécanisme de la pyrolyse, (39-40) soit à suivre l'évolution des propriétés de la matière solide au cours de la carbonisation (39,41,42).

L'un des paramètres essentiels de la pyrolyse est constitué par la vitesse de chauffage. Des études ont montré qu'un échantillon chauffé à faible vitesse perd beaucoup plus de poids que lorsqu'il est chauffé avec une vitesse plus rapide (43).

La décomposition thermique (pyrolyse) est considérée également comme l'une des étapes principales que comporte la combustion du charbon autre que la combustion en phase gazeuse des produits de dévolatilisation et l'oxydation hétérogène du résidu solide. Afin d'éclaircir le mécanisme de cette dernière, les investigateurs ont toujours recours à la préparation des cokes, à cause de l'énormité des problèmes rencontrés lorsqu'ils travaillent directement sur le charbon.

Dans notre étude, nous avons suivi cette démarche, en préparant un semi-coke et un coke de chaque échantillon étudié (déminéralisé ou non).

2.2.2 - Montage expérimental

Pour ce traitement, nous avons utilisé un appareil analogue à celui représenté schématiquement pour la figure 1, mais cette fois-ci nous avons augmenté la capacité du porte-échantillon.

2.2.3 - Mode opératoire

Une masse de 5g de charbon est placée dans la coupelle puis introduite dans le centre du réacteur à l'aide de la baguette porte échantillon. Celle-ci nous permet de positionner le matériau toujours au même endroit afin d'obtenir le maximum possible de reproductibilité. Aprés purification de l'atmosphère pendant 15mn avec l'azote à 0,5 l/min, la programmation de température est déclenchée à 0,75°C/min jusqu'à une température finale de pyrolyse de 525°C pour le semi-coke et de 880°C pour le coke. Cette température est maintenue constante pendant 13 heures afin de s'assurer qu'il n'y a plus de volatils qui se dégagent, c'est-à-dire que la masse du résidu solide est devenue constante. Ensuite l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante, sous azote, et repesé pour obtenir le rendement en coke ou en semi-coke puis stocké dans un dessicateur maintenu sous vide.

3 - ECHANTILLONS OBTENUS - NOMENCLATURE

Les quatre échantillons (charbons déminéralisés et non déminéralisés) ont subit des traitements thermiques. Ainsi, pour chaque échantillon nous avons préparé un semi-coke et un coke.

Pour faciliter l'écriture des échantillons préparés, nous adopterons par la suite les notations indiquées dans le tableau 3 ci-après :

tableau 3

Echantillon	Référence	Echantillon	Référence
Charbon de Freyming	CF	Charbon des Cévennes	CC
Charbon de Freyming déminéralisé	CFD	Charbon des Cévennes déminéralisé	CCD
Semi-coke de Freyming	SF	Semi-coke des Cévennes	SC
Semi-coke de charbon de Freyming déminéralisé	SFD	Semi-coke de charbon des Cévennes déminéralisé	SCD
Coke de Freyming	KF	Coke des Cévennes	KC
Coke de charbon de Freyming déminéralisé	KFD	Coke de charbon des Cévennes déminéralisé	KCD

III> Caractérisation des échantillons

1 - ANALYSES PRIMAIRES

Les analyses primaires des échantillons préparés ont été effectuées par les laboratoires du CERCHAR de Verneuil. Dans le tableau 4 ci-dessous, sont données les analyses de quatre échantillons seulement, car c'est sur ces matériaux que notre travail s'est concentré.

Tableau 4

Echantillon	Humidité %	MV/sec %	Cendres/sec %
CF	2	37,2	6,1
CFD	0,38	36,25	0,65
SF	0,31	7,54	8,85
SFD	0,49	7,87	1,37

A la lecture de ce tableau nous constatons d'abord qu'en passant d'un charbon au semi-coke correspondant, le taux de matières volatiles diminue d'environ 80%. La plus grande partie est donc dévolatilisée au cours du premier stade de carbonisation. Nous remarquons également que les échantillons traités contiennent encore de l'eau, ce qui ne devrait normalement pas exister. Cela est dû au contact des matériaux avec l'air lors de leur transfert d'un pillulier à un autre et de leur transport, malgré les différentes précautions prises.

En ce qui concerne le taux de cendres, nous constatons qu'il a diminué de 90% environ, de l'échantillon ordinaire au déminéralisé. Cela nous donne une première indication sur le degré de déminéralisation de nos échantillons. Pour bien tester le procédé de déminéralisation nous avons cherché à déterminer le taux de matières minérales contenues dans deux échantillons SF et SFD. La technique utilisée est celle de l'analyse des cendres à basse température (low temperature ashing ou LTA). MILLER et Coll

(44) ont montré que c'est la méthode la plus souhaitable pour ce genre d'étude. Le procédé LTA permet d'éliminer la partie organique d'un charbon en laissant la partie minérale quasiment inchangée. Quelques transformations peuvent cependant se produire. Comme la fixation du soufre et de l'azote organique respectivement en sulfate et nitrate inorganique (45,46). Ces analyses consistent à incinérer un échantillon donné à 150°C sous plasma d'oxygène.

Les taux de cendres obtenus sont :

- échantillon SF = 11,02
- échantillon SFD = 1,27%

ces résultats nous confirment que le protocole expérimental suivi lors de la déminéralisation est très efficace puisqu'on a réussi à éliminer une partie très importante de matières minérales soit 88,5%.

2 - ANALYSES ELEMENTAIRES

Ces analyses ont été réalisées par le service central d'analyse du CNRS, Vernaison. Elles sont données dans le tableau 5 ci-après.

Pour les échantillons portant un astérique, l'analyse est basée sur un produit sec et exempt de cendres. Pour les autres, elle est basée sur le produit sec uniquement comme indiqué en tête du tableau. Le pourcentage d'oxygène contenu dans ces échantillons n'est pas présenté, car d'une part nous n'avons pas pu le doser à cause de la présence de métaux. d'autre part leurs anlayses primaires n'ont pas été réalisées pour pouvoir exprimer ce pourcentage par différence.

Tableau 5

Echantillon	C/sec %	H/sec %	N/sec %	S/sec %	O/sec exempt de cendres par différence %
CF*	83,2*	5,1*	1,3*	0,99*	9,51*
CFD*	81,7*	5,6*	0,5*	0,78*	11,42*
SF*	87,4*	2,8*	0,4*	0,45*	8,95*
SFD*	89,9*	3,1*	0,5*	0,53*	6,97*
KF	88,58	0,76	0,58	0,74	
KFD	94,8	0,90	0,5	0,66	
CC*	89,5*	4,4*	1,4*	1,5*	3,2*
CCD	88,56	4,54	0,37	0,91	
SC	83,13	2,75	0,61	0,68	
SCD	91,3	3,03	0,54	1	
KC	86,66	0,85	0,31	1,14	
KCD	95,69	0,82	0,53	0,95	

3 - ANALYSES CHIMIQUES DES CENDRES

Ces analyses ont été effectuées également par le service central d'analyse du CNRS. Elles sont données dans le tableau 6 pour les charbons déminéralisés ainsi que pour les charbons de départ.

Tableau 6

BU LILLE

Echantillon	Si	Al	Fe	Ca	Na	K
CF % (sec)	1,12	0,83	0,79	0,12	0,01	0,15
CFD PPm (sec)	180	400	700	120	30	150
CC % (sec)	0,99	0,50	0,47	0,45	0,004	0,09
CFD PPm (sec)	70	90	600	20	10	30

4 - ETUDE DE LA TEXTURE

La structure poreuse est considérée comme l'une des caractéristiques les plus importantes dont dépend la réactivité des charbons et leurs cokes, à côté de la structure chimique et des constituants inorganiques. C'est elle qui influence beaucoup plus leurs comportements.

Elle est identifiée par les données suivantes :

(i) surface spécifique,

(ii) volume poreux total

(iii) distribution du volume poreux en fonction du rayon des pores, (porosité différentielle), c'est cette dernière qui détermine l'accessibilité de l'aire de la surface interne au gaz réactif.

Lorsqu'il s'agit d'étudier la structure poreuse d'un matériau, plusieurs techniques et méthodes sont utilisables. Malheureusement dans le cas des solides à texture complexe (et les charbons, cokes et semi-cokes de charbon en font partie), aucune de ces méthodes ou techniques ne semble vraiment prendre l'avantage sur les autres. Dans notre étude, nous avons fait le choix de diversifier les méthodes et techniques, afin de caractériser le mieux possible la texture de nos échantillons.

4.1 - Surface spécifique

Les techniques les plus classiques pour déterminer la surface spécifique des charbons et leurs cokes sont, tout naturellement, les techniques basées sur l'adsorption physique des gaz. Elles consistent à déterminer le nombre de molécules d'adsorbat nécessaire pour tapisser toute la surface adsorbante d'une couche continue, d'épaisseur monomoléculaire. Lorsque nous multiplions ce nombre par l'aire occupée par une seule molécule adsorbée, nous obtenons l'aire de la surface adsorbante.

La première équation à fondement théorique, permettant le calcul du nombre de molécules d'adsorbat formant la monocouche, fut proposée par Langmuir en 1918 (47). Depuis, les équations et les modèles théoriques se sont multipliés suivant la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Pour exploiter nos isothermes d'adsorption, nous avons utilisé les équations suivantes :

a) équation de B.E.T.

b) équation de Dubinin-Radushkevich, suivie du traitement de Walker.

4.1.1 - Equation de B.E.T. (48)

Cette équation s'écrit sous la forme, dite transformée linéaire :

$$\frac{P}{(P_o-P).m} = \frac{P(C-1)}{P_o.C.m_m} + \frac{1}{C.m_m} \quad .$$

avec P : la pression à l'équilibre d'adsorption

P_o : la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience

m : la quantité adsorbée à l'équilibre (en mg) pour la pression P

m_m : la quantité d'adsorbat (en mg) nécessaire à la constitution d'une monocouche adsorbée

C : constante qui est une fonction de la température et du couple adsorbant/adsorbat.

Le tracé de la droite $P/(P_o-P)m = f(P/P_o)$, d'ordonnée à l'origine b et de pente a, nous donne accès à la valeur de $m_m = 1/a+b$; l'aire spécifique S est alors donnée par la relation :

$$S = (10^{-3}/(a+b)M) \ . \ (N/m_e) \ . \ (\sigma.10^{-20})$$

S est en m^2/g si :

M : masse molaire de d'adsorbat en $g.mole^{-1}$

N : nombre d'Avogadro ($6,023\ 10^{+23}$)

σ : encombrement de la molécule d'adsorbat condensé en A^2

m_e : masse d'adsorbant dégazé en g.

Le domaine d'application de cette équation se situe dans la zone de pressions relatives (P/P_o) comprises entre 0,05 et 0,30.

4.1.2 - Equation de Dubinin-Radushkevich (49). Traitement de Walker (50)

L'équation de Dubrinin-Radushkevich peut être mise sous la forme suivante :

$$Lg\ \omega = Lg\ W_o + K(Lg\ P_o/P)^2$$

avec W (cm³/g) : volume spécifique adsorbé à l'équilibre pour la pression P

W_o (cm³/g) : volume spécifique microporeux du solide

K : constante, fonction de la température et du couple adsorbant/adsorbat.

Le domaine de validité se situe dans des pressions relatives comprises entre 10^{-5} et 10^{-2}. Les pressions partielles de CO_2 utilisées varient de 0,66 à 26,66 KPa (5 à 200 torr) pour une pression de vapeur saturante de 6433,33 KPa (soit 48250 torr) à 298 K.

Si m_A représente la masse de CO_2 adsorbée à l'équilibre pour la pression P, la droite d'équation :

$$Lg\ m_A = f\ [(Lg\ P_o/P)]^2$$

d'ordonnée à l'origine i et de pente S, permet de calculer le volume spécifique microporeux W_o par :

$$W_o = 10^i/\rho\ m_o.$$

avec m_o(g) : masse du solide dégazé

ρ (g/cm³) : masse volumique du CO_2 adsorbé (1,038 g/cm³).

Pour chercher à faire correspondre à un volume microporeux déterminé à partir de l'équation de D-R, une aire microporeuse, Walker propose le traitement suivant :

la porosité correspond à un modèle géométrique particulier, celui des pores constitués par des fentes en faces parallèles, de longueur l, de hauteur h et d'épaisseur 2e. La surface est égale à S = 2 hl et le volume V = 2 e h l. Dans ce cas on a une relation simple avec la surface et le volume

$$V/S = e.$$

L'équation de D-R nous permet de déterminer les valeurs de W_o et de K.

Dans le cas des cokes et semi-cokes de charbon, pour l'adsorption de CO_2 à 298K, Walker propose les relations empiriques suivantes :

$$S = 2{,}021\ W_o\ T/\ |K|$$

$$2e = |K|/T\ .\ 1978$$

$S\ (m^2/g)$, $W_o\ (cm^3/g)$, $T(k)$ et $e(nm)$.

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir déduire une aire spécifique à partir de l'adsorption de CO_2 à température ambiante, dans un appareillage classique. On travaille en effet avec des pressions partielles de CO_2 comprises entre 0,66 et 26,6 KPa (5 et 200 torr), alors que la méthode de B.E.T. impose de travailler entre 0,3 et 2 MPa (soit 3 et 20 bar), ce qui nécessite un montage travaillant à haute pression.

4.1.3 - Adsorption d'azote à 77 K

Pour déterminer la surface spécifique de nos échantillons nous avons utilisé dans un premier temps l'azote comme adsorbat à la température de l'azote liquide (- 196°C). Dans le tableau 7 nous présentons les données expérimentales obtenues avec un échantillon de charbon de Freyming (CF), dont les particules ont un diamètre compris entre 0,5 et 1 mm. Nous avons choisi cette granulométrie, c'est sur ce type d'échantillon que nous allons travailler par la suite.

Sur la figure 13 est présenté l'isotherme complet d'adsorption d'azote, pressions relatives comprises entre 0 et 1.

Pour le traitement des résultats nous avons utilisé l'équation de B.E.T. (48), donc dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30. Dans le tableau 8 sont présentées les données obtenues avec l'échantillon (CF). L'équation de B.E.T. est représentée graphiquement sur la figure 14 pour le même échantillon.

Les valeurs des aires spécifiques déterminées sont portées dans le tableau 9 pour les différents échantillons étudiés (chaque valeur représente la moyenne d'au moins trois essais avec un plus grand écart de l'ordre de 5%).

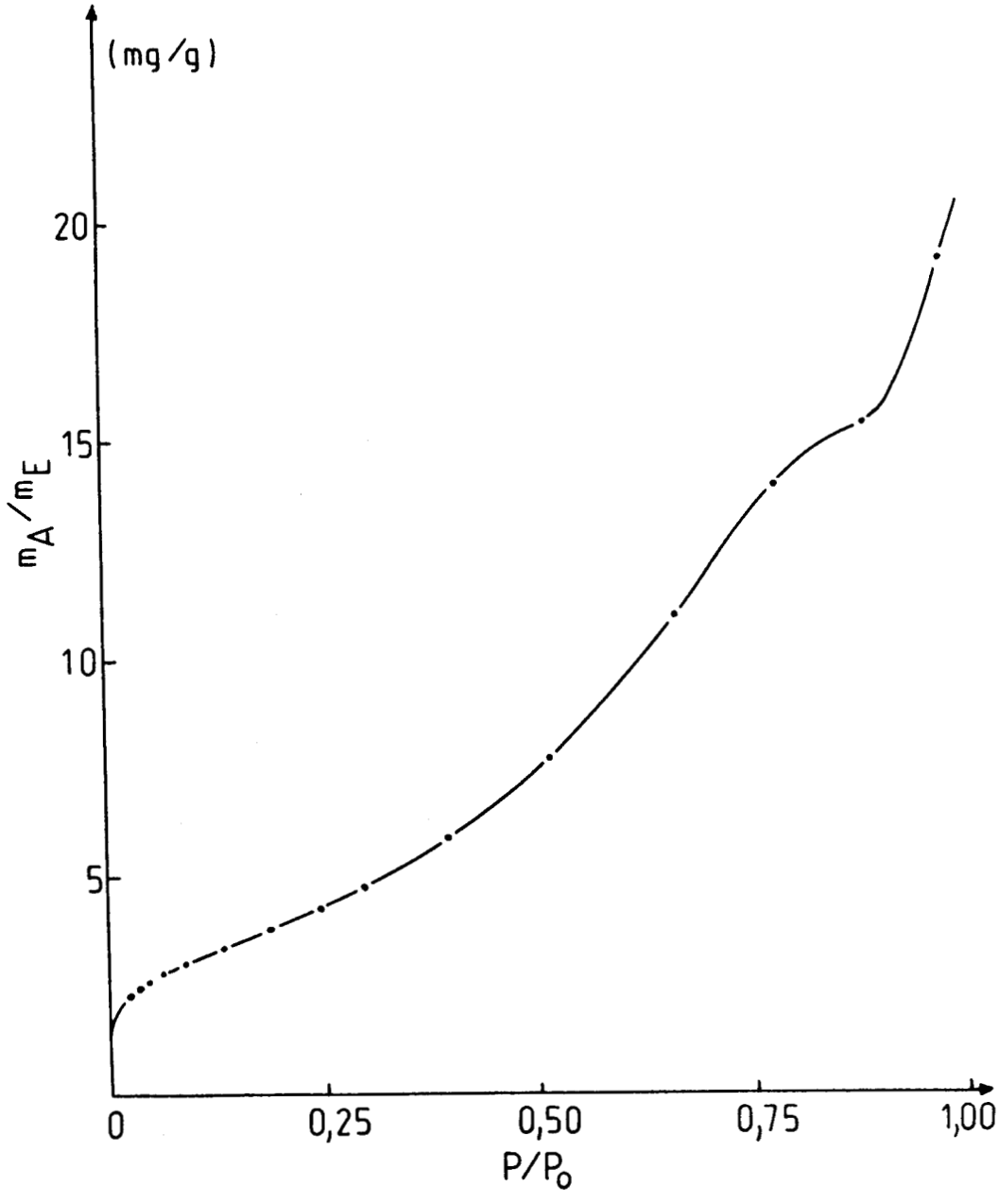


Figure 13 : Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K
" Echantillon CF "

LILLE

Tableau 7

Données expérimentales d'adsorption d'azote à 77 K

Echantillon CF

$P/P_0 \times 10^{+2}$	m_{ads}/m_E (mg/g)
2,23	2,278
3,16	2,440
4,38	2,624
6,21	2,803
8,67	3,001
13,17	3,372
18,72	3,803
24,56	4,267
29,84	4,764
39,62	5,886
51,50	7,33
66,44	10,976
78,11	13,984
88,42	15,391
94,32	17,163
97,93	19,240

BU LILLE

Tableau 8

Données de l'équation de B.E.T.
(Adsorption d'azote à 77K)
Echantillon CF

$P/P_o \times 10^2$	$P/m(P_o-P)$ (mg^{-1})
6,21	0,1637
8,67	0,2192
13,17	0,3117
18,72	0,4197
24,56	0,5276
29,84	0,6187

Tableau 9

Adsorption d'azote à 77 K
Valeurs des aires spécifiques

Echantillon	Aire B.E.T. volumétrique m^2/g
CF	12,45
SF	23,14
CFD	19,64
SFD	39,46

BU LILLE

4.1.4 - Adsorption de CO_2 à 298K

De nombreux travaux (51-54), portant sur la détermination de l'aire spécifique de la surface de charbons, cokes et semi-cokes de charbon soulignent le fait que les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote à 77 K sont sensiblement inférieures aux valeurs que l'on peut

attendre. Il semble qu'à 77 K une part importante de l'aire totale soit inaccessible à l'adsorbat. Le passage à travers certains rétrécissements est certainement pour l'adsorbat un phénomène activé, c'est-à-dire que l'azote n'arrive pas à diffuser dans ce genre de "pore" et la pression d'équilibre n'est donc atteinte qu'au bout d'un temps infiniment long.

Les aires spécifiques mesurées à 77 K par adsorption d'azote sont donc représentatives d'une fraction seulement de l'aire totale. L'équilibre d'adsorption observé dans ce cas là n'est qu'un "pseudo-équilibre" qui correspond à l'adsorption rapide de la fraction de l'aire totale que l'on peut qualifier d'accessible.

Pour éliminer le problème de température, on a maintenant très souvent recours à l'adsorption de dioxyde de carbone. Celui-ci étant beaucoup plus facilement condensable que l'azote ; les adsorptions peuvent être conduites au voisinage de la température ambiante. Nous avons donc déterminé les adsorptions de CO_2 à 298 K.

L'exploitation des isothermes d'adsorption de CO_2 pour la détermination des aires spécifiques peut être réalisée soit à l'aide de l'équation de B.E.T. (51,55), de Dubinin-Polanyi (56) ou celle de Dubinin-Radushkévich (49). L'avantage majeur de ces deux dernières méthodes, c'est qu'elles permettent de travailler avec un appareil classique (c'est-à-dire à des pressions partielles de CO_2 < 1 atm), tandis que la méthode de B.E.T. nécessite un montage travaillant à haute pression. De plus, Walker et col (57) ont montré qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un appareil à haute pression pour mesurer la surface spécifique des solides microporeux par l'adsorption de CO_2 à 298 K, et que l'adsorption peut être mesurée avec un appareil classique. L'aire spécifique est déduite en utilisant l'équation de D-P. comme il a été préconisé par Marsh et Sieimieniewska (56,58). Des tests réalisés sur une série de charbons ont montré que les deux méthodes mènent aux mêmes aires spécifiques (57).

Dubinin (59) et Bond et coll (60) ont montré que l'application de l'équation de B.E.T. aux isothermes d'adsorption de gaz sur des corps microporeux est très contestable. En effet, pour que le modèle de B.E.T. soit

applicable, certaines conditions doivent être remplies. L'une de ces conditions suppose notamment que la surface du matériau est énergétiquement homogène vis à vis du gaz ou de la vapeur utilisée. Or dans le cas des solides à microporosité développée, il est reconnu que des forces supplémentaires conduisent pour cette fraction de surface à un autre type d'adsorption qui est le remplissage en volume de ces pores, avant même la formation d'une monocouche complète. Ce phénomène conduit alors à surestimer la valeur de la monocouche et par conséquent les aires B.E.T. déduites sont très largement supérieures à la valeur réelle.

En ce qui nous concerne, pour déterminer le volume microporeux de nos échantillons, nous avons utilisé le modèle de D-R qui est propre aux solides microporeux. La surface microporeuse correspondante est déterminée ensuite en utilisant la méthode proposée par Walker (50).

Dans le tableau 10 sont présentées les données expérimentales obtenues avec l'échantillon SF. Le tracé de l'équation de D-R est représenté sur la figure 15 pour le même matériau.

Les résultats obtenus avec les différents échantillons sont portés sur le tableau 11. Les données figurant dans ce tableau sont les suivantes :

(i) V_μ (cm^3/g) : volume microporeux (calculé à partir de l'équation de D-R)

(ii) S_μ (m^2/g) : surface microporeuse

et (iii) r_μ (A) : rayon microporeux moyen déterminé à partir du modèle de Walker.

4.2 - Porosité

Comme nous l'avons mentionné auparavant, une identification parfaite de la texture poreuse nécessite la mesure de la porosité différentielle. Elle peut être déterminée par deux méthodes différentes, chacune dans un domaine de rayon (ou diamètre) particulier, l'analyse détaillée des isothermes d'adsorption d'azote et la porosimétrie à mercure.

La porosité d'un solide peut être décrite par l'existence de pores définis par deux modèles géométriques :

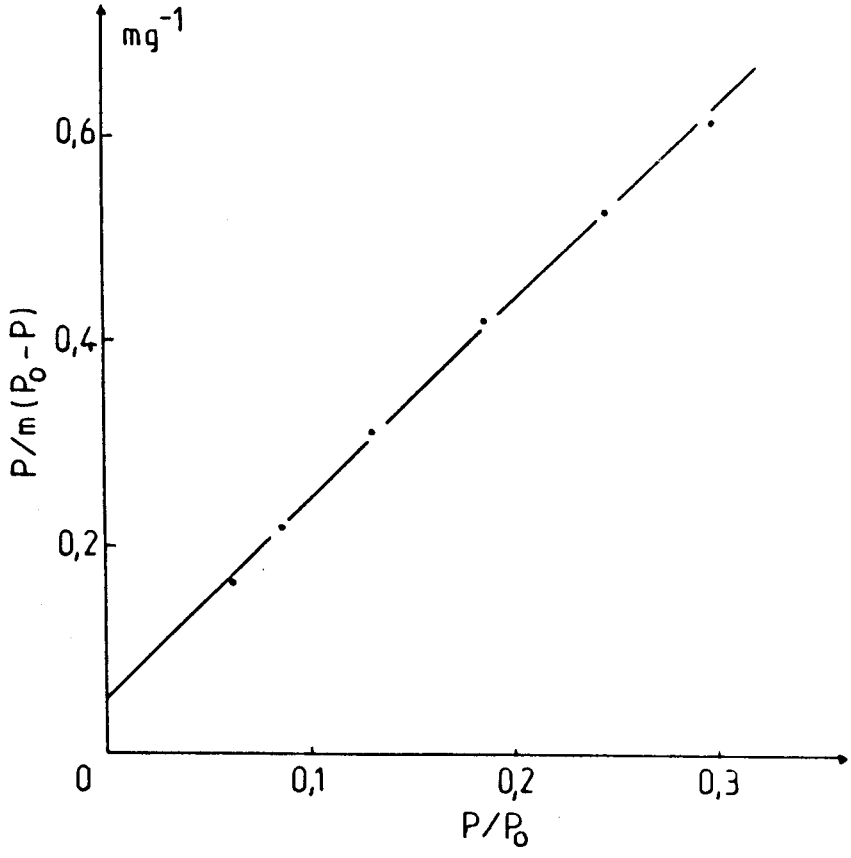
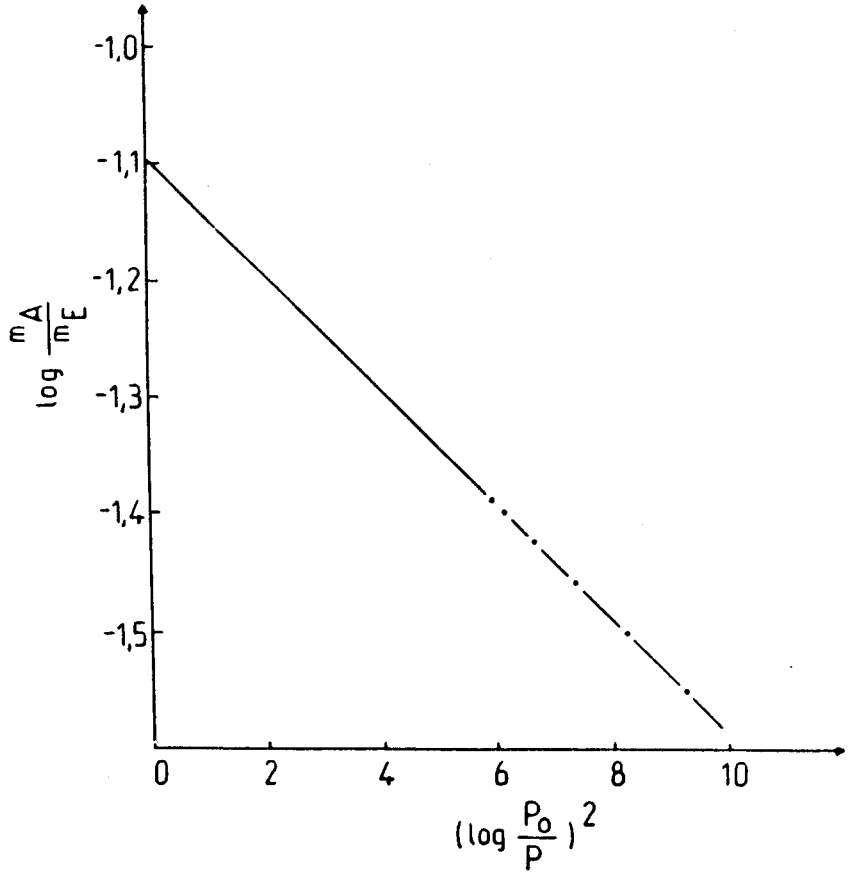


Figure 14 : Tracé de l'équation de B.E.T pour la détermination de l'aire spécifique " Echantillon CF "



BU LILLE

Figure 15 : Tracé de l'équation de D - R pour la détermination du volume microporeux " Echantillon SF "

- pores cylindriques de rayon r
- feuillets en plans parallèles d'épaisseur 2e.

Tableau 10

Données de l'équation de D-R
(Adsorption de CO_2 à 298 K)
Echantillons : SF.

$[\lg P_0/P]^2$	$\lg m_A/m_E$
5,9458	- 1,3883
6,1350	- 1,3976
6,6559	- 1,4230
7,3549	- 1,4574
8,2191	- 1,4997
9,2339	- 1,5495

Tableau 11

Adsorption de CO_2 à 298 K
valeurs de S_μ, V_μ et r_μ

Echantillon	$V_\mu (cm^3.g^{-1})$	$S_\mu (m^2.g^{-1})$	$r_\mu (A)$
CF	0,029	62,94	9,20
SF	0,077	210,58	7,35
CFD	0,045	112,32	7,94
SFD	0,086	261,28	6,62

BU LILLE

Pour distinguer les pores de différentes tailles, Dubinin (1966) (59) a proposé l'utilisation de la classification suivante, qui est généralement acceptée pour les charbons et leurs cokes et semi-cokes.

(i) Micropores ayant un diamètre d < 20 A
(ii) Micropores (ou pores de transition) 20 < d < 200 A
(iii) Micropores d > 200 A.

4.2.1 - Porosité à partir de l'adsorption d'azote à 77 K

L'étude de la porosité différentielle à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a fait l'objet de nombreux travaux. Plusieurs modèles ou méthodes d'interprétation quantitative de ces isothermes ont été proposés parmi lesquels deux sont plus fréquemment utilisés : celui de Barrett, Jayner et Halenda (B.J.H.) (61), et de Cranston et Inkley (C.I.) (62). Les deux modèles sont basés sur les mêmes principes théoriques, mais les méthodes de calcul sont différentes. Le premier s'applique sur la branche de désorption uniquement, tandis que le deuxième s'applique aussi bien à la branche d'adsorption qu'à celle de désorption. L'accord entre la surface cumulée calculée et la surface B.E.T. est pris dans la majorité des cas comme critère pour le choix d'une branche ou d'une autre (63). Cranston et Inkley (62) ont analysé les deux branches pour une large série de matériaux. Dans l'ensemble, ils trouvent un bon accord lorsqu'ils utilisent la branche d'adsorption. Plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode pour la détermination de la distributioln poreuse des charbons et leurs cokes (64-66).

La porosité de nos échantillons dans le domaine de diamètre des pores compris entre 20 et 300 A a été déterminée en appliquant la méthode de Cranston et Inkley aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. A partir de ces isothermes nous avons tiré la valeur du volume adsorbé V, dans les conditions normales de pression et de température, pour chaque pression relative les valeurs de celle-ci sont données par les auteurs (58), ainsi que la méthode de calcul de ΔV_p correspondant à un diamètre donné Dp.

Dans le tableau 12 sont portées les données obtenues avec l'échantillon (CF), comme exemple de calcul nécessaire pour déterminer la porosité avec cette méthode.

Tableau 12

Méthode de Cranston et Inkley

Distribution du volume poreux "Echantillon CF".

P/P_0	$V(cm^3.g^{-1})$ C.N.P.T.	Dp (A)	$\Delta V_p.10^3$ $(cm^3.g^{-1})$	ΔS_p $(m^2.g^{-1})$	$\Sigma\Delta S_p$ $(m^2.g^{-1})$	$\Delta V_p/\Delta r_p.10^3$
0,931	13,304	300				
			0,124	0,016		0,025
0,929	13,24	290			0,016	
			0,231	0,032		0,046
0,926	13,12	280			0,048	
			0,092	0,013		0,018
0,924	13,072	270			0,061	
			0,217	0,033		0,043
0,921	12,96	260			0,094	
			0,124	0,019		0,025
0,918	12,896	250			0,113	
			0,141	0,023		0,028
0,915	12,824	240			0,136	
			0,204	0,035		0,041
0,911	12,72	230			0,171	
			0,157	0,028		0,031
0,907	12,64	220			0,199	
			0,158	0,029		0,032
0,902	12,56	210			0,028	
			0,150	0,029		0,03
0,897	12,484	200			0,257	
			0,201	0,041		0,040
0,891	12,384	190			0,298	
			0,127	0,027		0,025
0,885	12,32	180			0,325	
			0,162	0,037		0,032
0,879	12,24	170			0,362	
			0,111	0,027		0,022
0,871	12,184	160			0,389	
			0,215	0,056		0,043
0,861	12,08	150			0,445	
			0,163	0,045		0,033
0,850	12	140			0,49	
			0,253	0,075		0,051
0,838	11,88	130			0,565	
			0,318	0,102		0,064
0,824	11,732	120			0,667	
			0,377	0,131		0,075
0,809	11,56	110			0,798	
			0,706	0,269		0,141
0,787	11,252	100			1,067	
			0,870	0,366		0,174
0,764	10,88	90			1,433	
			1,441	0,678		0,288
0,734	10,288	80			2,111	
			2,142	1,142		0,428
0,696	9,44	70			3,253	
			2,699	1,661		0,534
0,646	8,4	60			4,914	
			3,132	2,277		0,626
0,578	7,216	50			7,191	
			1,738	1,463		0,695
0,535	6,56	46			8,654	
			2,270	2,136		0,908
0,484	5,736	40			10,79	
			1,906	2,033		0,762
0,423	4,984	35			12,823	
			1,709	2,104		0,684
0,350	4,24	30			14,927	
			1,071	1,558		0,428
0,265	3,568	25			16,485	
			0,280	4,498		0,112
0,168	2,928	20			16,983	

BU LILLE

Sur ce tableau figurent les données suivantes :

(a) (P/P_o) - Pression relative et (Dp) diamètre du pore correspondant. Données des auteurs.

(b) ΔV_p - Volume poreux correspondant à un diamètre moyen donné.

(c) $V(cm^3/g^{-1})$C.N.P.T. - Déterminé à partir des isothermes d'adsorption.

(d) ΔSp - Surface des pores correspondant à un diamètre moyen donné.

(e) $\Sigma\Delta Sp$ - Surface cumulée.

(f) $\Delta Vp/\Delta rp$ - Distribution du volume poreux.

Dans le tableau 13, sont présentés les résultats obtenus avec les différents échantillons étudiés. Les données figurant dans ce tableau sont :

(i) surface cumulée Sp (M^2/g)

(ii) volume poreux total V_p (cm^3/g)

(iii) diamètre moyen des pores Dm (A).

Elles sont toutes déterminées à partir de la méthode de C.I.

Tableau 13

Résultats de la méthode de Cranston et Inkley

Echantillon	$Sc(m^2.g^{-1})$	$V_p(cm^3.g^{-1})$	Dm(A)
CF	17	0,021	67,47
CFD	28,56	0,027	54,99
SF	24,08	0,023	39,76
SFD	39,76	0,029	29,40

Les courbes de répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores obtenus, sont représentées sur la figure 16, pour les différents échantillons étudiés.

4.2.2 - Porosimètrie à mercure

L'avantage du porosimètre utilisé (carlo Erba modèle 800) est qu'il nous permet d'étudier la porosité dans un domaine de rayon complémentaire à celui de l'adsorption physique d'azote.

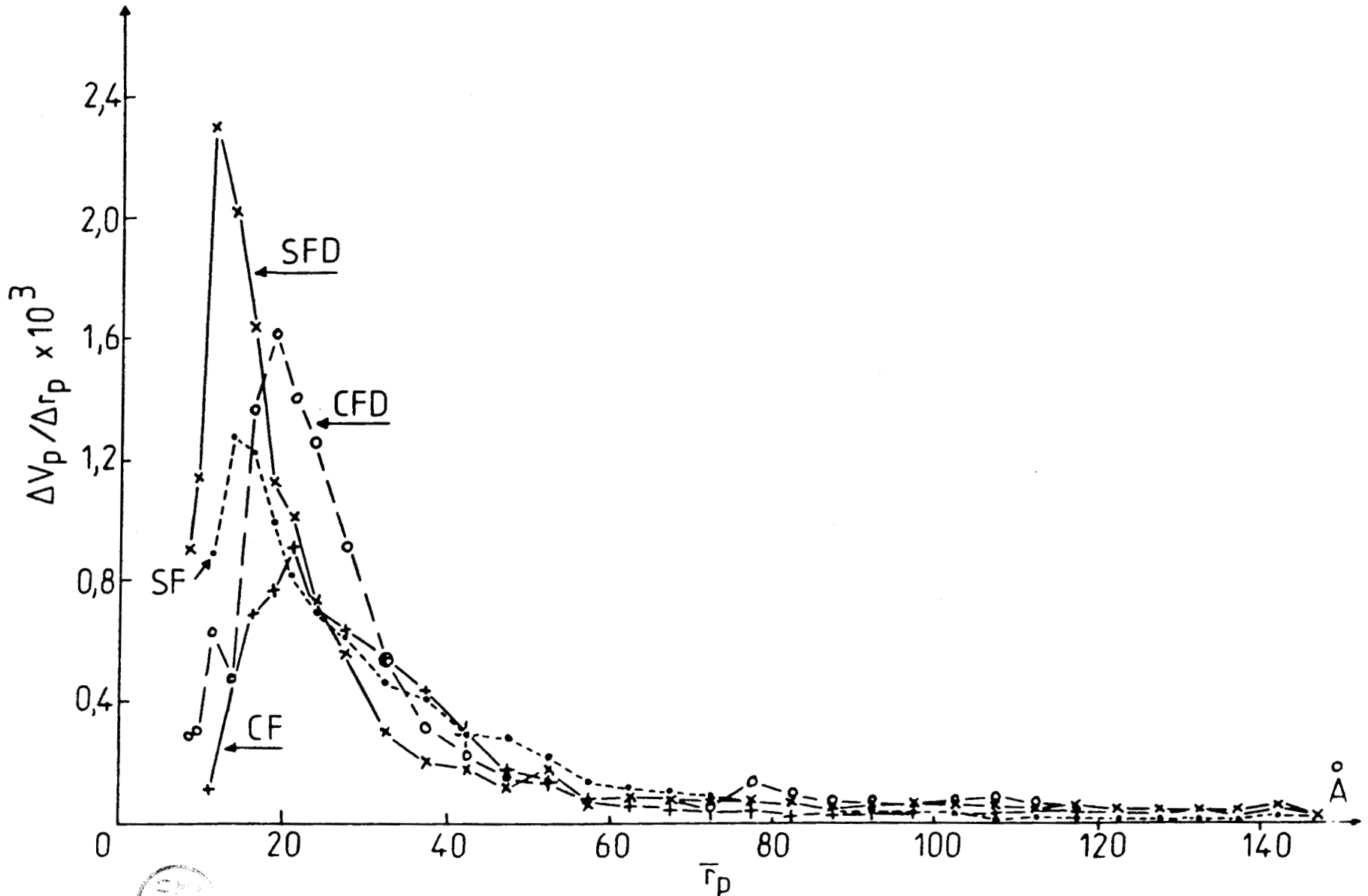


Figure 16 : Distribution des volumes poreux des substrats CF, SF, CFD, et SFD " Déterminées à partir de la branche d'adsorption d'azote par la méthode de Cranston et Inkley "

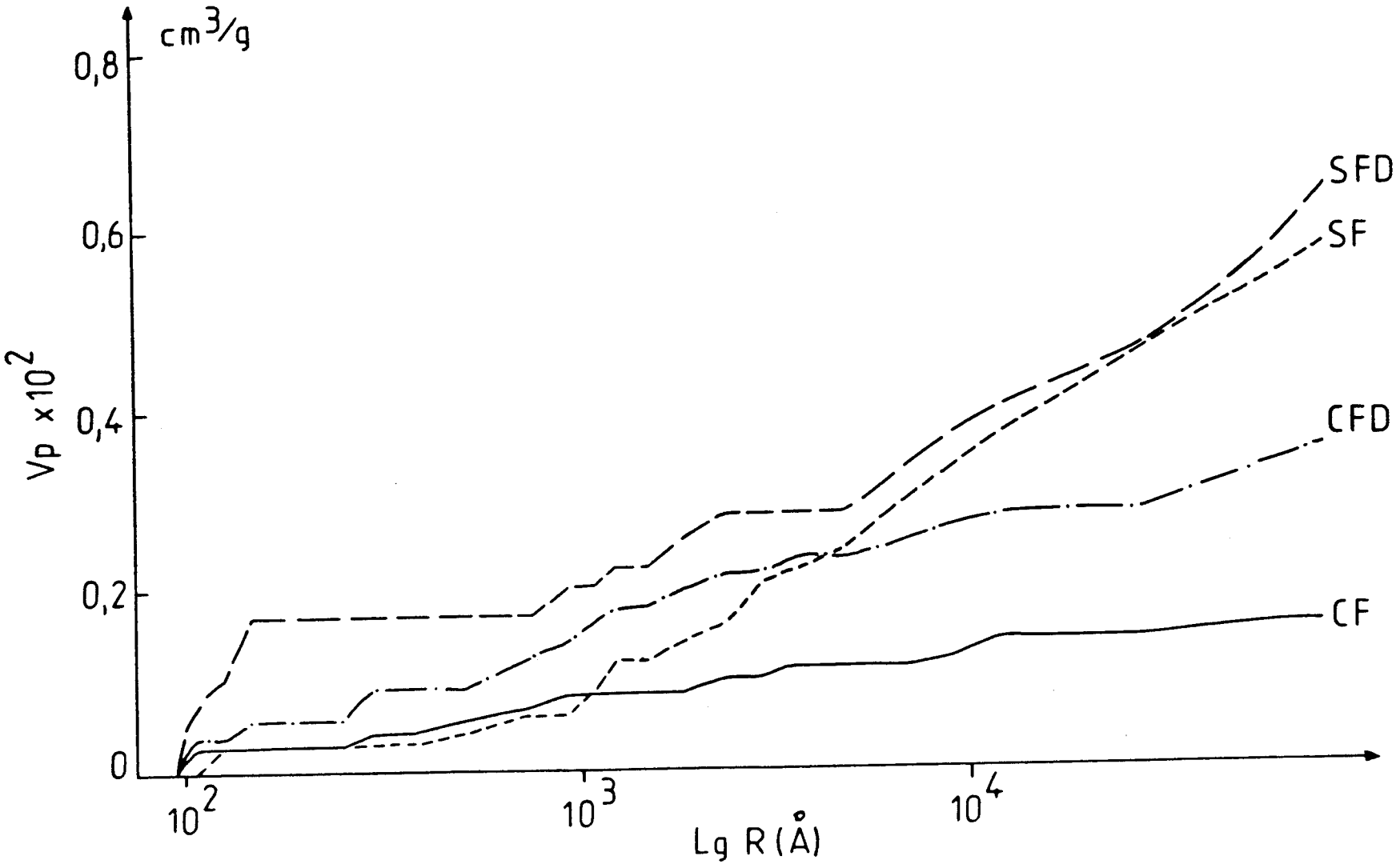


Figure 17 : Répartition des volumes poreux
" Déterminées à partir de la porosimétrie à mercure "

Sur la figure 17 sont représentées les distributions du volume poreux obtenues avec les différents échantillons. Dans le tableau 14 ci-dessous sont reportées les différentes valeurs du volume poreux obtenues avec cette technique.

Tableau 14

Volume poreux total déterminé par porosimètrie à mercure

Echantillon	V_p ($cm^3.g^{-1}$)
CF	0,015
SF	0,057
CFD	0,035
SFD	0,063

4.3 - Interprétation des résultats et conclusion

Les résultats de cette série fournissent un aperçu du développement de la structure poreuse durant les deux traitements subits par le charbon de Freyming. Pour caractériser au mieux cette structure nous avons diversifié les méthodes et techniques. Ainsi nous avons utilisé l'adsorption physique des gaz (N_2 à 77 K et CO_2 à 298 K) et la porosimètrie à mercure.

4.3.1 - Surface spécifique

Pour déterminer la surface spécifique à partir des isothermes d'adsorption de gaz, plusieurs modèles sont proposés. Dans notre étude nous avons exploité nos isothermes par deux équations, celle de B.E.T. appliquée à l'adsorption de N_2 et celle de D-R à l'adsorption de CO_2. Les surfaces spécifiques obtenues sont récapitulées dans le tableau 15 ci-dessous. Elles sont exprimées par gramme d'échantillon sec.

A la première vue de ce tableau, indépendamment de la nature des échantillons, nous remarquons que les surfaces déterminées à partir de l'adsorption de CO_2 sont beaucoup plus grandes que celles de l'azote. Cela

relève de la complexité de la texture microporeuse de nos échantillons. Plusieurs auteurs ont souligné ce phénomène (cf.4.1.4). Les premières interprétations de cette différence sont basées sur une contraction thermique de ces "pores" à l'adsorption d'azote à basse température (67).

Tableau 15

Echantillon	N_2 S (B.E.T.)	CO_2 S (D-R)
CF	12,45	62,94
SF	23,14	210,58
CFD	19,64	112,32
SFD	39,46	261,28

Van Krevelen et coll (68) ont montré dans une étude très poussée de l'adsorption et Ne, Ne, CH_4 et des vapeurs telle que CH_3OH, réalisée dans un domaine assez large de température sur les charbons, que la contraction thermique n'est pas la seule en cause et concluent que c'est l'énergie d'activation pour la diffusion des molécules d'adsorbats qui gouverne l'adsorption. Nandi et Walker (51) ont également montré que cette différence est due à la diffusion activée de N_2 et CO_2 dans certains micropores et que l'énergie d'activation de diffusion de N_2 est toujours plus grande que celle de CO_2. Une étude cinétique de l'adsorption réalisée par Van Krevelen et coll (69) leur a permis d'affirmer qu'à basse température (77 K), les gaz comme l'azote et CH_4 n'arrivent pas à pénètrer dans la structure microporeuse des charbons avec une vitesse appréciable. C'est-à-dire que la vitesse de diffusion dépend de la température. Ainsi avec l'adsorption d'azote à 77 K on mesure uniquement les aires spécifiques correspondant aux macropores, mésopores et des micropores larges. (Donc d'une fraction seulement de l'aire totale (54)).

Un autre phénomène signalé par Lamond et Marsh (70), associé à l'adsorption d'azote à - 196°C peut également se produire. Quand le charbon ou le semi-coke contient des pores ayant un diamètre un peu plus grand que celui de la molécule d'azote, dans ce cas l'azote est capable de remplir les

pores à des pressions relatives extrêmement faibles. Il en résulte une condensation capillaire avant même la formation de la monocouche. Par conséquent les aires calculées dans ce cas sont supérieures à leurs valeurs réelles.

Pour toutes ces raisons, les études des propriétés superficielles des charbons sont réalisées à des températures supérieures à 77 K quand d'autres adsorbats sont utilisés comme CO_2, et Kr etc (55). C'est le CO_2 qui reste le plus largement utilisé car, d'une part son diamètre moléculaire est comparable à celui de l'azote et d'autre part les résultats obtenus avec lui sont beaucoup plus cohérents que ceux déterminés par d'autres adsorbats tels que Xe et Kr (55).

Traitement thermique

Quand un charbon est carbonisé, il se produit entre autre deux phénomènes importants qui affectent sa porosité et sa superficie.

A) L'élimination des matières volatiles qui se produit entre 350 et 550°C pour le premier stade de carbonisation crée une porosité et une superficie additionnelles. Une partie vient de l'ouverture des pores, initialement fermés, contenant des gaz qui sont éliminés au cours du traitement. Une autre partie vient de l'élargissement des pores et de leur fusionnement.

B) A des températures assez élevées, se produit la carbonisation secondaire. Elle se traduit par la rupture des pontages existant entre les microcristallites, et permettant ainsi un alignement et une orientation de la structure aromatique. Le résultat final est donc une contraction de la structure par suite une perte de la porosité et de la superficie. Ces deux effets opposés dépendent de la nature du charbon de départ et de la température finale de pyrolyse.

Dans notre cas le charbon a été traité jusqu'à une température assez modérée (525°C). L'orientation des lamelles et l'homogénéisation de la structure n'ont pas eu encore lieu, ce qui fait que les aires spécifiques calculées sont assez grandes par rapport au charbon de départ.

La variation de la surface spécifique des charbons au cours des traitements thermiques a fait l'objet de plusieurs études (14,41-42). En général, la surface spécifique augmente avec la température, elle passe par un maximum puis décroît. La température à laquelle la surface est maximale dépend de la nature du charbon.

Traitement acide

Nous remarquons que le traitement acide a provoqué l'augmentation de la surface spécifique de nos échantillons. Le départ des matières minérales a donc créé une porosité et une superficie supplémentaires. La nature des pores créés peut être déduite, d'une part de la surface B.E.T. qui a augmenté, (donc augmentation des pores accessibles à l'azote (macropores, mésopores et les micropores larges)). D'autre part, du rapport S_{CO_2}/S_{N_2}, qui a passé de 5 pour le charbon de départ à 5,7 pour le charbon déminéralisé. Il y a donc augmentation de la fraction de surface qui n'est pas accessible à l'azote.

4.3.2 - Porosité

La caractérisation d'un solide poreux nécessite en plus des mesures de surface spécifique, l'étude de sa porosité. Sous-entendu, non seulement la détermination du volume poreux total ou d'un type de pore, mais aussi leur distribution en fonction du rayon. Dans cette partie nous analyserons les résultats obtenus par adsorption physique des gaz et par porosimètrie à mercure.

La méthode la plus adéquate pour la détermination du volume poreux total des pores ouverts et de la porosité consiste en la mesure des densités vraie et apparente. La première se calcule par adsorption d'hélium, considéré comme gaz le plus approprié pour ce genre de mesure à cause de son faible diamètre moléculaire (de l'ordre de 2 A). Il arrive donc à pénètrer dans les pores les plus fins. La deuxième par porosimètrie à mercure. Le volume total des pores ouverts V_p ainsi que la porosité θ sont donnés respectivement par les deux équations suivantes :

$$V_p = (1/\rho Hg - 1/\rho He) \quad ; \quad \theta = 1 - \rho Hg/\rho He.$$

Malheureusement nous n'avons pas pu faire ce genre de mesures, car pour mesurer la densité à l'hélium il faut un montage beaucoup plus sensible et

précis que celui dont nous disposons. Nous nous sommes donc contentés des résultats obtenus par adsorption physique des gaz et par porosimétrie à mercure. Ainsi nous avons pris comme volume microporeux (d < 20 A), celui déterminé par adsorption de CO_2 en appliquant l'équation de D-R (67). Le volume des pores de transition (20 < d < 300 A), a été considéré comme étant le volume cumulé déduit par la méthode de Cranston et Inkley appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote, et finalement le volume des macropores (d > 300 A) celui déterminé par porosimètrie à mercure. Les valeurs des différents volumes obtenues sont récapitulées dans le tableau 16. Sur la figure 18 sont représentés les volumes des différents types de pores pour chaque échantillon étudié. Elle nous permet de bien observer l'influence des deux traitements subits par le charbon de Freyming sur sa porosité.

Tableau 16

Volume poreux de différents type de pores

Echantillon	V_1 cm^3/g	V_2 cm^3/g	V_3 cm^3/g
CF	0,029	0,023	0,012
SF	0,077	0,030	0,054
CFD	0,045	0,035	0,030
SFD	0,086	0,037	0,046

V_1 = volume microporeux, déterminé par adsorption de CO_2
V_2 = volume des pores de transition, déterminé par adsorption de N_2 (Méthode de C-I)
V_3 = volume des macropores déterminé par porosimètrie à mercure.

Nous constatons que le volume microporeux a augmenté dans les deux cas, soit par traitement acide ou thermique. Cela montre que les deux traitements ont créés des nouveaux micropores. Ceci est confirmé par la diminution des rayons microporeux moyens donnés dans le tableau 11.

L'étude des pores de transition a été réalisée à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K par la méthode de C-I. Dans le

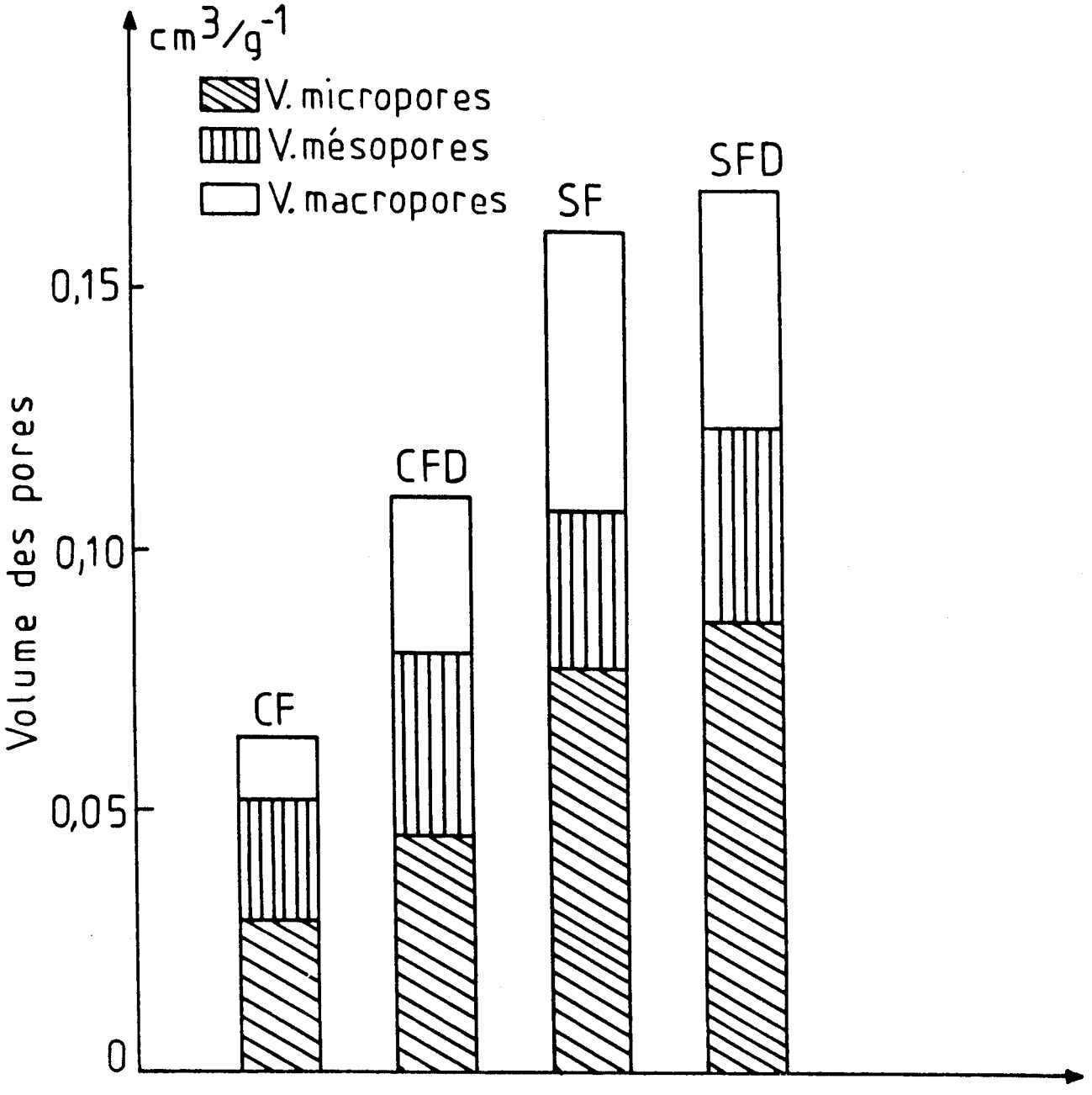


Figure 18 : Volume de différents types de pores

BU LILLE

tableau 12 sont donnés les principaux résultats obtenus avec l'échantillon CF, en exemple de l'application de cette méthode. Les différentes distributions obtenues sont représentées graphiquement sur la figure 16.

Nous constatons que toutes ces répartitions présentent un grand pic vers les faibles rayons, dont la hauteur et le rayon correspondant dépendent de la nature de l'échantillon. Le pic que présente le charbon de départ (CF) à 21 A s'est déplacé vers les faibles rayons (19 A) et sa hauteur a augmenté aprés traitement acide (CFD). Nous observons également une forte augmentation de la contribution au volume poreux des pores de rayon compris entre 10 et 30 A et de ceux de rayon supérieur à 55 A. Le traitement thermique de ces deux échantillons (CF et CFD) a provoqué le même effet, c'est-à-dire déplacement des pics précédents vers les faibles rayons avec augmentation de leur hauteur. Nous remarquons aussi une contribution assez forte dans le volume poreux des pores de rayon compris entre 7 et 17 A. D'une façon générale on constate un glissement de la structure vers les faibles rayons.

Dans le tableau 13 nous avons reporté les résultats déduits de la méthode de C-I : ce sont la surface cumulée, le volume poreux et le diamètre moyen des pores.

En principe, le calcul de la surface cumulée des pores devrait conduire à la surface mesurée par la méthode de B.E.T.. Dans certains cas l'accord est bon (SF et SFD), dans d'autres il ne l''est pas (CF et CFD). Ces deux faits peuvent, dans certaines mesures, nous fournir des indications sur la catégorie des pores de nos échantillons.

Dans le cas du charbon de Freyming (CF), nous constatons que la surface cumulative est supérieure d'environ 37% à la surface B.E.T.. Ceci peut être expliqué par la présence des pores - ou des rétrécissements entre pores - de diamètre inférieur à 4,5 A (52). Ces pores interdisent la diffusion des molécules d'azote, de ce fait une surface non négligeable de la surface totale est inaccessible à l'adsorbat. L'équilibre observé dans ce cas là n'est qu'un pseudo-équilibre qui correspond à l'adsorption rapide de la fraction de l'aire totale que l'on peut qualifier d'accessible. L'équilibre

réel, correspondant à l'aire totale demanderait un temps infiniment long (qui peut durer plusieurs années (56)) pour s'établir du fait de très faibles viteses de diffusion de l'azote à 77 K. C'est pourquoi la surface B.E.T. est très inférieure à la surface cumulée.

Avec l'échantillon CFD on observe le même phénomène, mais cette fois-ci il s'est accentué. La surface cumulative est supérieure, d'environ 45% à la surface B.E.T.. Cela montre que la présence de rétrécissement dans le charbon de départ a persisté même aprés déminéralisation et qu'il y a création de nouveaux micropores (d < 4,5 A). Cette dernière hypothèse est confirmée par la diminution du rayon microporeux moyen, obtenu par la méthode empirique de Walker.

Dans le cas des échantillons SF et SFD, obtenus par traitement thermique des deux premiers (CF et CFD), on constate qu'il y a un bon accord entre la surface cumulée et celle de B.E.T.. L'explication de cet accord peut être basée sur le fait que la pyrolyse a provoqué, entre autre, la création des pores et éventuellement l'élargissement de certains autres où la condensation capillaire s'est produite. Ce phénomène, souligné d'ailleurs dans plusieurs travaux (59,70-72) a compensé le phénomène précédent d'où augmentation de la surface B.E.T. et par suite son accord avec la surface cumulative. A l'aide de la méthode de Cranston et Inkley, nous avons déduit également le diamètre moyen des pores (tableau 13). Nous constatons que celui-ci a diminué après les deux traitements subits par le charbon de départ (CF), ce qui indique l'augmentation de la microporosité dans les deux cas.

Dans la figure 18, où nous avons représenté la variation des volumes de différents types de pore, nous remarquons qu'en plus du développement de la micro et de la mésoporosité, il y a aussi augmentation du volume macroporeux. La répartition de celui-ci en fonction du rayon est représentée graphiquement sur la figure 17 pour les différents échantillons. Sur cette figure, nous observons que l'échantillon CFD a gardé en général les mêmes zones de porosité existant dans le charbon de départ (CF), mais cette fois-ci la contribution des pores correspondants dans le volume poreux est beaucoup plus importante. Dans le cas des échantillons SF et

SFD, nous constatons une très forte contribution dans le volume poreux des pores de rayon supérieur à 5000 A, par rapport aux échantillons de départ CF et CFD.

Les différents résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence le caractère très microporeux de l'échantillon CF (45% de sa porosité totale se trouve dans des micropores). Cette microporosité s'est développée d'une façon plus ou moins marquée, selon le traitement subit par cet échantillon. Ainsi le départ des matières minérales a créé une microporosité supplémentaire, mais faible par rapport aux méso et macroporosité. La pyrolyse a entraîné à son tour une porosité additionnelle qui se manifeste par l'augmentation des volumes de différents types de pores.

Bibliographie

(1) L. Delfosse, C. Baillet, A. Perche et M. Lucquin
Rev. Gén. Therm. Fr. (1984), n°274, p.637.

(2) M. Lucquin
Groupement de promotion pour la connaissance des plastiques.
Journées des 24, 25 et 26 Novembre (1976), p.77
Compagnie française d'édition. Paris.

(3) C. Baillet, L. Delfosse et M. Lucquin
Bull. Soc. Chim. Fr. (1974), 1-2, p.50.

(4) C. Baillet et L. Delfosse
Congrés international sur l'ignifugation des matières plastiques du bois et des textiles.
Bratislava (1974), p.288. Dom Tech Niky SVTS Bratislava, Kocelova 17.

(5) N. El Mejdoub
Mémoire de D.E.A. Lille 1984.

(6) M. Guichard
Ann. Chim. (1938), 2ème série, 9, p.323

(7) P. Vallet
Thermogravimétrie (1972), p.47
Monographie de Chimie Minérale. Gauthier Villars

(8) P.K. Mitra and K. Raja
Journal of Mines, Métals and Fuels (1982), n°9, p.462

(9) K. Hashimoto, K. Niura, J. Xu, A. Watanabeand, A. Masukami
Fuel (1986), 65, p.489

(10) P.R. Solomon, R.M. Curangelo and E. Horn
Fuel (1986), 65, p.650

(11) D.M. Youg et A.D. Crowell
"Adsorption physique des gaz"
Chap. VIII, P.289. Presse universitaire de France (1967).

(12) S.J. Gregg and K.S.W. Sing
"Adsorption surface area and porosity"
Chap. VIII, P.314. Academic press London and New York (1967).

(13) O.P. Mahajan and P.L. Walker, Jr.
"Analytical methods for coal and coal products"
Vol. I, chap. IV, p.145

(14) M. Bastik, P. Chiche et J. Rappeneau
"Les carbones"
Tome II, chap. XIV, p.56.
Groupe français d'étude des carbones
Masson et Cie Editeurs (1965).

(15) L. Ponsolle
Thèse Lille n°111 (1962).

(16) A. Delseny et G. Shvedecker
B.I.S.T. Commissariat à l'énergie atomique n°195, (1974).

(17) P.R. Solomon, D.G. Hamblen and R.M. Carangelo
ACS Symp. Ser. (Coal. Coal.Prod., Anal. Charact. Tech) (1982), 205, p.77.

(18) P.M. Fredericks, P.R. Osborn and D.A.J. Swinkels
Fuel, (1984), 63, p.139.

(19) E.L. Fuller, Jr., N.R. Smyrl, R.L. Howell and C.S. Daw
ACS Fuel Chem. Prep. 29 (1984).

(20) Tizina Zerlia
Appl. Spect. (1986), 40, 2, p.214.

(21) J. Kister, M. Guiliano, H. Reymond, G. Mille et H. Dou
Intern. J. Environ. Anal. Chem. (1985), 22, p.297.

(22) B.K. Mazumdar
C.E.W. (Chem. Eng. World), (1983), 18, p.100.

(23) O.P. Mahajan
Fuel, (1985), 64, p.973

(24) M.P. SIngh, R.M. Singh and D. Chandra
J. Geol. Soc. of INDIA (1986), 27, p.263

(25) Mark E. Morgan, R.G. Jenkins and P.L. Walker, Jr.
Fuel, (1981), 60, p.189.

(26) I.F. Morales, J.L. Garzon, A.L. Peinado, Y.J.R. Utrilla
Boletin Geologico Y Minero, TXC VI-II (1985), p.152.

(27) R.G. Herman, G.W. Simmons, D.A. Cole, V. Kuzmicz and K. Klier
Fuel, (1984), 63, p.673.

(28) A. Oya, K. Akuzawa and S. Otani
Fuel, (1984), 63, p.1547.

(29) I. Fernandez-Morales, F.J. Lopez-Garzon, A. Lopez-Peinado, C. Moreno Castilla and J. Revera-Utrilla
Fuel, (1985), 64, p.666.

(30) J.L. Miranda, F. Fondevilla Y Juan Adanez
Ing. Quimica, (1984), n°11, p.145.

(31) A.B. Waugh
Fuel. Proce. Tech. (1984), 9, p.217

(32) A.N. Sen Gupta and B.K. Mazumdar
"Status and prospects of the process of chemical demineralisation of coal"
Coal preparation and use. A world review ; 9th International coal prep Congress, oxford and IBH publishing Co. New Delhi (1982).

(33) B.K. Mazumdar and A.N. Sen Gupta
Proc. Symp. on Coal Science and technology for the Eighties Central fuel research institute (1980).

(34) M. Bishop and D.L. Ward
Fuel (1958), 37, p.191.

(35) G.S.De, S. Tumuluri, S. and K.C. Lahari
Fuel, (1971), 50, p.222.

(36) D.W. Van Krevelen
"Coal" Elsevier, Amsterdam (1961).

(37) R.E. Brewer
"Chemistry of coal utilization"
(H.H. Lowry ed), vol. I, chap. VI, p.160.
John Wiley and Sons. New York (1945)

(38) J.W. Patrick
Sci. Prog. Oxf. (1974), 61, p.375.

(39) J.B. Howard
"Chemistry of coal utilization"
(M.A. Elliot, ed), 2nd Supp. vol, chap. XII, John Wiley New York (1981).

(40) G.G. de Soete
"Aspects chimiques de la combustion du charbon pulvérisé"
Rev. IFP (1982), 37, 3, p.403.

(41) D. Hays, J.W. Patrick and A. Walker
Fuel, (1976), 55, p.297.

(42) O.P. Mahajan and P.L. Walker, Jr.
"Analytical Methods for coal and coal products", vol.I chap.IV, p.157
Academic Press , New York (1978).

(43) J. Szula, L. Michalik, J. Wegiel, P. Wasilewski
Koks Smola. Gaz. Polska (1971), 16, p.262.

(44) R.N. Miller, R.F. Yarzab and P. Given
Fuel, (1979), 58, p.4.

(45) P.C. Painter, M.M. Coleman, R.G. Jenkins and P.L. Walker Jr.
Fuel, (1978), 57, p.125

(46) P.C. Painter, J. Yontcheff et P.H. Given
Fuel (1980), 59, p.523.

(47) I. Langmuir
J. Am. Chem. Soc. (1918), 40, p.1368.

(48) S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller
J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, p.309.

(49) S.J. Gregg and K.S.W. Sing
"Adsorption, surface area and porosity"
Second Edition, Academic Press, Londres (1982).

(50) P.L. Walker Jr., R.G. Jenkins, L.R. Radovic
"Importance of active, sites for char gasification in oxygen (air) and carbon
dioxide"
Final Report for the gas research institute. Chicago. October (1982).

(51) S.P. Nandi and P.L. Walker Jr
Fuel, (1964), 43, p.385.

(52) S.P. Nandi, V. Ramadass and P.L. Walker Jr
Carbon, (1964), 2, p.199.

(53) H.Marsh and W.F.K. Wynne-Jones
Carbon, (1964), 1, p.269.

(54) R.B. Anderson, J. Bayer and L.J.E. Hofer
fuel, (1965), 44, p.443.

(55) P.L. Walker Jr and K.A. Kini
Fuel, (1965), 44, p.453.

(56) H. Marsh and T. Siemieniewska
Fuel, (1965), 44, p.355.

(57) P.L. WALKER Jr and R.L. Patel
Fuel, (1970), 49, p.91.

(58) H. Marsh and T. Siemieniewska
Fuel, (1967), 46, p.441.

(59) M.M. Dubinin
"Chemistry and physics of carbon"
(P.L. Walker Jr ed.), vol.II, p.51-120
Marcel Dekker, New York (1966).

(60) D.H.T. Spencer and R.L. Bond
Advan. Chem. Ser., Coal Sci. (1966), 55, p.724.

(61) E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda
J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, p.373.

(62) R.W. Cranston and F.A. Inkley
Adv. Catla. (1957), 9, p.143.

(63) O.P. Mahajan and P.L. Walker Jr.
"Analytical methods for coal and coal products"
Vol.I, chap. IV, p.151.
Academic press New York (1978)

(64) J.T. Schrodt and A. Ocampo
Fuel, (1984), 63, p.1523.

(65) D.M. Mackay and P.V. Roberts
15th Bienvial Conference on Carbon
Abstracts June (1981), p.208.

(66) H. Gan, S.P. Nandi and P.L. Walker Jr
Fuel, (1972), 51, p.272.

(67) F.A.P. Maggs
Researsh, (1953), 6, p.135.

(68) P. Zwietering and D.W. Van Krevelen
Fuel, (1954), 33, p.331.

(69) P. Zwietering, J.F. Overeem and D.W. Van Krevelen
Fuel, (1956), 35, p.66.

(70) T.G. Lalond and H. Marsh
Carbon, (1964), 1, p.281.

(71) H. ODA, M. Takenchi and C. Yokokawa
Fuel, (1981), 60, p.390.

(72) D.H.T. Spencer, R.L. Bond
Ad. Chem. Ser. Coal. Sci. (1966), 55, p.724.

CHAPITRE II

ETUDE MORPHOLOGIQUE ET PHENOMENOLOGIQUE

I> Diagrammes d'autoinflammation

1 - DIAGRAMME TYPE

2 - DIAGRAMME D'AUTOINFLAMMATION DE DIFFERENTS ECHANTILLONS ETUDIES

2.1 - Influence de la granulométrie
2.2 - Influence du traitement thermique
2.3 - Influence du traitement acide.

II> Etude thermogravimétrique

1 - THERMOGRAMMES DE DIFFERENTS ECHANTILLONS ETUDIES

1.1 - Influence de la taille des particules
1.2 - Influence du traitement thermique
1.3 - Influence du traitement acide

2 - ETUDE QUALITATIVE

2.1 - Adsorption d'oxygène
2.2.1 - Thermogravimétrie vraie
2.1.2 - Thermogravimétrie isotherme

III> Discussion et conclusion.

Bibliographie

CHAPITRE II

ETUDE MORPHOLOGIQUE PHENOMENOLOGIQUE

I) Diagrammes d'autoinflammation

Les processus impliqués dans la combustion d'un solide sont très complexes. Ils dépendent de la nature du combustible, la taille de ses particules et leur structure poreuse et enfin de la température et la concentration du gaz réactif comburant (dans notre cas l'oxygène). Ces processus sont : la pyrolyse, l'oxydation en phase gazeuse des produits dévolatilisés, l'ignition et l'oxydation de la matrice solide du combustible. Plusieurs interactions existent entre ces différents processus. Elles sont d'ordre thermique, chimique ou physique. Un autre phénomène augmente encore la complexité de la combustion des solides, c'est le fait que l'évolution des volatils et l'ignition de la matrice solide peuvent avoir lieu en étapes séparées ou simultanées (2). La combustion du solide peut aussi avoir lieu avant même que la pyrolyse soit mesurable. Ce dernier phénomène 'est connu sous le nom de "whole coal ignition" ou ignition du fuel total (IFT) (2).

En gros la combustion des solides peut avoir lieu suivant deux modes différents : par flamme de diffusion ou par une réaction hétérogène appelée "Combustion par incandescence". Dans le premier mode l'élévation de température par une source de chaleur extérieure provoque la rupture de quelques liaisons chimiques et formation des produits volatils qui diffusent vers la phase gazeuse. Dans des conditions paramétriques adéquates (température, pression d'oxygène), les gaz de pyrolyse donnent lieu à une flamme qui se stabilise à une certaine distance de l'échantillon et consomme

tout l'oxygène, par suite elle empêche celui-ci de diffuser vers la surface du matériau. Dans le second mode, l'oxygène n'est pas complètement consommé, il peut donc diffuser vers le solide et de s'y adsorber, ce qui peut donner lieu dans des conditions paramétriques définies à une réaction de combustion à la surface de l'échantillon. La chaleur libérée rend le matériau incandescent. La mise en évidence de ces deux régimes de combustion peut se faire à l'aide de la méthode d'autoinflammation (3). Elle permet également de comparer les combustibles entre eux et de les caractériser.

1 - DIAGRAMME TYPE

Les phénomènes qui peuvent avoir lieu au cours de la combustion, aussi bien du charbon que de son semi-coke, sont répertoriés sur le diagramme de la figure 1 (diagramme d'autoinflammation), dans le plan paramétrique (température initiale du réacteur T_o, pression partielle d'oxygène P_o). Ce diagramme a été établi à partir de l'appareil dynamique dont l'appareillage et le protocole expérimental sont décrits au chapitre I. Il est caractéristique pour chaque échantillon et on l'établit à masse, granulomotrie et débit du courant gazeux donnés. On constate qu'il est constitué de quatre zones notées :

(RL) réaction lente

(Inc) Incandescence

(F_1) Autoinflammation des gaz de pyrolyse suivie de la combustion du résidu solide par incandescence

(F_2) Inflammation des gaz de pyrolyse provoquée par l'incandescence de la matrice solide.

L'interprétation succincte de ce diagramme est la suivante :
A pression partielle d'oxygène et température faible l'échantillon subit simplement une dégradation thermooxydante douce - point (a) - et on n'observe aucun phénomène intense, c'est la zone de réaction lente (RL). Lorsque (dans une certaine limite de température et de pression), à pression d'oxygène constante, on augmente la température, on traverse une limite critique au-delà de laquelle le matériau devient incandescent à un instant quelconque de la réaction - point (b) -. Cette incandescence est due à une réaction très exothermique entre l'oxygène et la surface du solide. Ce phénomène se produit pour un ensemble de valeurs (T_o, P_o) formant des zones

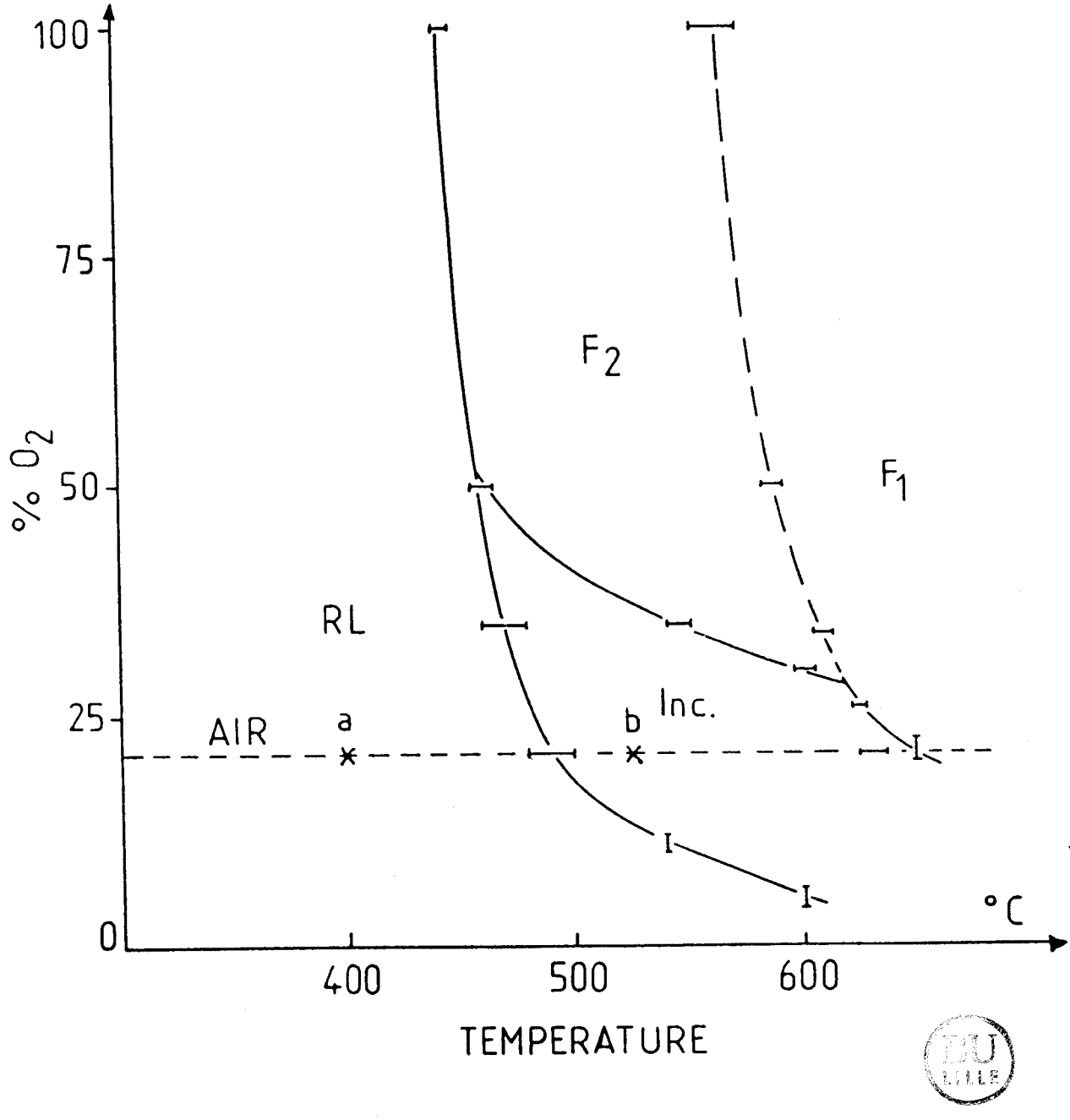


Figure 1 : Exemple de diagramme d'autoinflammation

Inc, F_1, F_2. Dans la zone Inc, seule l'incandescence est observée. Cette région est limitée vers les hautes pressions d'oxygène par un domaine où la réaction d'incandescence est suffisamment intense pour provoquer l'inflammation des gaz de pyrolyse (F_2). Enfin, une dernière limite vers les hautes températures définit une zone (F_1) où l'on observe l'autoinflammation des gaz de pyrolyse suivie de la combustion du résidu solide par incandescence. Les phénomènes annexes telle que l'inflammation des gaz (type F_1 ou F_2) n'excluent donc pas l'existence de l'incandescence qui est présente partout, au-delà de la limite critique.

2 - DIAGRAMME D'AUTOINFLAMMATION DE DIFFERENTS ECHANTILLONS ETUDIES

A l'aide de la méthode d'autoinflammation nous avons examiné l'influence du paramètre granulométrie, considéré comme l'un des plus importants, et des traitements subits par le charbon de départ (CF).

2.1 - Influence de la granulométrie

Sur la figure 2 sont superposés les deux diagrammes obtenus avec le charbon de Freyming (CF) pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre (courbe pleine) et inférieures à 40 microns (courbe en pointillés). L'aspect formel du diagramme n'a pas changé, les trois phénomènes décrits précédemment sont toujours présents. Mais il y a une translation très importante de la limite d'incandescence vers les basses températures et un fort élargissement du domaine où l'incandescence est observée seule.

Comme nous l'avons mentionné au début, l'incandescence chimique est cet état particulier du matériau porté à haute température par une réaction chimique hétérogène et très exothermique développée à sa surface. Cette réaction est donc contrôlée par les phénomènes de diffusion, puisqu'elle dépend de la taille des particules. La réduction de cette dernière a entraîné une augmentation de la surface accessible à l'oxygène et ainsi la diminution de la résistance diffusionnelle qui devient pratiquement nulle pour des particules de diamètre inférieur à 100 microns (4). Tous ces facteurs ont donc contribué à la diminution de la limite critique d'incandescence et de l'augmentation de l'étendue de cette dernière. ces résultats sont en bon accord avec les observations faites par Mitra et coll (5). Le déplacement de

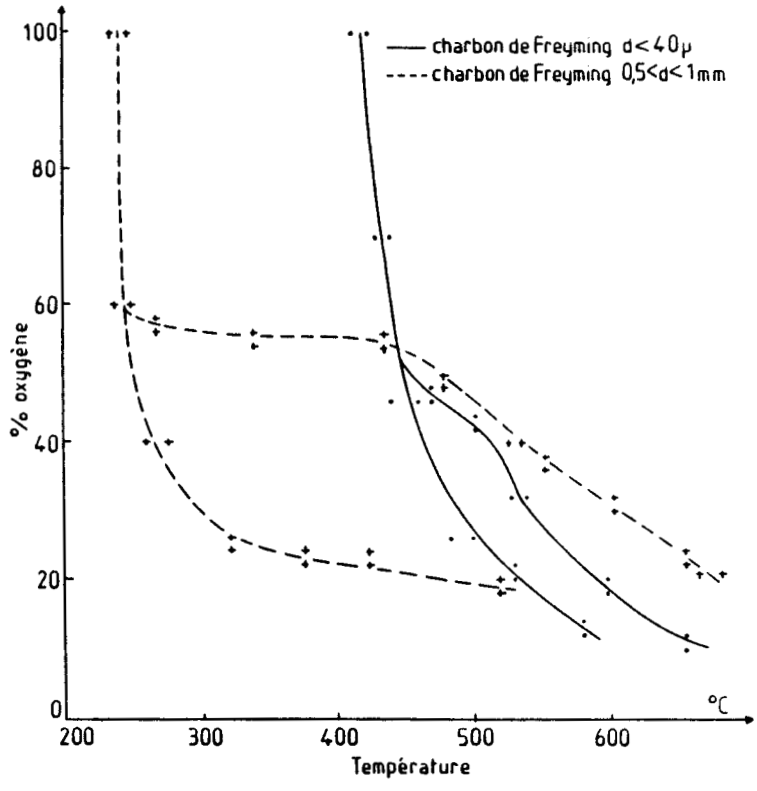


Figure 2 : Influence de la granulométrie

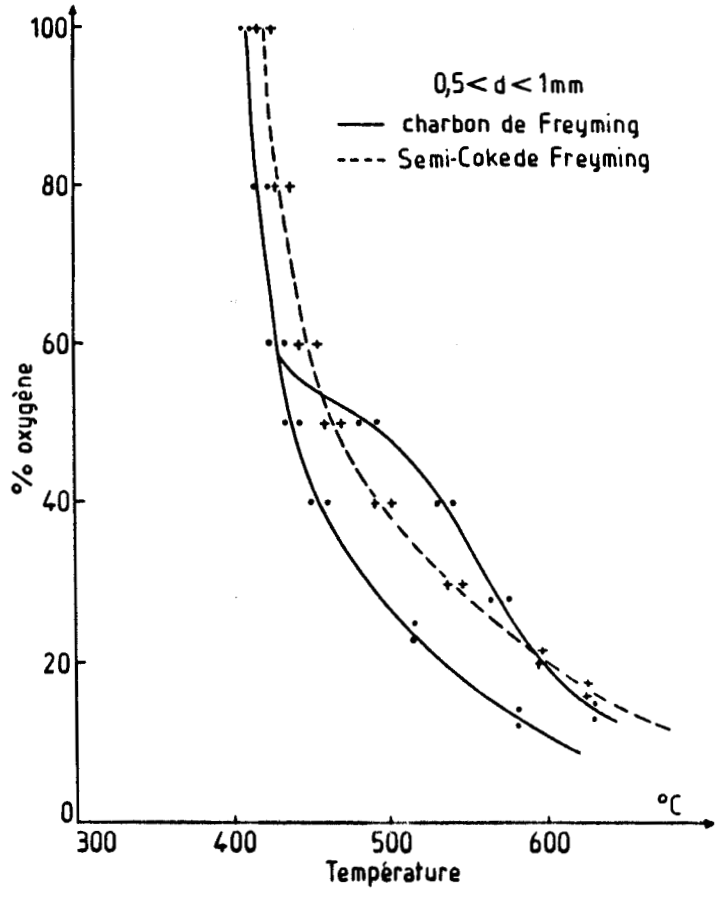


Figure 3 : Influence de la pyrolyse

LILLE

la limite F_1 vers les hautes températures peut être expliqué par la décroissance de la quantité de produits de pyrolyse avec la taille des particules (6).

2.2 - Influence du traitement thermique

Sur la figure 3 sont superposés les deux diagrammes obtenus avec le charbon de Freyming (CF) (courbe pleine) et son semi-coke (SF) (courbe en pointillés) pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre. Nous constatons que le semi-coke ne nous permet de mettre en évidence que la limite d'incandescence. Celle-ci s'est déplacée vers les hautes températures.

L'absence des phénomènes F_1 et F_2 dans le cas du semi-coke peut être expliquée par le départ de la majorité des produits volatils (80%) au cours du traitement thermique. La faible quantité restante ne peut donner lieu à ces deux phénomènes, car on se trouve alors vraisemblablement hors du domaine d'inflammation.

Le déplacement de la limite d'incandescence vers les hautes températures est dû au fait que la fraction pyrolysable est beaucoup plus grande dans le charbon que dans son semi-coke. Celle-ci s'oxyde très facilement et libère ainsi de la chaleur par sa combustion en phase gazeuse. Elle constitue donc un facteur promotionnel pour l'ignition de la matrice solide, ce qui explique le fait que la limite d'incandescence du charbon est toujours moins élevée que celle du semi-coke correspondant.

2.3 - Influence du traitement acide

Le diagramme d'autoinflammation obtenu avec le charbon de Freyming déminéralisé (CFD) (courbe en pointillés) est superposé à celui du charbon (CF) (courbe pleine) sur la figure 4, pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre. Nous remarquons que l'échantillon (CFD) présente un diagramme complet analogue à celui de CF, mais on note une translation assez importante, qui s'accentue pour les hautes pressions partielles d'oxygène, de la limite d'incandescence vers les basses températures et un élargissement du domaine où l'incandescence est observée seule.

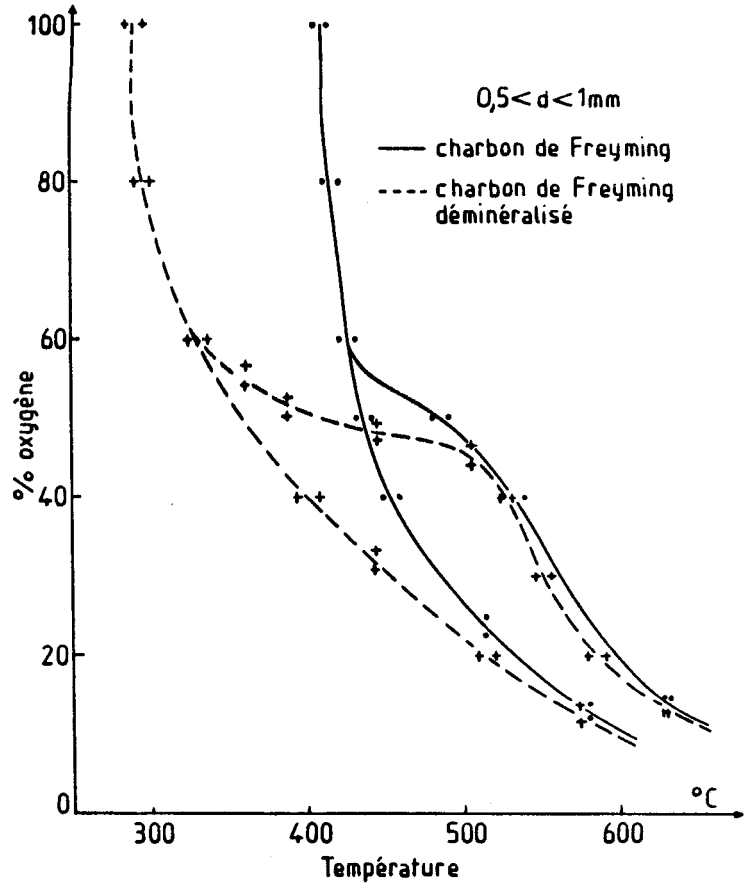


Figure 4 : Effet de la déminéralisation
(Cas du charbon)

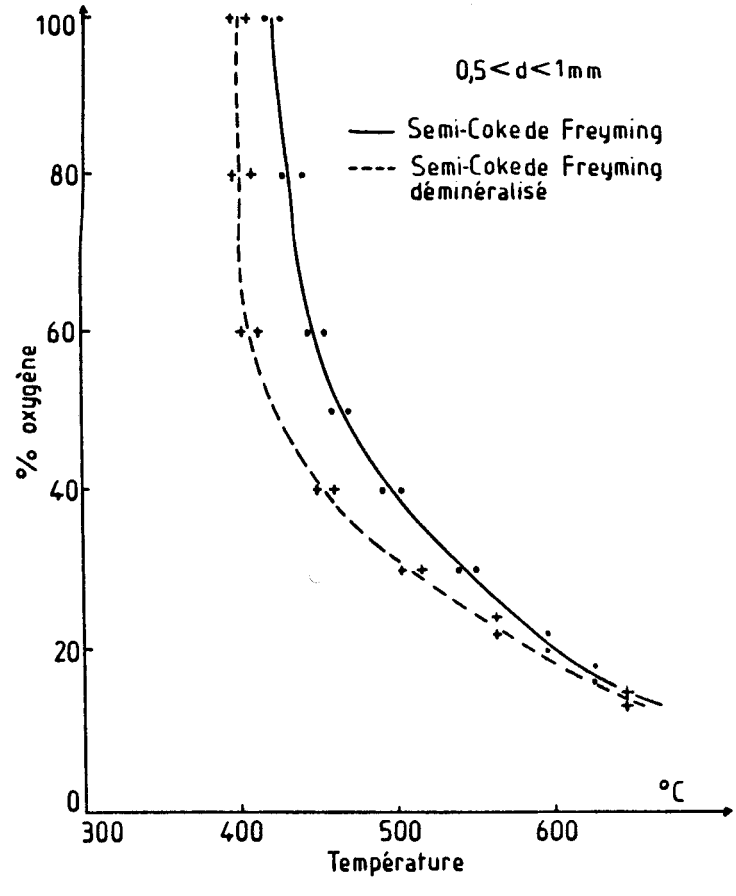


Figure 5 : Effet de la déminéralisation
(Cas du semi-coke)

Nous avons vu au paragraphe 3.3 (chapitre I) que le traitement acide a créé une porosité et une superficie supplémentaire dans l'échantillon traité. L'accessibilité au gaz réactif est donc plus grande dans ce cas, surtout à haute pression, d'où le déplacement de la limite d'incandescence vers les basses températures. Nous constatons également que les limites des deux phénomènes F_1 et F_2 n'ont pratiquement pas changé, ceci s'explique par la quantité de matières volatiles qui est à peu prés la même pour les deux échantillons.

Dans le cas des semi-cokes, figure 5, nous remarquons qu'il y a aussi un déplacement de la limite d'incandescence vers les basses températures, mais de façon moins marquée que dans le cas des charbons pour lesquels la différence entre les surfaces accessibles à l'oxygène est plus grande que celle existant entre les semi-cokes (SF) et (SFD).

La méthode d'autoinflammation nous a donc permis de mettre en évidence d'une part, les différents modes de combustion qui peuvent avoir lieu lors de la combustion des charbons et leurs semi-cokes ; d'autre part, l'influence du paramètre granulométrie et des traitements qu'on a fait subir au charbon de Freyming. Cette influence se manifeste en gros par les déplacements de la limite d'incandescence, soit vers les basses températures (cas de diminution de taille des particules et de la déminéralisation), ou vers les hautes températures (cas de la pyrolyse).

Le fait le plus important à retenir de toutes ces observations est l'existence d'une limite d'incandescence qui matérialise une certaine condition critique d'existence de cette réaction. Dans la plupart des travaux (2,3,5) c'est la température du système qui est prise comme paramètre décrivant celui-ci à la condition critique. D'aprés les constatations précédentes cette température dépend donc de la nature de l'échantillon, sa taille et sa structure poreuse ainsi que de la concentration du gaz réactif (l'oxygène).

L'appareil dynamique , dont le protocole expérimental et l'appareillage sont extrêmement simples, nous a donné des renseignements très instructifs sur les divers matériaux testés. Il nous a permis en outre

de mettre en évidence l'existence d'une certaine corrélation entre les limites des différents phénomènes observés, (surtout celle de l'incandescence qui est omniprésente et qui s'est avérée la plus sensible), et la structure poreuse et le taux de volatils contenus dans l'échantillon.

Aprés l'exposition et une brève interprétation des résultats obtenus par la méthode d'autoinflammation, nous allons voir maintenant ceux de la thermogravimétrie, et les renseignements supplémentaires que nous pouvons en tirer.

II) Etude thermogravimétrique

La thermogravimétrie a été depuis longtemps une technique de choix pour évaluer la stabilité thermique des solides (7, 8). Le nombre de travaux ne cesse d'augmenter chaque année sur les possibilités offertes, ou types de recherches qui peuvent être entreprises par cette technique. L'ATG et la TDG peuvent jouer un rôle important dans l'analyse des réactions d'oxydation des charbons (5, 9, 10). De plus, elles sont largement utilisées dans des études de caractérisation des charbons et leurs cokes tels que l'analyse primaire "proximate analysis" (11-13) et le profil de combustion ou test de combustibilité "burning profile" (13-16). C'est dans ce dernier but que nous avons utilisé la thermogravimétrie. Dans ce chapitre, nous nous sommes donc contenté d'une description comparative et qualitative des processus de combustion de nos échantillons.

1 - THERMOGRAMMES DE DIFFERENTS ECHANTILLONS ETUDIES

Comme dans le cas de la méthode d'autoinflammation, nous avons cherché également avec cette technique à examiner l'influence du paramètre granulométrie et des traitements subis par les échantillons (CF) et (CC). Les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées à l'aide de l'appareillage décrit au chapitre précédent ; rappelons ici les conditions expérimentales utilisées : échantillon de 10 mg, vitesse de chauffage de 10°C/min et débit du gaz de balayage (air 3l/h).

1.1 - Influence de la taille des particules

La figure 6 représente le thermogramme complet du charbon de Freyming (CF) pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre. Nous distinguons principalement quatre domaines de température qui sont associés aux différents processus qui prennent place lors du traitement thermique d'un charbon dans une atmosphère oxydante.

La première zone comprise entre 25 et 110°C, peu importante, est attribuée à l'évaporation d'eau.

La seconde entre 200 et 325°C montre une vitesse positive (courbe TGD). Elle est associée au gain du poids par l'échantillon dû à la formation des complexes de surface oxy-carbonés (C-O). Ce phénomène a été signalé par plusieurs auteurs (10, 14, 17) et particulièrement par O'Gorman et Walker (18), qui en étudiant le comportement thermique de plusieurs charbons ont observé une augmentation appréciable de la masse à 200°C quand les échantillons sont chauffés avec une vitesse de 10°C/min dans l'air. Elle a été attribuée à la tendance des charbons de chimisorber l'oxygène.

La troisième zone comprise entre 325 et 475°C est associée au départ progressif des matières volatiles contenues dans le matériau.

Enfin on trouve un quatrième domaine de température compris entre 475 et 575°C, où l'ignition et l'oxydation de la matrice solide deviennent le mécanisme majeur. On assiste donc à une remontée rapide de la vitesse de perte de masse, qui passe par un maximum puis chute brutalement à sa valeur initiale (courbe TGD).

Sur les figures 7-1 et 7-2 sont supoerposées les courbes TG et TGD obtenues avec l'échantillon (CF) pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre (courbes pleines), et entre 0,25 et 0,5 millimètre (courbes en pointillés). L'aspect formel du thermogramme n'a pas changé, les quatre phénomènes décrits précédemment sont toujours présents. Mais il y a augmentation du gain de poids et de la vitesse de perte de masse, avec un déplacement du maximum de vitesse vers les basses températures. Ceci peut être expliqué par le fait que la réduction de taille s'accompagne d'une

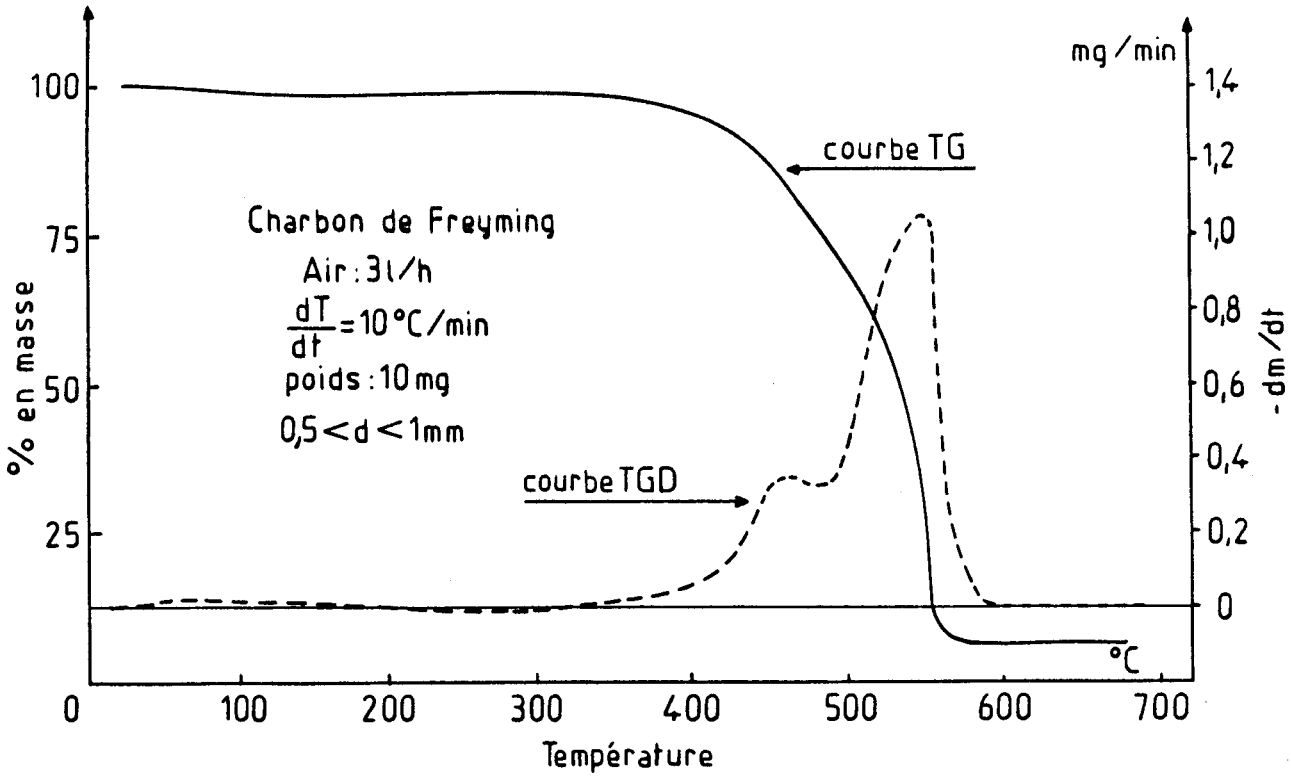


Figure 6

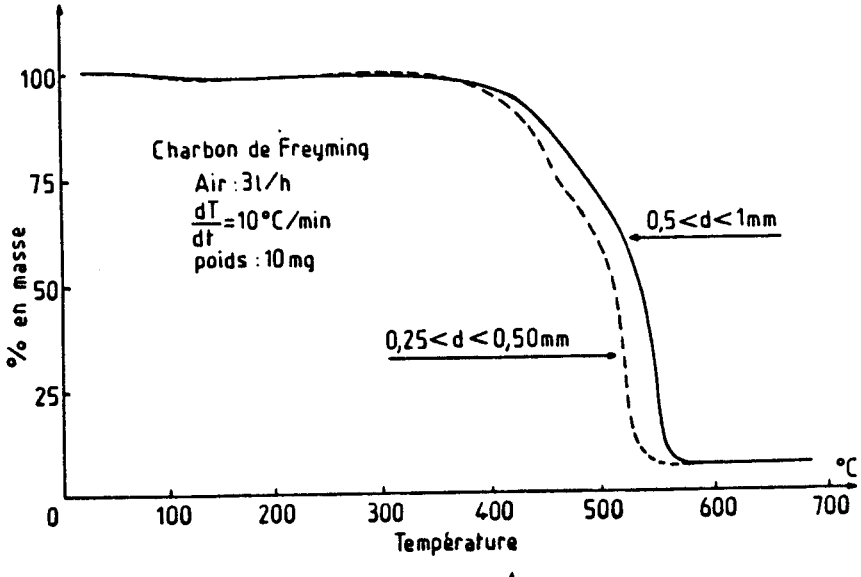
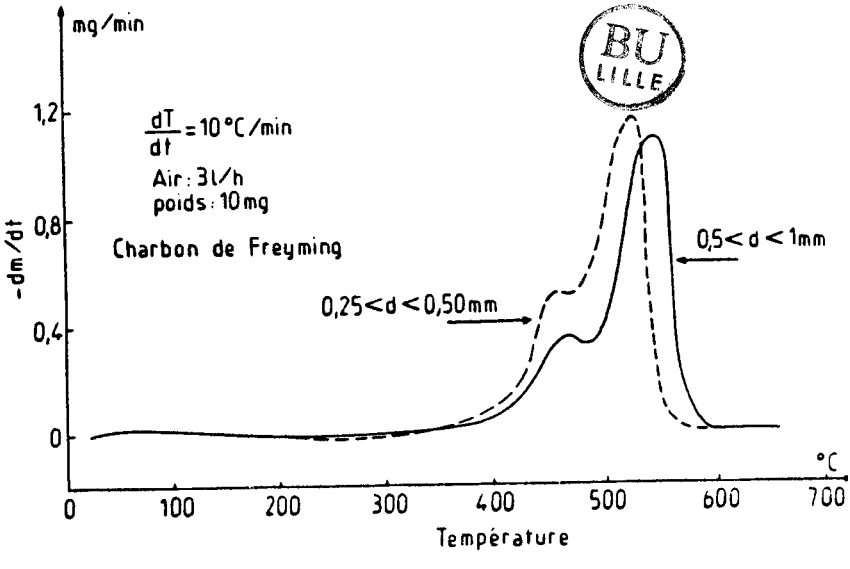


Figure 7-1

Figure 7-2



BU LILLE

augmentation de la surface externe, d'où un gain du poids beaucoup plus important. Le fait que la vitesse de perte de masse augmente en diminuant la taille des particules montre bien que l'évolution des volatils et l'ignition de la matrice solide résiduelle sont partiellement ou totalement contrôlées par des phénomènes de diffusion. En réduisant la taille des particules, la résistance diffusionnelle diminue, d'où augmentation de la vitesse d'oxydation et déplacement de la température d'ignition vers les basses températures. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus, d'une part par la méthode d'autoinflammation, d'autre part par Mitra et Raja (5), qui ont utilisé également la thermogravimétrie vraie pour déterminer la température d'ignition de leurs échantillons.

1.2 - Influence du traitement thermique

Sur les figures 8-1 et 8-2 sont représentés les thermogrammes complets obtenus avec l'échantillon CF (courbes pleines et son semi-coke (SF) (courbes en pointillés), pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre.

Nous constatons tout d'abord que la courbe TG (fig.8-1) s'est déplacée vers les hautes températures. En particulier, en fin de décomposition la vitesse ralentit énormémment pour le semi-coke. Elle se produit sur un domaine de température plus large dans le cas du semi-coke, que dans le charbon parent. On note également la disparition de la troisième région de température attribuée au départ des volatils et la vitesse maximale de perte de masse de l'échantillon SF est légèrement inférieure à celle du charbon d'origine (courbes TGD).

Les différences existant entre les deux thermogrammes sont tout à fait normales et évidentes. Elles peuvent être expliquées en se basant sur les deux conséquences majeures de la pyrolyse que nous avons fait subir à l'échantillon CF. Ce sont le départ de la majorité de matières volatiles et l'apparition de porosité et de surface additionnelles créées par ce départ. Le semi-coke résultant possède donc une fraction pyrolysable minime, d'où la disparition du troisième domaine de température associé au départ des volatils. La fraction restante est très riche en constituants aromatiques

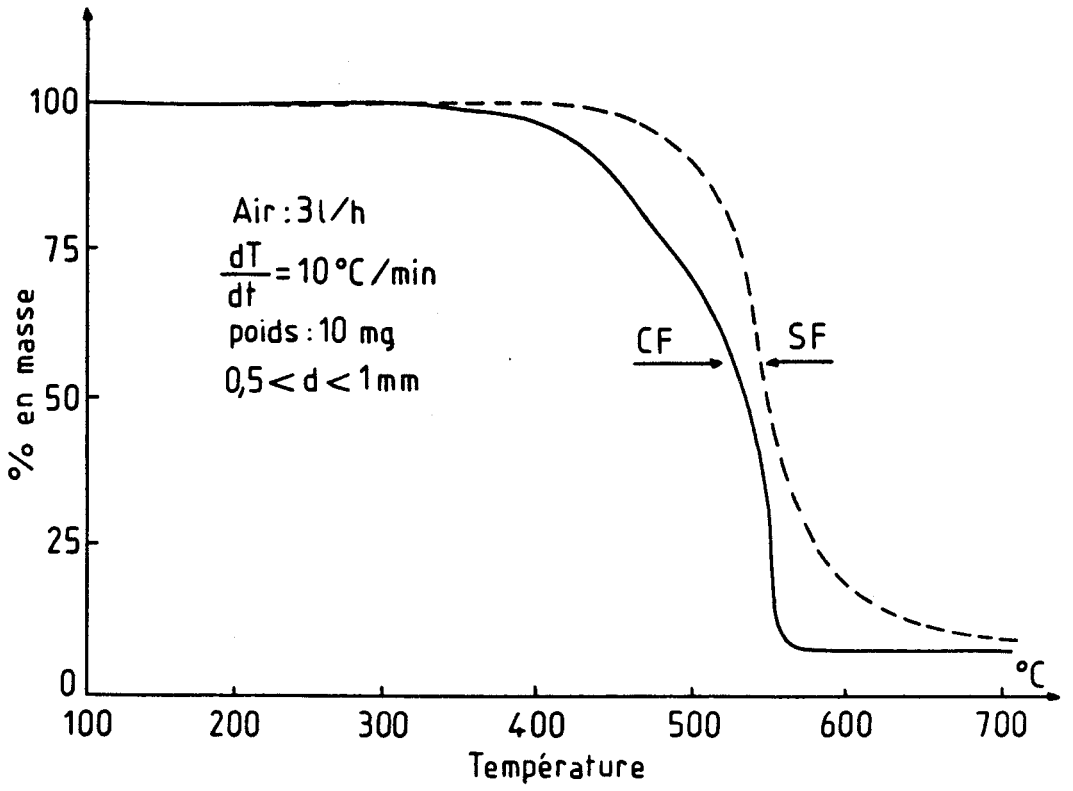
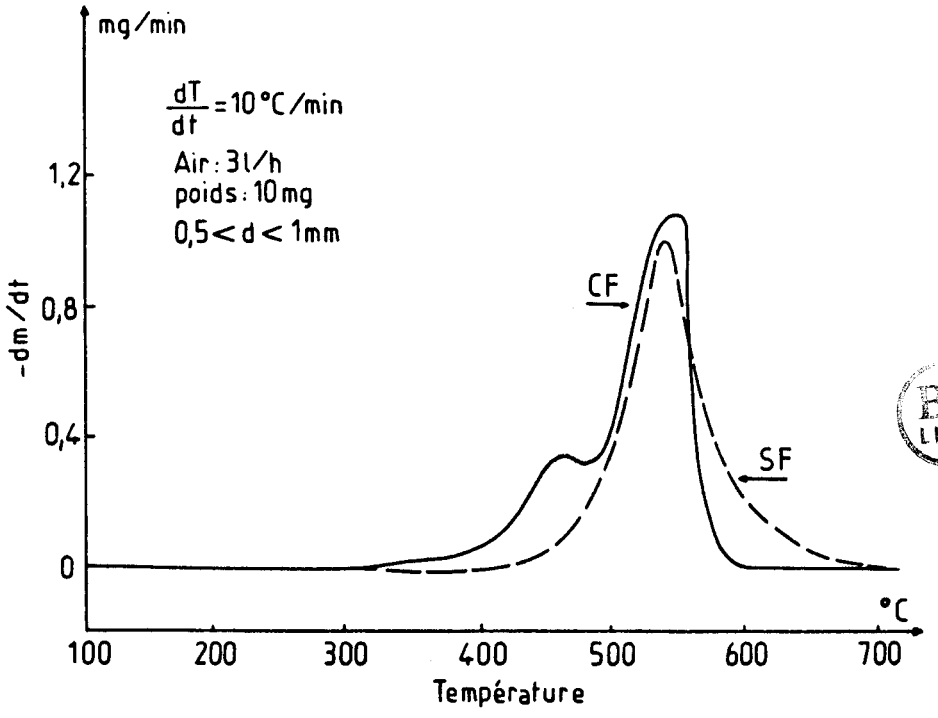


Figure 8-1



BU LILLE

Figure 8-2

moins oxydables que les chaînes aliphatiques, et qui ne se décomposent qu'à hautes températures. Cette structure aromatique, ainsi que l'augmentation de la surface spécifique explique une perte de poids importante sur un large domaine de température (10). La grande vitesse maximale de perte de masse observée dans le cas du charbon vient du fait que celui-ci contient plus de volatils qui s'oxydent facilement et libèrent de la chaleur. Ils favorisent donc l'ignition de la matrice solide résiduelle et accélèrent sa vitesse d'oxydation.

Sur les figures 9-1 et 9-2 sont superposées, respectivement, les courbes TG et TGD de l'échantillon CC (courbes pleines) et de son semi-coke SC (courbes en pointillés), pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre. Comme dans le cas des échantillons de Freyming, les mêmes remarques peuvent être formulées. Seulement, on note ici l'absence d'une troisième zone de température dans la courbe TGD de l'échantillon CC. Cela est dû à la faible quantité de matières volatiles présente dans ce charbon (environ la moitié de celle du premier). En effet, la largeur de cette zone de température est proportionnelle au rapport Mv/FC (avec Mv : taux de matières volatiles et FC celui du carbone fixe ou "fixed carbon"). Ainsi plus ce rapport est grand, plus le troisième domaine de température est étroit, et plus la vitesse de perte de volatils est importante. Dans le cas du charbon de Freyming ce rapport est de 0,66, tandis que celui des cévennes est de 0,26, d'où la différence observée entre les deux courbes TGD (fig. 9-2). L'échantillon CC a donné certainement par pyrolyse un semi-coke beaucoup plus ordonné et possédant une structure aromatique plus développée que le précédent, puisque sa décomposition se fait à des températures plus élevées et fait apparaître un pic, de vitesse de perte de masse, assez large (courbe TGD).

1.3 - Influence du traitement acide

Le thermogramme complet obtenu avec le charbon des cévennes déminéralisé (CCD) (courbes en pointillés) est superposé à celui de l'échantillon CC (courbes pleines) sur les figures 10-1 et 10-2, pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre. Contrairement au cas précédent, nous observons maintenant un déplacement du thermogramme vers les basses températures et un gain du poids beaucoup plus important

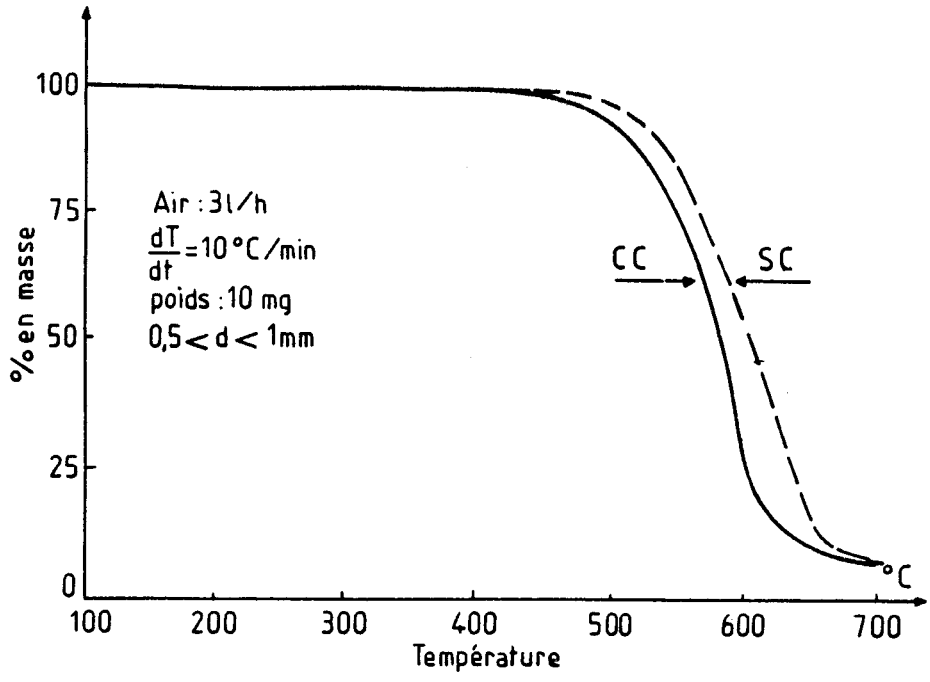
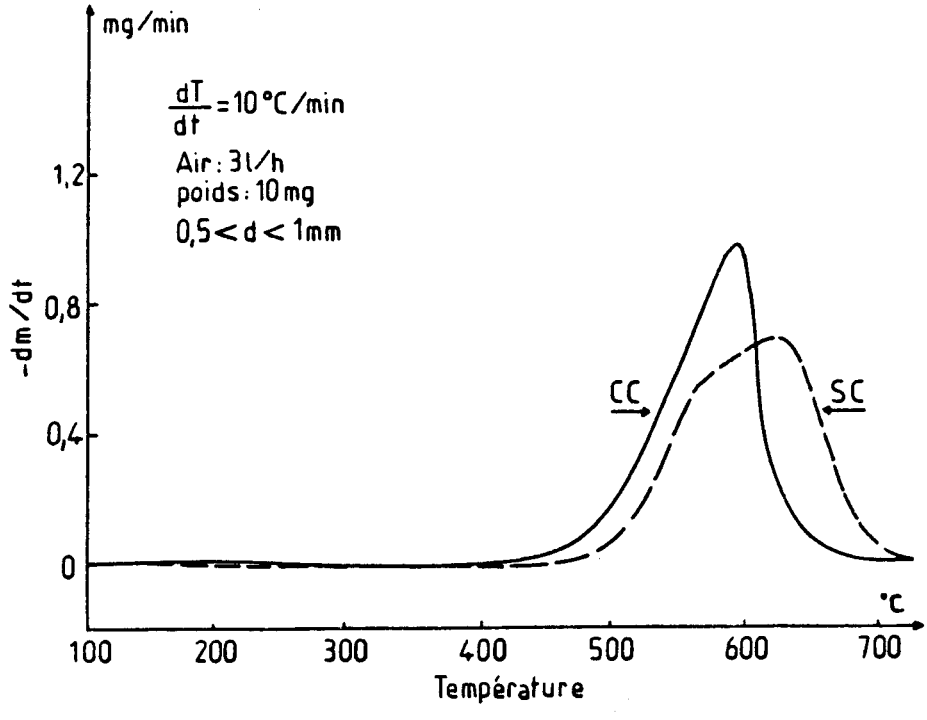


Figure 9-1



BU LILLE

Figure 9-2

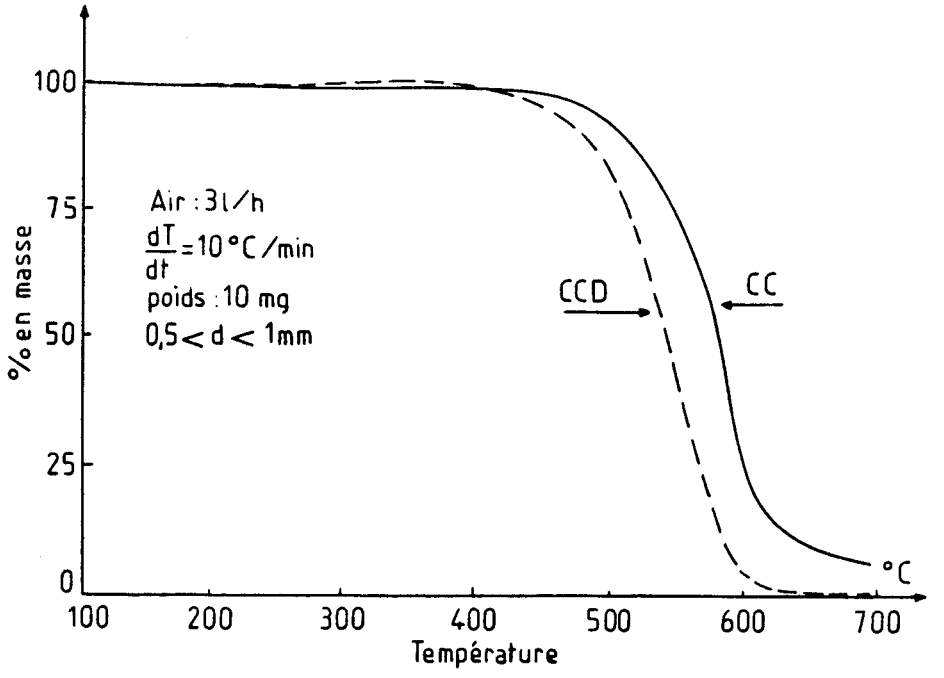
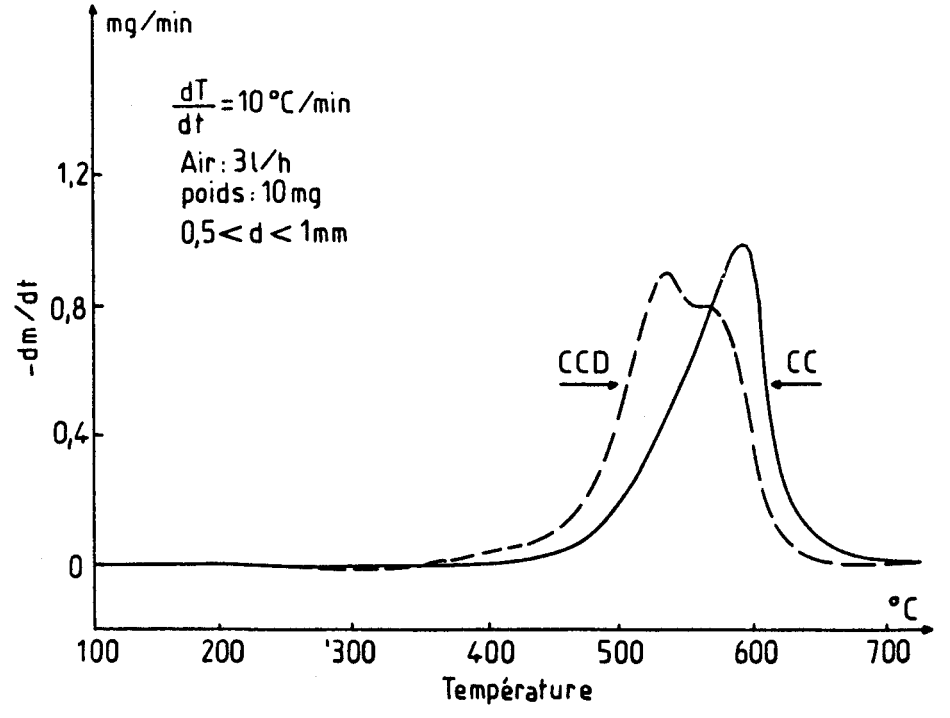


Figure 10-1



BU LILLE

Figure 10-2

(courbes TG). Nous constatons aussi que la hauteur du pic de la vitesse de perte de masse est inférieure à celle de l'échantillon original, avec apparition d'un épaulement à la droite du pic (courbe TGD). Ce dernier phénomène a été également observé par J.W. Cumming et coll (14), pour certains de leurs échantillons (charbons bitumineux). Il est probablement dû au gonflement du matériau dans une masse imperméable qui réduit l'accéssibilité au gaz réactif et provoque ainsi un ralentissement dans la vitesse de combustion. On a donné à cet effet le nom de combustion retardée ou "delayed burnout".

L'étude texturale que nous avons menée au chapitre précédent (cf. 3.3) nous a montré que le traitement acide a créé une porosité et une superficie supplémentaires dans l'échantillon traité. La surface exposée à l'oxygène dans ce cas est donc plus grande, d'où un gain du poids beaucoup plus important, et parallèlement une réactivité qui s'est accentuée aux basses températures (déplacement du thermogramme vers les basses températures).

La présence d'un épaulement à droite du pic de vitesse de perte de masse peut être lié, dans certaines mesures, à la quantité de complexes de surface oxy-carbonés formés. Comme il a été mentionné dans plusieurs travaux, et notamment par G. de Soete (6), il existe deux sortes de complexes qui se forment au cours de l'oxydation d'un charbon ou d'un coke. Ceux qui sont très actifs et se décomposent à basses températures et ceux qui sont stables et ne se décomposent qu'à hautes températures. Ces derniers, en s'accumulant à la surface de l'échantillon, forment un film d'oxygène adsorbé qui empêche l'oxydation ultérieure du substrat solide. Ils se comportent donc comme un masque et ralentissent ainsi la vitesse de combustion d'où l'apparition de l'épaulement observé sur la courbe TGD (fig.10-2).

Dans le cas des semi-cokes figures 11-1 et 11-2, nous remarquons qu'il y a aussi un déplacement du thermogramme vers les basses températures, avec une accélération de la vitesse de perte de masse. La courbe TGD laisse apparaître cette fois-ci également un épaulement, mais moins net que celui observé avec l'échantillon CCD.

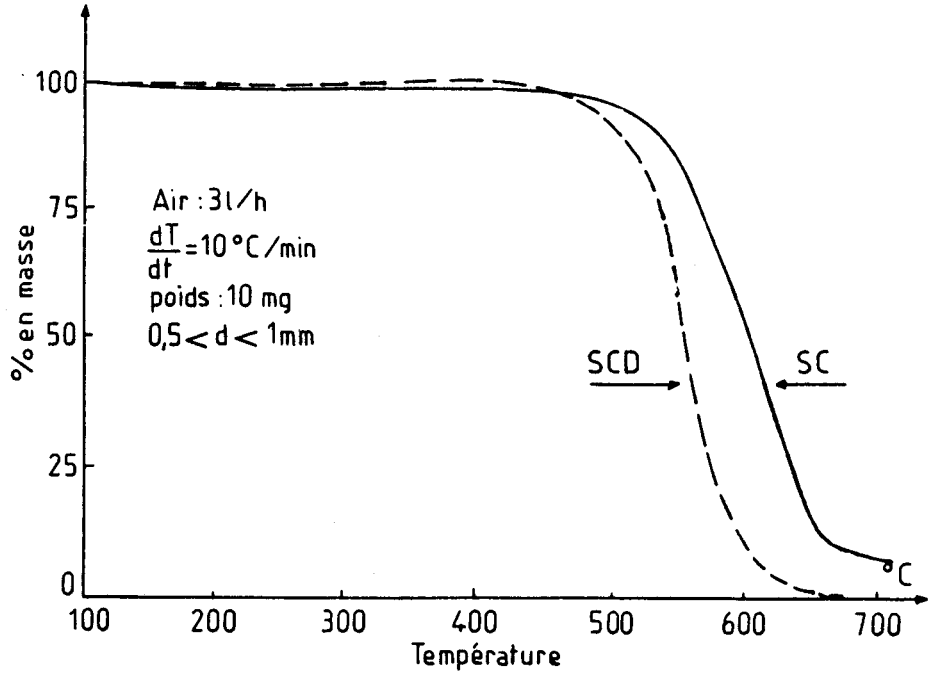


Figure 11-1

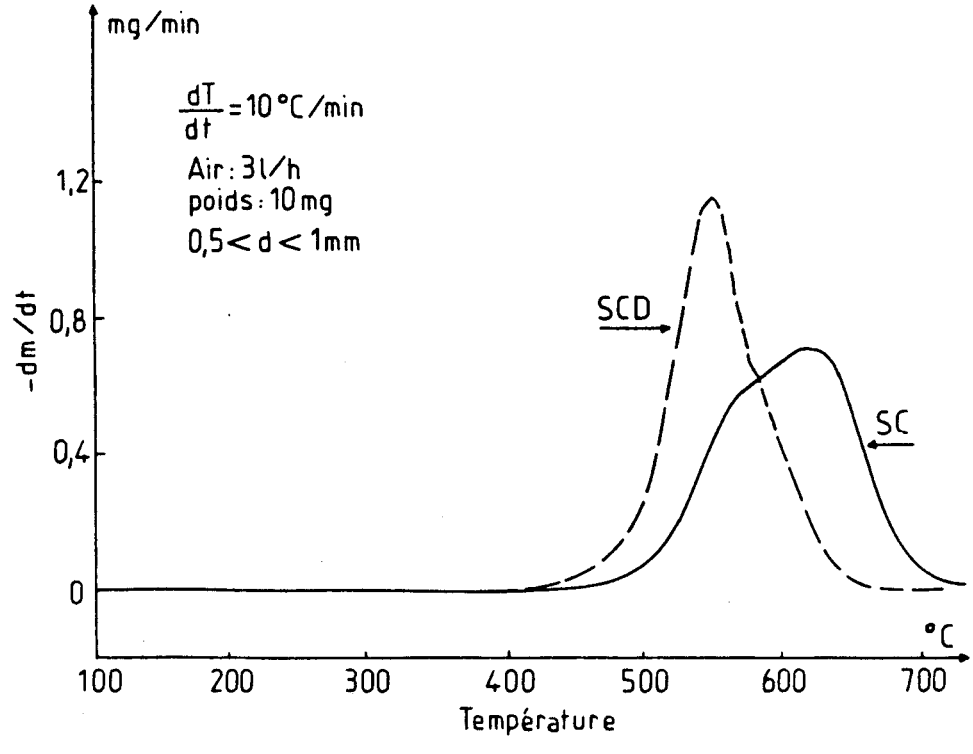


Figure 11-2

Pour bien mettre en évidence l'influence des traitements subis par les charbons CF et CC, nous avons rassemblé sur les figures 12, 13 les courbes TG et sur les figures 14, 15 les courbes TGD obtenues respectivement avec les échantillons de Freyming et de Cévennes. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment, et les tailles de particules sont comprises entre 0,5 et 1 millimètre.

D'une manière générale, la déminéralisation "partielle" des échantillons de départ a donc augmenté leur réactivité aux basses températures, ainsi que celle des cokes et semi-cokes préparés à partir de ces matériaux. L'influence de la pyrolyse se manifeste par le déplacement des thermogrammes vers les hautes températures, ceci est dû au départ des volatils en laissant une structure bien homogène, (surtout pour des températures finales de pyrolyse élevées), à caractère graphitique, qui est moins active à l'oxydation et ne se décompose qu'à hautes températures.

Comme nous venons de le constater, les observations faites par la méthode d'autoinflammation sont conformes et se recoupent bien avec ceux de la thermogravimétrie dynamique. Cet accord était en fait attendu, puisque cette dernière ne constitue qu'une sorte de "ralenti" des phénomènes qui se produisent la long de l'isochore 21% (P_{O_2}). Elle nous a permis, en outre, de nous rendre compte de certaines étapes de combustion qui sont d'une grande importance. En particulier, la prise du poids observée à basses températures, dont nous avons souvent parlé au cours des paragraphes précédents.

Aprés cette description de certains thermogrammes, qui nous a semblé nécessaire soit par les particularités qu'ils présentent, soit à cause de leur sensibilité aux modifications apportées au niveau de l'échantillon, nous allons maintenant revenir sur quelques points dont la compréhension est de toute première importance.

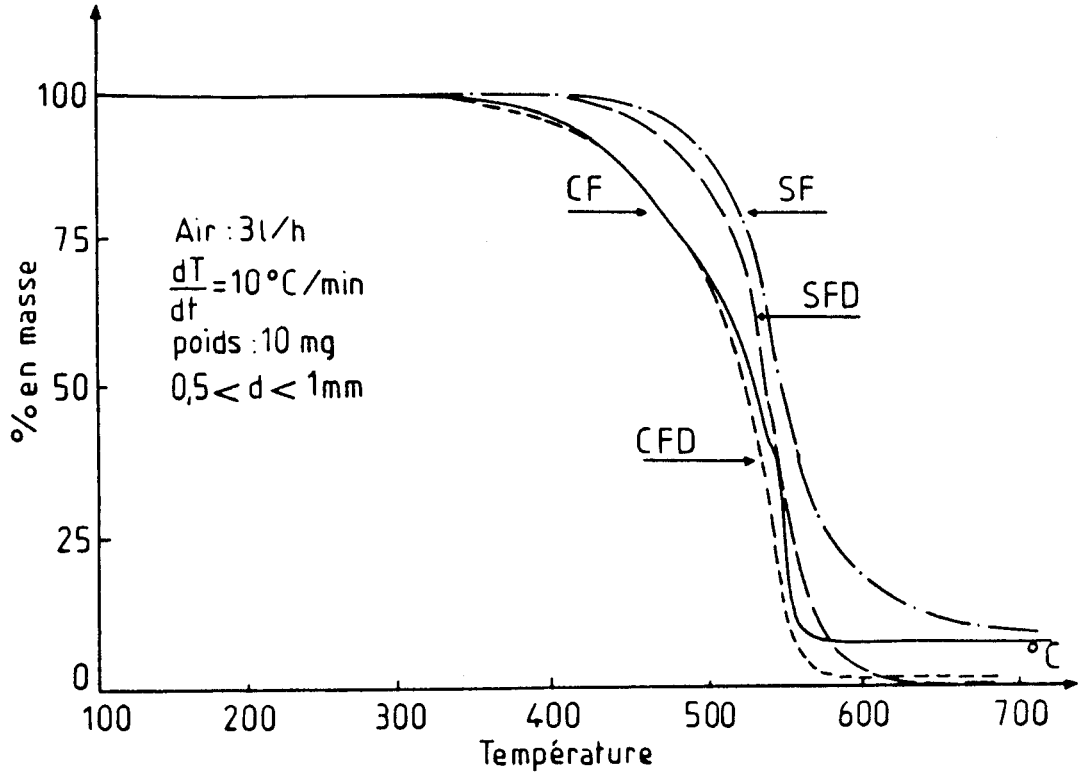


Figure 12

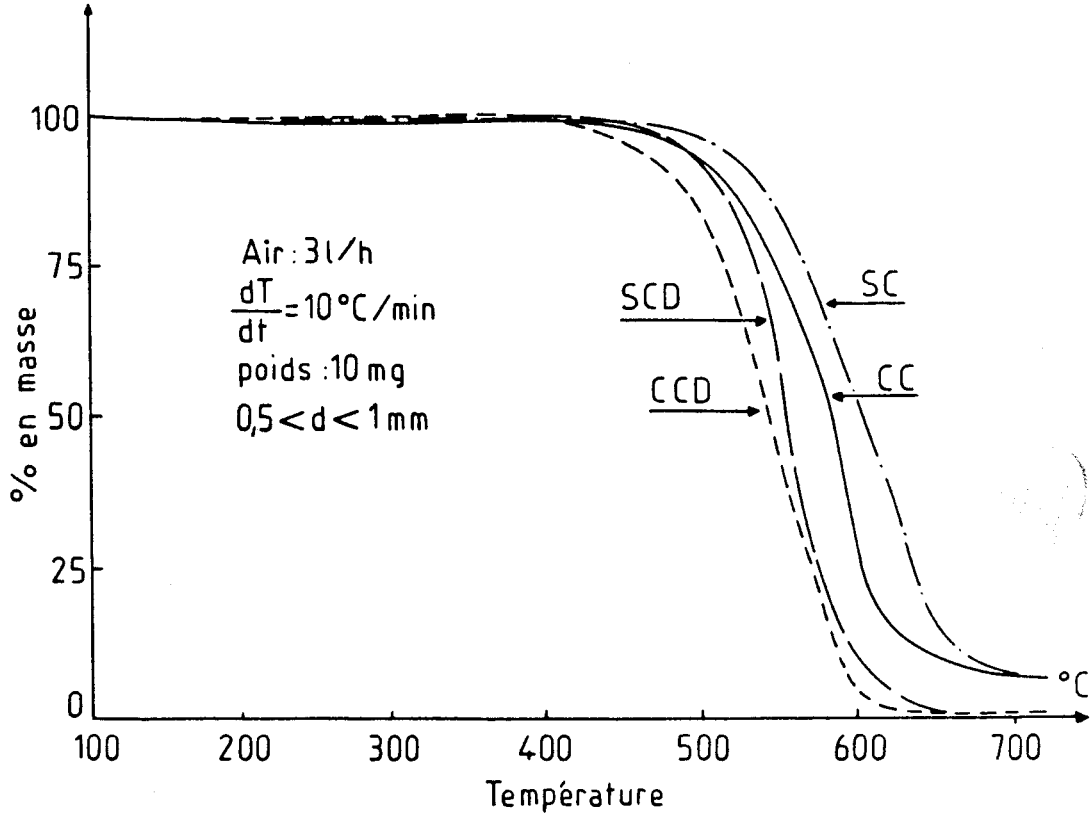


Figure 13

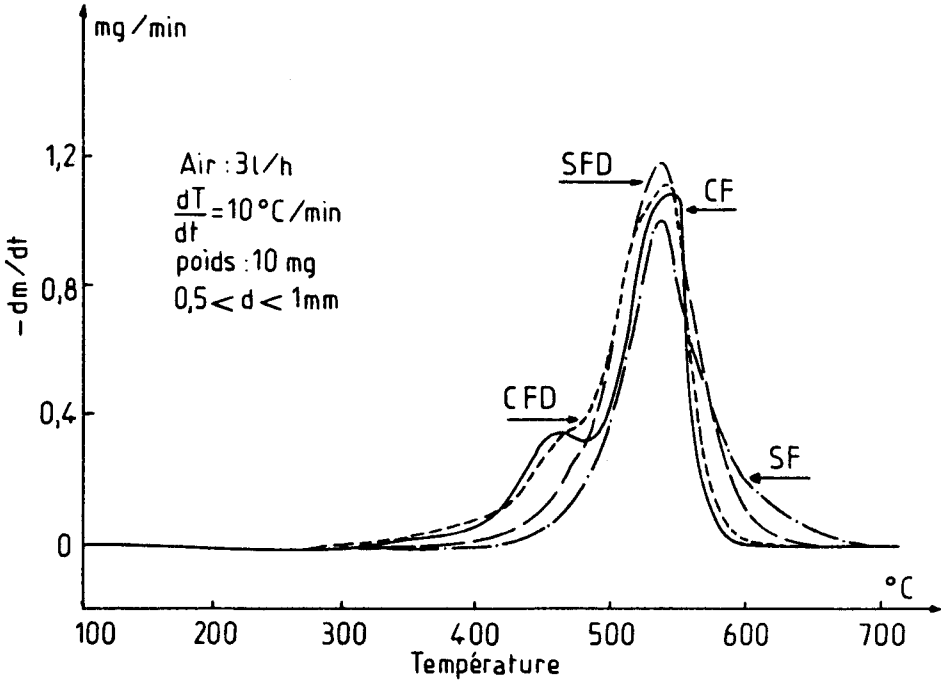


Figure 14

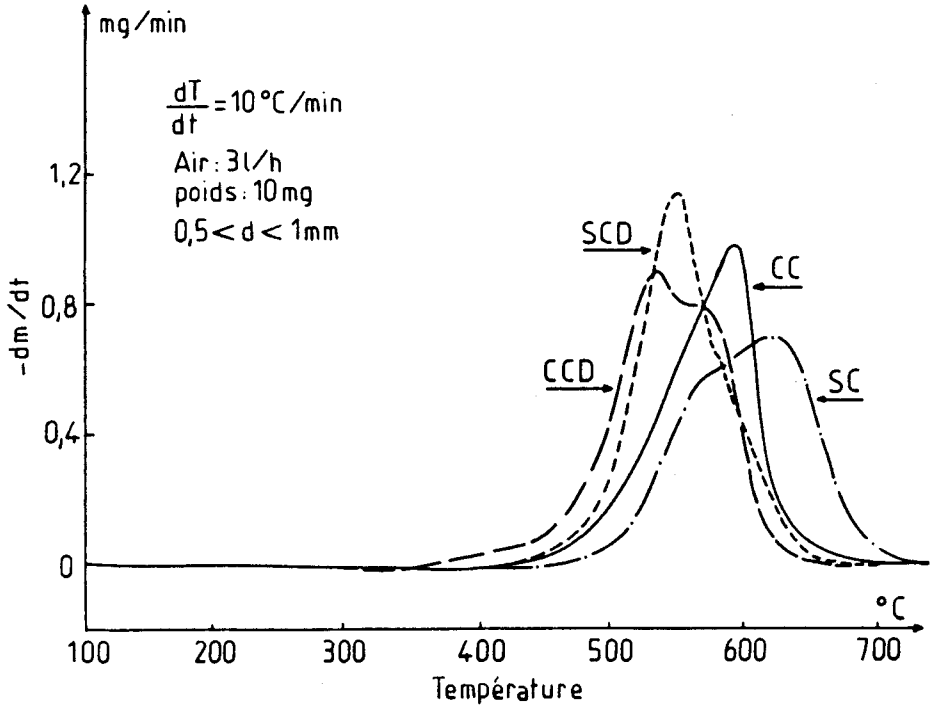


Figure 15

2 - ETUDE QUALITATIVE

2.1 - Adsorption d'oxygène

Lors de la description des thermogrammes, nous avons constaté qu'il y avait une prise de poids à basses températures, plus ou moins importante selon la nature du substrat. Elle a été attribuée à la tendance des matériaux à chimisorber l'oxygène. Tout au long de ce paragraphe, nous allons essayer d'étudier ce phénomène et de voir les enseignements que nous pouvons en tirer, en opérant soit en programmation de température soit en isotherme.

2.1.1 - THermogravimétrie vraie

Comme nous l'avions remarqué au chapitre I (cf 2.4) ce processus de gain de masse est très lié aux conditions expérimentales, et plus particulièrement à la vitesse de chauffage q. En effet plus celle-ci est faible, plus on s'approche des conditions isothermes. Par suite l'équilibre dynamique a le temps de s'établir et on observe une prise de poids plus grande. Afin de bien mettre celle-ci en évidence et de déduire des thermogrammes les pourcentages d'augmentation de masse à différentes températures, nous avons été amenés d'une part, à utiliser une vitesse de chauffe plus faible (5°C/min) et d'autre part faire une suppression de poids pour avoir beaucoup plus de précision sur les mesures envisagées. Les autres conditions expérimentales sont maintenues comme auparavant, à savoir, échantillon de 10 mg et un débit d'air de 3 l/h. Enfin avant chaque expérience, les échantillons de charbon et semi-coke sont portés respectivement à 110 et 525°C (3 l/h), pendant 135 min, puis refroidis et repesés à température ambiante, l'ensemble de l'opération étant alors effectuée sous une atmosphère inerte d'azote.

Sur la figure 16 est représenté le thermogramme obtenu avec l'échantillon (SF), pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 1 millimètre. Nous remarquons que la masse du matériau reste constante jusqu'à 156°C, où son augmentation devient significative. La masse continue ensuite de croître progressivement pour passer par un maximum à 345°C. Des courbes similaires à celle-ci ont été obtenues lors des études, de chimisorption d'oxygène sur l'Anthracite Espagnole par M.C. Fernandez Gonzalez et coll (17), et d'oxydation du charbon bitumineux par A. grint et D.L. Perrez (19).

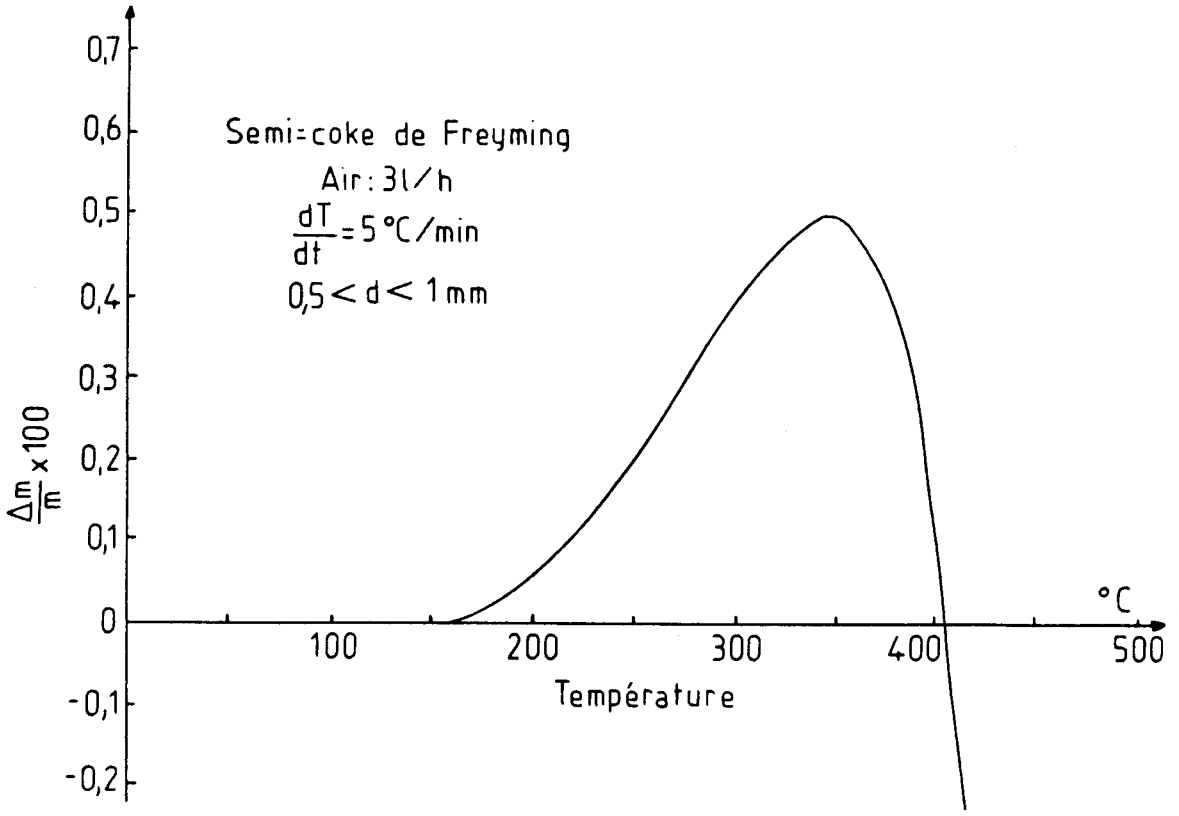


Figure 16

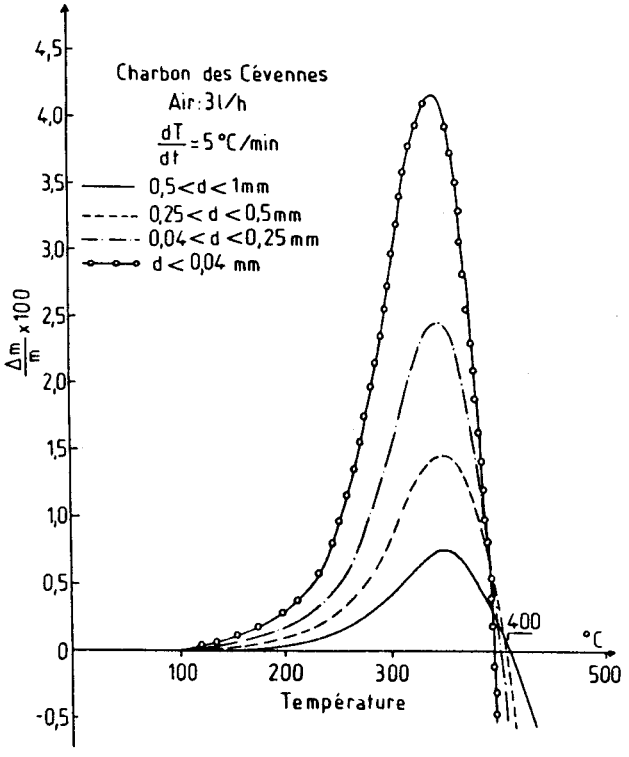
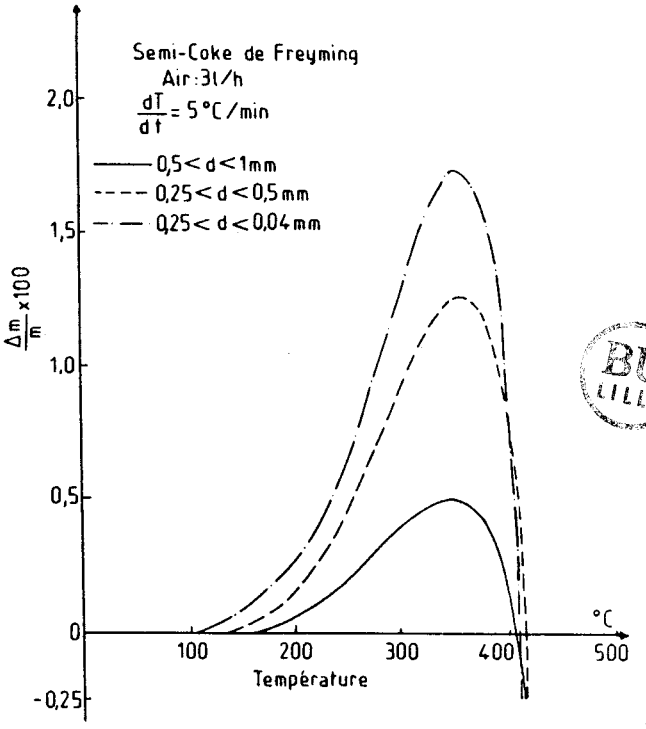


Figure 17



BU LILLE

Figure 18

ces derniers en analysant par ESCA la surface de leurs échantillons ont constaté qu'il y avait effectivement chimisorption d'oxygène sur la surface des matériaux piégés le long de la prise du poids. Pour notre part, afin de s'assurer qu'il s'agit également de l'adsorption chimique d'oxygène nous avons fait des analyses par infrarouge à transformée de fourier des échantillons piégés à différentes températures. Nous avons constaté qu'il y avait formation et accumulation de groupes fonctionnels tels que ROR, RCOO, ROH, ce qui prouve bien que dans notre cas il y a également une chimisorption d'oxygène (pour plus de détails voir chap. IV).

Le maximum observé sur la courbe (fig.16) est donc le résultat de deux processus compétitifs, l'adsorption d'oxygène et la désorption des produits d'oxydation (principalement du CO_2). De 156°C jusqu'à 345°C c'est l'adsorption qui est prédominante, d'où l'augmentation de la masse d'échantillon. Une fois que la température dépasse 345°C, c'est la désorption qui commence à l'emporter et devient ainsi le processus contrôlant la réaction globale. Ceci n'exclue donc pas la continuité de l'adsorption chimique d'oxygène (19).

Cette courbe montre bien que la première étape dans l'oxydation du semi-coke est la formation et l'accumulation des complexes de surface oxy-carbonés, et que la chimisorption d'oxygène est le processus déterminant la vitesse de réaction à basses températures. En effet, plusieurs études sur l'oxydation des charbons et de leurs cokes ont souligné le fait que cette réaction requiert comme étape préalable l'adsorption d'oxygène sur la surface du solide (18, 20-22).

Aprés cette étude approfondie du thermogramme de l'échantillon SF, nous allons voir comment il évolue lorsqu'on change la nature du matériau ou bien sa granulométrie.

Nous avons rassemblé sur la figure 17 les courbes TG obtenues avec l'échantillon CC pour trois domaines de tailles différentes. Nous remarquons que plus les particules sont petites, plus la quantité d'oxygène adsorbée est importante, et devient mesurable à des températures plus basses. Quant à la température où la prise du poids est maximale, elle est à peu prés

constante 345°C + 5°C. Cette augmentation de la masse adsorbée ne peut être expliquée que par l'évidente conséquence de la réduction de taille des grains, qui est l'augmentation de leur surface externe.

En effet l'adsorption d'oxygène ne se produit pas uniquement à la surface externe, mais aussi à la surface interne. On peut donc s'attendre à ce que l'adsorption soit limitée par des phénomènes de diffusion dans les pores dans le cas des grosses particules. En réduisant la taille de ces derniers la résistance diffusionnelle diminue et devient négligeable pour des particules de diamètre inférieur à 100 µ. Ceci expliquerait également l'augmentation de la prise du poids lorsqu'on diminue la taille, mais le fait que le maximum d'adsorption se produit à peu prés à la même température (345 + 5°C) pour toutes les tailles de particules, indique bien que dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré, ce n'est pas le cas. Nous avons également fait varier la granulométrie des autres échantillons et notamment celle des semi-cokes. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec le charbon des cévennes. Un exemple des thermogrammes obtenus est donné sur la figure 18 où nous avons rassemblé les courbes TG de l'échantillon SF pour différentes tailles de particules.

Dans la suite de cette étude, tous les thermogrammes ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, à rappeler, vitesse de chauffage de 5°C/min, débit du gaz de balayage (air) de 3 l/h, échantillon de 10 mg et enfin particules de taille comprise entre 0,5 et 1 millimètre.

Sur les figures 19 et 20 sont rassemblées les courbes TG obtenues respectivement avec les échantillons de Freyming et des Cévennes (charbons et semi-cokes). Nous distinguons deux particularités importantes qui différencient les thermogrammes des charbons de ceux de leur semi-coke. La première, c'est que les derniers adsorbent beaucoup plus d'oxygène que le charbon parent, à l'exception de l'échantillon SCD, et que l'adsorption devient mesurable à des températures plus basses. La seconde, c'est que malgré cela, la température correspondant à la prise de poids maximale est plus élevée avec les semi-cokes ce qui semblerait être en faveur de complexes de surface plus stables dans ce cas. Quant au traitement acide, il entraîne cette fois-ci, le déplacement du maximum, en sens inverse de celui

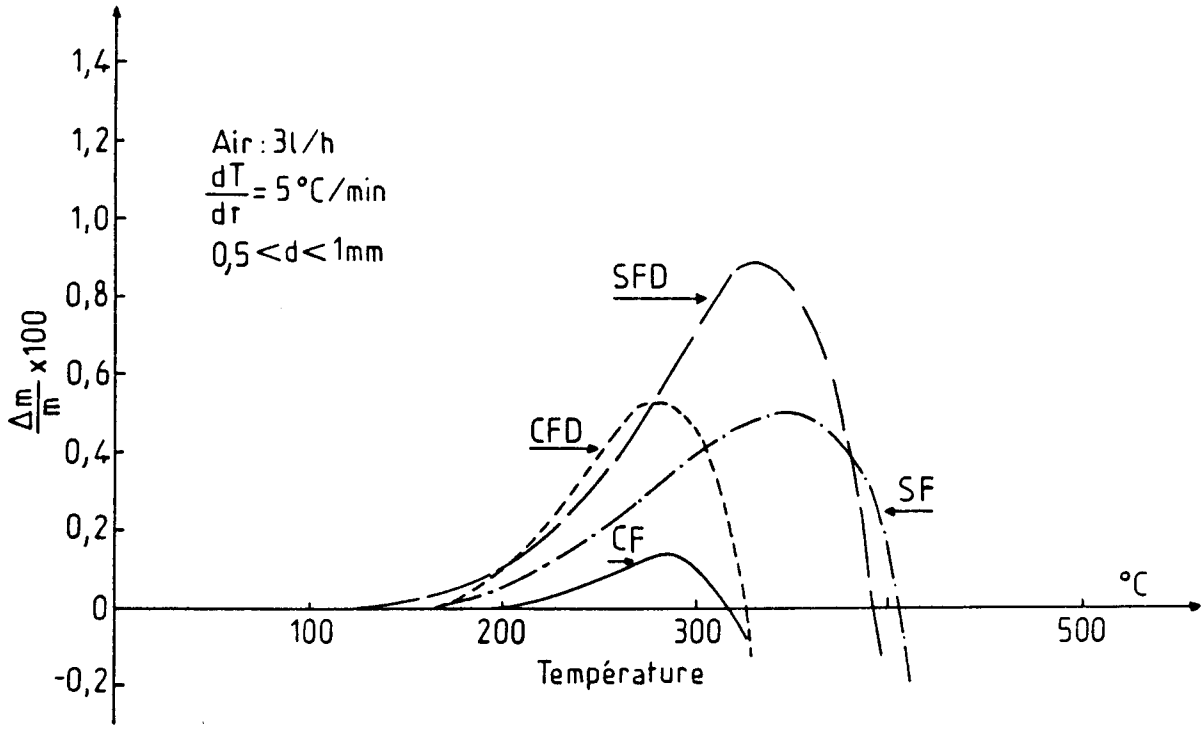


Figure 19

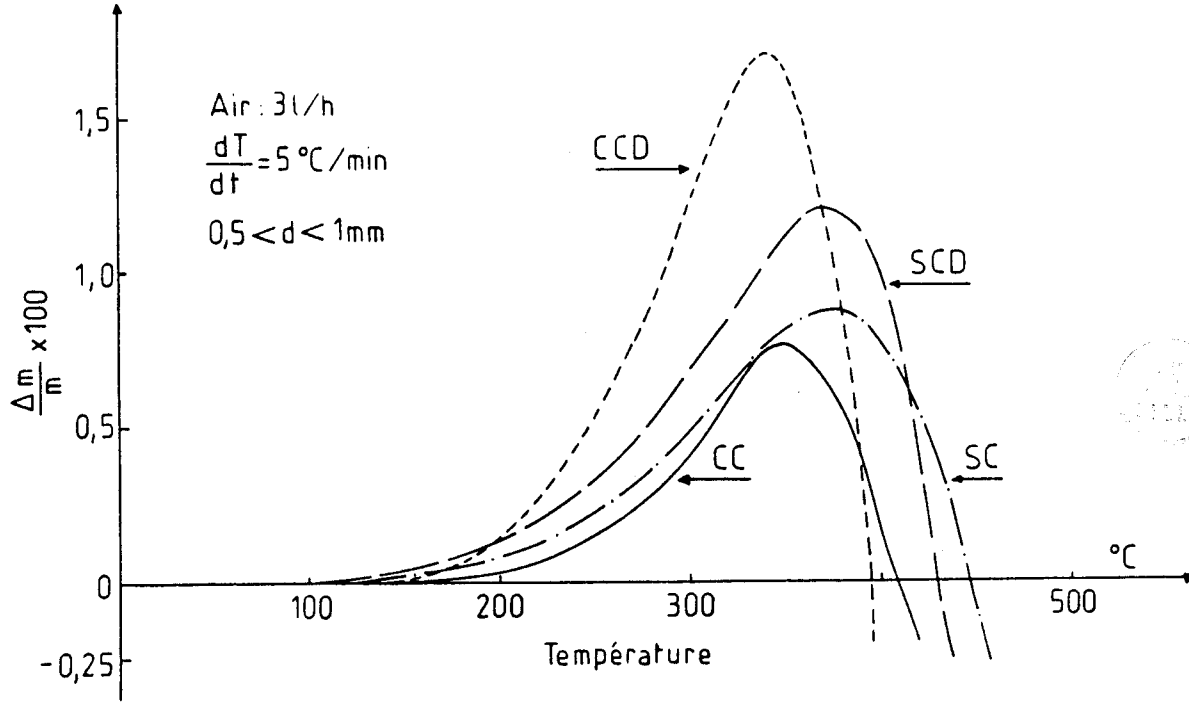


Figure 20

observé pour la pyrolyse, comme on peut le voir en comparant par exemple les thermogrammes du SF et du SFD sur la figure 19.

Afin de mieux caractériser les échantillons et de les comparer entre eux, nous avons rassemblé sur la tableau 1 les quatres données importantes relevées sur chaque thermogramme. Ce sont la température initiale de la prise du poids T_i, la température où celle-ci passe par un maximum T_{max}, l'augmentation de masse en pourcentage correspondante Am, et finalement la température où la masse de l'échantillon revient à sa valeur initiale T_f.

Tableau 1

Echantillon	T_i °C	T_{max} °C	T_f °C	Am %
CF	200	285	316	0.14
CFD	168	279	326	0.52
SF	156	345	405	0.50
SFD	126	332	392	0.88
CC	158	348	408	0.76
CCD	138	340	394	1.70
SC	118	380	446	0.87
SCD	108	370	428	1.21

Si nous nous intéressons d'abord à la température T_i, nous remarquons qu'elle diminue en passant d'un charbon à son semi-coke déminéralisé selon la hiérarchie C > CD > S > SD et que cette diminution est beaucoup plus accentuée dans le cas des échantillons de Freyming. Nous constatons aussi que ces derniers possédent des valeurs de T_i relativement élevées par rapport à celles de Cévennes. Cette température T_i, qui représente en fait la température où l'adsorption d'oxygène devient mesurable, dépend donc de la nature du matériau et de sa structure poreuse. Nous avons vu auparavant que la réduction de la taille des particules entraîne également un abaissement de T_i, ce qui nous fait avancer l'hypothèse qu'une augmentation

de la surface spécifique interne aurait le même effet. Dans l'étude de la structure poreuse des échantillons de Freyming (chap. I), nous avons constaté que les deux traitements subis par le substrat CF, ont créé une aire et une porosité supplémentaire donc une accessibilité au gaz réactif beaucoup plus grande d'où la diminution de T_i.

Si nous nous intéressons maintenant aux autres paramètres (T_{max}, T_f et A_m), nous constatons que leur valeur augmente en passant d'un charbon à son semi-coke, et qu'elle est plus élevées pour les échantillons de Cévennes. Cela vient du fait que le charbon des Cévennes est d'un rang assez élevé par rapport à celui du Freyming et que le semi-coke peut être considéré à son tour comme un charbon de haut rang. Ces substrats sont moins actifs à l'oxydation, par conséquent ils requierent un degré de saturation de la surface par l'oxygène plus grand, et par suite une température assez haute pour produire les oxydes de carbone. Dans le cas de ces matériaux, la désorption des produits d'oxydation ne devient donc le mécanisme majeur qu'à température élevée.

Comme nous venons de le constater, ces paramètres nous donnent des indications utiles sur le comportement de nos matériaux vis à vis de l'oxydation, et nous permettent également de comparer les substrats entre eux. Cependant nous devons bien souligner le fait qu'ils sont très dépendants des conditions expérimentales sans lesquelles ils sont obtenus. Une variation de la taille des particules, de la composition du gaz réactif ou bien de la vitesse de chauffage mène à des résultats différents (du point de vue quantitatif).

Dans le paragraphe réservé à la discussion des différents résultats obtenus, nous reviendrons sur ces paramètres et nous verrons les informations supplémentaires que nous pouvons en tirer, surtout à propos de leur utilité comme critères de réactivité.

Afin de bien étudier le processus d'adsorption d'oxygène nous avons également opéré dans des conditions isothermes. Nous allons voir les données supplémentaires que nous pourrons déduire de cette technique.

2.1.2. - Thermogravimétrie isotherme

Nos expériences d'oxydation isotherme ont été menées avec les matériaux SF et SFD, dans des conditions standardisées. Un échantillon de 10 mg est porté dans un premier temps à 525°C sous azote (3 l/h), pendant 135 min, puis refroidit jusqu'à la température où la chimisorption est étudiée. Dès que la température se stabilise au point choisi l'échantillon est repesé et une suppression électronique de poids est réalisée (90 %), ensuite l'azote est remplacé soit par l'air, soit par un mélange (O_2 + N_2), et le système d'enregistrement est alors mis en marche.

Cette façon d'opérer nous permet d'une part de faire des expériences parfaitement reproductibles, d'autre part d'éviter les problèmes souvent rencontrés en thermogravimétrie isotherme. Parmi lesquels nous pouvons citer les durées nécessaires pour que l'échantillon atteigne la température désirée, et pour que la composition du gaz réactif soit stable. De tels problèmes ont des répercussions sur le déroulement de l'expérience et surtout sur la définition du temps initial t = o. Dans notre cas la concentration d'oxygène nécessite également un certain temps pour être au niveau désiré, mais celui-ci reste minime (inférieur à 30 secondes).

Sur la figure 21 est représenté le thermogramme obtenu avec l'échantillon SF sous air à 275°C. Comme dans le cas de la thermogravimétrie vraie, le matériau gagne initialement du poids, mais cette fois-ci avec une vitesse très rapide, avant que la perte de masse ne devienne significative. La vitesse de cette dernière est beaucoup plus lente que celle observée en programmation de température. Cette prise de poids est évidemment attribuée aussi à l'adsorption d'oxygène. La compréhension de la cinétique de ce phénomène est d'une grande importance pour le développement d'un modèle cinétique décrivant la réaction d'oxydation. Celle-ci fera l'objet d'une grande partie du chapitre suivant. Dans ce paragraphe nous nous sommes contenté d'une étude descriptive et comparative des isothermes d'adsorption d'oxygène sur les substrats SF et SFD pour des particules de taille comprise entre 0,5 et 1 millimètre.

L'étude de la chimisorption d'oxygène a été limitée à une température maximale de 275°C, car la désorption des oxydes de carbone

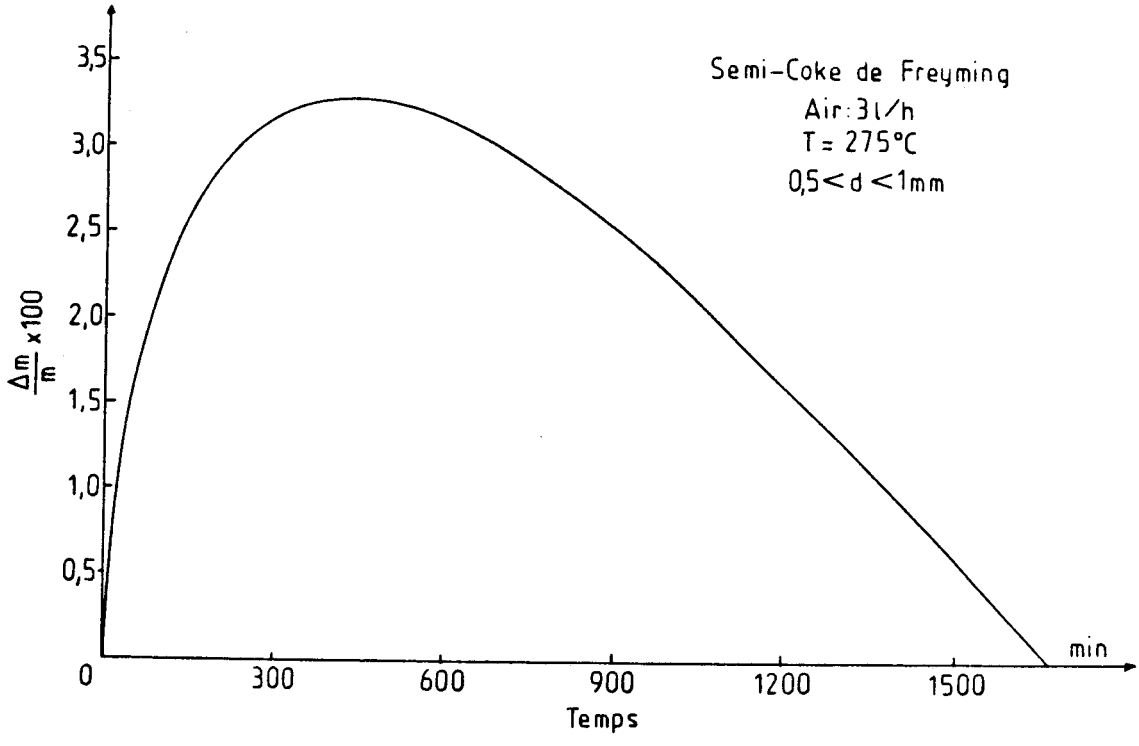
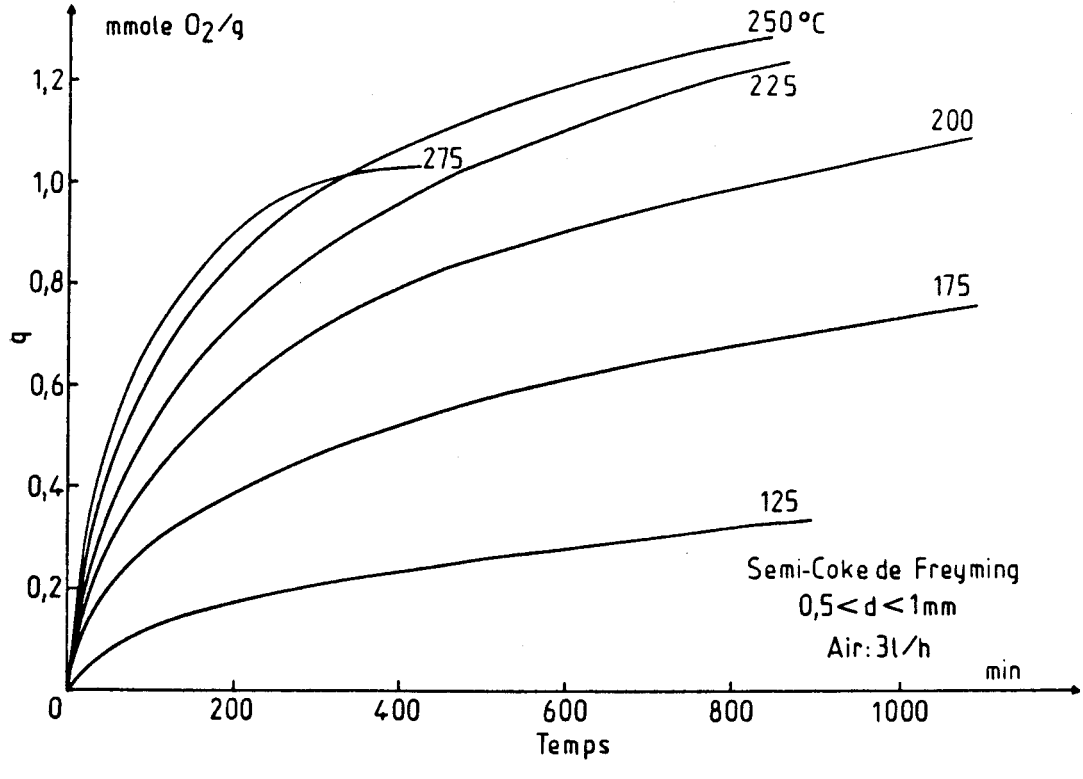


Figure 21



BU LILLE

Figure 22

devient très significative, et la prise du poids se produit pendant une durée de plus en plus courte, pour des températures supérieures à 275°C.

Les résultats obtenus à différentes températures avec l'échantillon SF, sous air, sont montrés sur la figure 22. Ils sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature, lors des études de chimisorption d'oxygène sur des matériaux charbonneux de différentes origines (17, 23-25).

Sur la figure 22, nous remarquons que l'adsorption est très rapide au départ, et que sa vitesse diminue au fur et à mesure avec le temps. Ce phénomène a été observé par d'autres chercheurs, avec le charbon (26) ou des substrats ultrapropres tels que le graphite et le diamant (27). Le fait que la vitesse d'adsorption croît avec la température (fig.22), montre bien qu'il s'agit d'une chimisorption activée (28).

Afin d'examiner l'influence de la concentration d'oxygène sur la vitesse de chimisorption, nous avons réalisé des expériences à 250°C pour différentes pressions partielles d'oxygène. Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure 23. Nous constatons une augmentation de la vitesse d'adsorption avec la concentration d'oxygène.

L'effet de la déminéralisation partielle, subi par l'échantillon CF, sur la vitesse de chimisorption a été également étudié, en établissant des isothermes d'adsorption sur le matériau SFD. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 24. Les mêmes remarques peuvent être formulées, comme dans le cas de l'échantillon SF, une vitesse initiale très grande qui augmente avec la température ainsi qu'une variation inverse de la vitesse de chimisorption avec le degré de recouvrement de la surface par l'oxygène. Nous constatons aussi, comme nous l'avions remarqué en programmation de température, que l'adsorption se fait avec une vitesse plus grande sur ce matériau à basse température. L'écart existant entre les deux vitesses diminue au fur et à mesure que la température augmente. Ce comportement ne peut être expliqué que par la nature des centres actifs sur lesquels se chimisorbe l'oxygène et par la nature de leur distribution. La porosité et la superficie additionnelles créées par le départ des matières minérales

doit aussi jouer un rôle. En effet, l'échantillon SFD possède une aire spécifique plus grande que celle de SF, d'où une accessibilité au gaz réactif plus importante. Au chapitre suivant, nous revenons sur ces différences observées entre les deux substrats, d'une façon plus détaillée.

III) Discussion et conclusion

Nous venons de voir, à l'aide des deux techniques utilisées : appareil d'autoinflammation et thermogravimétrie, les différents processus qui prennent place lors de la combustion d'un charbon ou de son semi-coke. La méthode d'autoinflammation nous a permis non seulement de caractériser nos matériaux et de les comparer, mais également de souligner l'importance de l'incandescence chimique. La limite critique de cette dernière s'est avérée la plus sensible aux modifications apportées au niveau de l'échantillon. Ainsi nous avons vu que la pyrolyse entraîne son déplacement vers les hautes températures, tandis que le traitement acide apporte un déplacement inverse. Cette limite critique peut être aussi utilisée comme critère de réactivité.

A partir des mesures faites par la méthode d'autoinflammation, nous pouvons donc conclure que le traitement acide subi par l'échantillon CF a augmenté la réactivité de ce matériau et de son semi-coke. Cependant, il est généralement admis que les constituants inorganiques des charbons et semi-cokes influencent la réactivité de ces derniers par des mécanismes catalytiques. En effet, leur activité catalytique dépend fondamentalement des trois facteurs suivants (29) :

(1) la forme chimique sous laquelle ils se présentent,

(2) leur quantité

(3) le degré de dispersion.

Afin de bien mettre en évidence cette influence catalytique, plusieurs études ont été menées sur des substrats déminéralisés (23, 30-33). Dans la plupart des cas la déminéralisation est réalisée par des acides (HCl, HF) dont la composition et les conditions expérimentales varient selon le degré de déminéralisation désiré. Généralement la réactivité des charbons

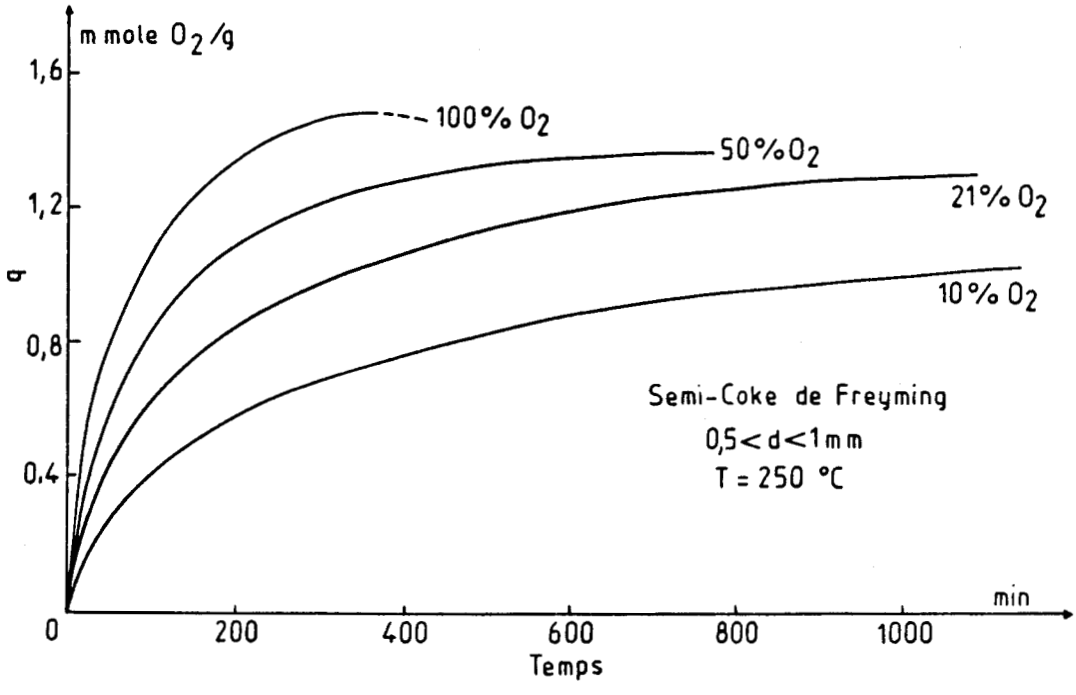


Figure 23

BU LILLE

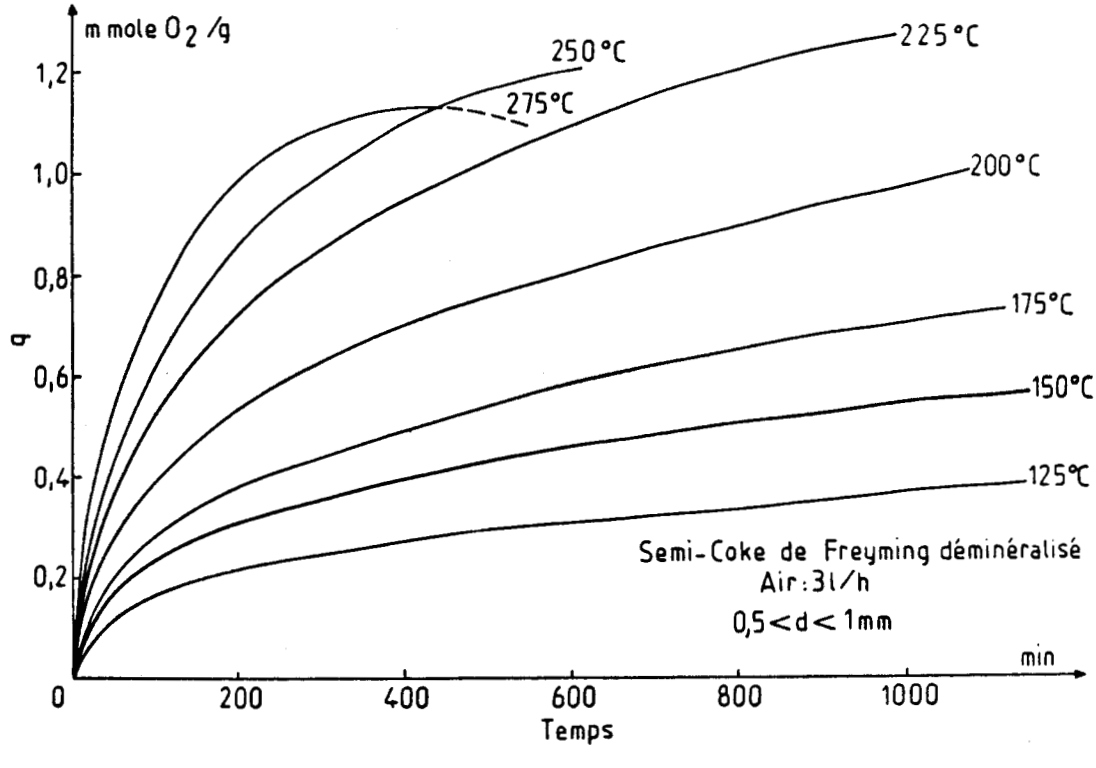


Figure 24

et semi-cokes diminue quand on augmente le degré de déminéralisation. Mais il arrive parfois que le départ des impuretés inorganiques provoque l'effet contraire (29, 34), et cela se produit surtout avec des charbons de haut rang tels que l'anthracite ou le sub-bitumineux de faible taux de volatils (33). Ces matériaux ont une surface spécifique qui réside essentiellement dans des micropores, qui ne sont pas accessibles au gaz réactif. Le traitement acide entraine l'élargissement de ces pores qui deviennent ainsi accéssibles , d'où l'augmentation de la réactivité de ces substrats.

Dans un article plus récent, N.M. Lanrendean et coll (35) ont examiné l'influence de K_2CO_3, sur la réactivité d'un carbone microporeux. Ils ont montré que la réactivité augmente avec la quantité de catalyseur additionné et qu'elle passe par un maximum. Ceci se traduit par l'existence d'une concentration critique de K_2CO_3 à la surface du matériau. Un excès de K_2CO_3 mène à la réduction de la surface accessible au gaz réactif, par suite, à la diminution de la réactivité du solide. De ces observations, nous concluons que l'activité catalytique des matières minérales dépend en quelque sorte de la nature de la surface du matériau et que la quantité des substances catalytiques n'est pas aussi importante que leur distribution à la surface du matériau (29).

D'autres études menées sur des matériaux charbonneux de différentes origines (32, 36-37) ont bien souligné l'activité catalytique des métaux tels que Cr, Fe, Co, Mn, Ni et surtout de Ca et Mg. On a également observé l'augmentation de la réactivité avec le taux d'additif additionné.

Nous devons également souligner le fait que les impuretés inorganiques contiennent non seulement des constituants catalytiques, mais aussi ceux qui ont une activité catalytique négative (inhibiteurs). A. Cheng et P. Harriott (23) ont constaté que lorsqu'ils lavent une seule fois, un de leurs échantillons, par l'acide fluorhydrique, la vitesse d'oxydation du matériau augmente. Par des traitements acides ultérieurs, cette vitesse diminue et devient constante. De ces observations, ils ont conclu que l'acide élimine les inhibiteurs, qui sont plus solubles, avant les constituants catalytiques.

La réactivité des charbons et semi-cokes est donc fonction des constituants de la matière minérale qu'ils contiennent ainsi que de leur activité catalytique (positive ou négative).

En ce qui concerne nos échantillons, ils sont issus d'un charbon de rang moyen (M_v = 37,2 %). Le traitement acide que nous avons fait subir au matériau CF nous a permis d'éliminer la majorité des matières minérales (90%). On devrait donc s'attendre à ce que sa réactivité diminue aprés ce traitement, mais c'est le contraire qui s'est produit. A la lumière de la brève étude bibliographique que nous venons d'exposer, la seule explication qui nous paraît logique et que d'ailleurs nous avons pu vérifier, c'est l'évolution de l'aire spécifique du solide aprés la déminéralisation. Au chapitre précédent (cf 3.3) nous avons souligné le fait que le substrat CF a un caractère microporeux très marqué, et que le départ des matières minérales crée en plus d'une microporosité, une méso et une macroporosité très importantes. Les matériaux déminéralisés possèdent donc des aires spécifiques plus grandes, par suite une accéssibilité à l'oxygène beaucoup plus importante. Il s'en suit une grande réactivité de ces matériaux.

D'autres facteurs peuvent être aussi mis en cause tels que l'activité catalytique plus efficace du peu d'impuretés inorganiques restantes, (19), ou bien la distribution des substances catalytiques à la surface du matériau, ou encore celle de taille des particules, dont le pic central peut éventuellement se déplacer vers les faibles diamètres après le traitement. Malheureusement, nous n'avons pas assez de moyens techniques pour vérifier ces deux dernières hypothèses.

La diminution de la réactivité des matériaux après le traitement thermique est tout à fait normal, car les substrats obtenus possèdent une structure aromatique beaucoup plus développée qui est moins active à l'oxydation.

La thermogravimétrie nous a permis également de mettre en évidence les différentes étapes de l'oxydation et notamment la prise du poids qui précède l'ignition de la matrice solide.

La courbe dérivée (TGD) nous a été très utile dans la lecture et l'interpretation des thermogrammes,car elle met bien en evidence les différents phénomènes qui se produisent. Dans les paragraphes précédents nous avons présenté les thermogrammes des différents substrats et nous avons vu que la pyrolyse entraîne le déplacement des phénomènes vers les hautes températures, tandis que la déminéralisation provoque un déplacement inverse.

Si la méthode d'autoinflammation nous a permis de comparer la réactivité de nos matériaux, la thermorgravimétrie a été depuis longtemps utilisée pour effectuer ce genre de mesures. Elles sont généralement basées sur les quatre critères suivants :

(a) la prise du poids en % (10, 30)

(b) la température d'ignition (5)

(c) la vitesse maximale de perte de masse (16, 22)

(d) la température correspondante (9, 16).

D'autres critères sont également utilisés, ils sont soit d'ordre chimique (degré d'oxydation), ou cinétique (énergie d'activation), mais ce sont ces derniers qui restent les plus fiables dans l'évaluation de la réactivité des charbons et semi-cokes.

Dans le tableau 2 ci-aprés, nous avons rassemblé les résultats obtenus par thermogravimétrie avec les différents échantillons. Les données figurant dans ce tableau représentent les valeurs des trois paramètres les plus couramment utilisés dans les mesures de réactivité des matériaux charboneux. Ce sont :

(A_m) l'augmentation de masse maximale en %

(R_m) vitesse maximale de perte de masse en mg/min et

(T_m) température où la vitesse est maximale en °C.

En se basant sur les trois critères, nous constatons que les échantillons de Freyming sont plus réactifs que ceux des Cévennes (R_m plus élevées et T_m plus basses), et que les matériaux déminéralisés sont aussi plus réactifs (A_m et R_m plus élevées et T_m plus basses), que les non déminéralisés. Par contre le traitement thermique a diminué la réactivité des différents échantillons traités. Celle-ci est d'autant plus faible que la

température finale de pyrolyse est grande. Les explications de ces variations de la réactivité avec les traitements subis par les charbons CF et CC sont développées dans les paragraphes précédents.

Cependant, on note certaines anomalies ou contradictions dans les valeurs de R_m ou T_m. Par exemple dans le cas des échantillons CFD et CCD, les valeurs de R_m sont inférieures à celles des semi-cokes correspondants, ce qui ne devrait normalement pas avoir lieu. Ceci montre l'insuffisance de précision sur les mesures de réactivité d'un solide, si on se base uniquement sur l'un des critères et parfois même deux. Ces critères ne nous donnent donc qu'une première estimation de la réactivité qui reste à vérifier par d'autres preuves beaucoup plus solides et précises, telles que le développement d'un modèle cinétique approprié (16).

La notion de réactivité introduite ici est extrêmement vague, basée sur l'observation de la plus ou moins grande aptitude d'un combustible à s'oxyder. Le seul terrain sur lequel on puisse baser solidement la réactivité est celui de la cinétique chimique. Autrement dit, il faut procéder à des mesures de la vitesse d'oxydation, ainsi que ses variations avec le degré d'avancement de la réaction. En délimitant tout facteur étranger à la cinétique chimique proprement dite telle que la diffusion.

Tableau 2

Echantillon	A_m %	R_m mg/min	T_m °C
CF	0.14	1.10	550
CFD	0.52	1.12	542,5
SF	0,50	1,02	538
SFD	0,88	1,19	540
kF	(a)	0,58	600
kFD		0,78	612
CC	0,76	1.00	591
CCD	1,70	0,90	532,5
SC	0,87	0,71	617
SCD	1,21	1,15	547,5
KC	-	0,53	750
KCD	-	0,63	620-720(b)

(a) prise de poids trop faible
(b) deux maximum sont présents.

Conclusion

Par cette étude conjuguée d'autoinflammation et de thermogravimétrie, nous avons montré - à notre tour - que les processus impliqués dans la combustion des matériaux charbonneux sont complexes. Ils dépendent de plusieurs facteurs, parmi lesquels le rang du charbon de départ, la taille des particules et leur structure poreuse ainsi que de la quantité des impuretés inorganiques et leur répartition.

La méthode d'autoinflammation nous a permis de répertorier les différents phénomènes qui se produisent lors de la combustion d'un solide, dans un diagramme dit d'autoinflammation. Ce dernier est caractéristique

pour chaque échantillon et permet de comparer les matériaux entre eux. Le fait le plus important soulevé par cette méthode réside dans l'existence constante de la limite critique d'incandescence. Cette limite qui peut être utilisée, entre autre, comme critère de réactivité, souligne bien l'importance de l'incandescence chimique et que toute compréhension parfaite des phénomènes de combustion passe d'abord par celle-ci.

La thermogravimétrie nous a permis essentiellement de mettre en évidence l'adsorption chimique d'oxygène, considérée comme précurseur des réactions d'oxydation des matériaux charboneux. L'étude de la cinétique de cette étape est donc primordiale pour tout développement de modèle cinétique décrivant la réaction d'oxydation.

Aprés cette étude descriptive et comparative, nous allons passer maintenant à l'étude cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I.W. Smith
Nineteenth symposium (international) on Combustion. The Combustion Institute, (1982), p.1045

(2) G.G. De Soete
Rev. IFP (1985), 40, n°5,p.649

(3) L. Delfosse, C. Baillet, A. Perche et M. Lucquin
Rev. Gén. Therm. Fr. (1984), n°274, p.637

(4) R.H. Essenhigh, F. Froberg and J.B. Howard
Ind. Eng. Chem. (1965), 57, n°9, p.33

(5) P.K. Mitra and K. Raja
Journal of mines, Metals and Fuels (1982), n°9, p.462

(6) G.G. De Soete
Rev. IFP (1982), 37, n°3, p.416

(7) H. Zimmermann, J. Bandisch
J. Thermal. Anal. (1969), 1, p.107

(8) L. Reich and S.S. Stivala
I) Thermochim. Acta (1983), 61, p.361
II) Thermochim. Acta (1983), 62, p.129

(9) J.W. Cumming
Fuel (1984), 63, p.1436

(10) M.S. Matyjaszczyk and R. Przeliorz
Thermochim. Acta (1985), 96, p.169

(11) F.S. Sadek and A.Y. Herell
Thermochim. Acta (1984), 81, p.297

(12) M.Ottaway
Fuel (1982),61, p.713

(13) J.W. Cumming
Proc. of the second European Symposium on thermal Analysis, Heyden, London (1981), p.512

(14) J.W. Cumming and J. Mc Langhlin
Thermochim. Acta (1982), 57, p.253

(15) P. Ghetti, U. De Robertis, S. D'antone, M. Villani and E. Chiellini
Fuel (1985), 64, p.950

(16) P. Ghetti
Fuel (1986), 65, p.636

(17) C.V. Calahorro, A.B. Garcia, M.M. Gallego and M.C.F. Gonzalez
Thermochim. Acta (1985), 96, p.69

(18) J.V. O'Gorman, P.L. Walker Jr
Fuel (1973), 52, p.71

(19) A. Grint and D.L. Perry
15th Biennial conf. an carbon. Abstracts (1981), p.462

(20) D.L. Carpenter and G.D. Sergeant
Fuel (1966), 45, p.311

(21) D.L. Carpenter and D.G. Giddings
Fuel (1964), 43, p.247

(22) R.G. Jenkins, S.P. Nandi and P.L. Walker Jr
Fuel (1973), 52, p.288

(23) A. Cheng and P. Harriott
Carbon (1986), 24, p.143

(24) D.J. Allardice
Carbon (1966), 4, p.255

(25) M. Rostam-Abadi
PhD Thesis. Wayne state university (1982)

(26) B.C. Young and Peter Nordon
Fuel (1978), 57, p.574

(27) R.C. Bansal, F.J. Vastola and P.L. Walker Jr
I) J. of Colloïd and interface science (1970), 32, p.187
II) Carbon (1972), 10, p.443

(28) D.O. Hayward and B.M. Trapnell
"Chemisorption"
Butterworths. Second edition London (1964), p.159

(29) N.M. Laurendeau
Prog. Energy Combust. Sci., (1978), 4, p.226

(30) L.R. Radovic, P.L. Walker Jr and R.G. Jenkins
Fuel (1983), 62, p.849

(31) A. Oya, K. Akuzawa and S. Otani
Fuel (1984), 63, p.1547

(32) E.J. Hippo, R.G. Jenkins and P.L. Walker Jr
Fuel (1979), 58, p.338

(33) J.L. Miranda, E. Fondevilla, Y.J. Adanez
Ingenieria Quimica (1984), n°11, p.145

(34) A. Linares-Solano, O.P. Mahajan, P.L. Walker Jr
Fuel (1979), 58, p.327

(35) P.R. Abel, B.J. Waters, P.C. Koenig, R.G. Squires and N.M. Laurendeau
Fuel (1985), 64, p.613

(36) C.M. Castilla, J.R. Utrilla, A.L. Punado, I.F. Marales and F.J. Lopez-Garzon
Fuel (1985), 64, p.1219

(37) K. Minra, M. Aim, T. Naito and K. Hashimoto
Fuel (1986°, 65, p.407

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE

I> Introduction

II> Méthodes d'analyses cinétiques

1 - IGNITION HETEROGENE

2 - REACTION D'OXYDATION

3 - CINETIQUE DE CHIMISORPTION

III> Résultats expérimentaux et discussion

1 - CHIMISORPTION D'OXYGENE
- 1.1 - Semi-coke de Freyming (SF)
  - *1.1.1 - Détermination des paramètres d'Elovich*
  - *1.1.2 - Energie d'activation. Ordre de réaction*
  - *1.1.3 - Théorie des isochrones. Distribution des sites d'énergie*
- 1.2 - Semi-coke de Freyming déminéralisé (SFD).

2 - ANALYSE CINETIQUE DE L'IGNITION HETEROGENE

3 - ANALYSE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION.

IV> Conclusion

Bibliographie

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE

I) Introduction

La combustion des charbons et de leurs cokes, à cause de son importance pratique, a attiré l'attention des chercheurs depuis plusieurs années. Les études publiées sur ce sujet sont extrêmement nombreuses et chaque année leur nombre est plus grand. La majorité de ces travaux sont reportés dans des revues bibliographiques dont les plus exhaustives sont celles de Walker et coll (1), Mulcahy et Smith (2), Laurendeau (3), Smith (4) et De Soete (5). Il est reconnu que le processus de combustion (dépendant de l'environnement gazeux et de la structure poreuse de la particule) peut être contrôlé par la diffusion ou limité par le régime chimique. La diffusion elle-même peut être dominée soit par la diffusion de Knudsen dans les pores, soit par la diffusion moléculaire dans les pores ou dans la couche limite autour de la particule solide. De plus, la constante de vitesse de réaction hétérogène est soit limitée par le processus d'adsorption, soit par celui de la désorption (6). Comme on le constate, aux complications introduites par les différents processus limitatifs, s'ajoute l'évolution continuelle pendant la combustion des propriétés physicochimiques du solide (en particulier la surface spécifique et la distribution des sites actifs ainsi que la dimension des pores). Les premières théories tenant compte de ces effets furent développées par Thiele (7) et Wheeler (8). Depuis, plusieurs modèles mathématiques ont été proposés. Les plus récents et qui s'approchent beaucoup plus de ce qui se passe en réalité ont été développés indépendamment par Simons et Finson (9), Simons (10), Gavalas (11) et Bhatia et Perlmutter (12).

Il n'existe pas en effet de réaction chimique qui ait suscité autant de travaux sans aboutir à des conclusions définitives sur ses données cinétiques aussi élémentaires expérimentalement que l'ordre et l'énergie d'activation. Ces caractéristiques sont excessivement dispersées (ordre de réaction compris entre 0 et 1, énergie d'activation comprise entre 20 et 300 kJ/mole). La cause de cette dispersion peut être trouvée dans la variété des charbons et des traitements qu'on leur a fait subir (thermiques ou chimiques), ainsi que celle des conditions expérimentales. Le mécanisme de cette réaction reste le moins éclairci par rapport aux réactions de gazéification (par CO_2, H_2O, ou H_2). Ceci est dû à plusieurs raisons parmi lesquelles la rapidité de la réaction et son exothermicité.

Comme nous l'avons souligné dans les chapitres précédents, la combustion du charbon comporte trois étapes principales : l'évolution des volatils et leur oxydation en phase gazeuse, suivie par l'ignition de la matrice solide résiduelle. Ces processus peuvent avoir lieu simultanément ou en étapes séparées dans différents ordres chronologiques (les diagrammes d'autoinflammation montrent bien cet état de fait). Afin de bien étudier l'oxydation hétérogène du résidu solide et de comprendre l'influence des autres processus, les investigateurs ont toujours recours à la dévolatilisation partielle ou totale du charbon.

La première étape dans la combustion d'un semi-coke (ou coke), formé à partir de la pyrolyse d'un charbon est la chimisorption d'oxygène sur les sites actifs formés durant la réaction de fragmentation. La quantité d'oxygène chimisorbée (irréversiblement) varie évidemment avec la pression et la température ainsi qu'avec les conditions expérimentales sous lesquelles le semi-coke est préparé (vitesse de chauffage et température finale de pyrolyse) (13). Ces atomes d'oxygène chimisorbés forment avec les atomes de carbone une sorte de phase superficielle qui est ordinairement désignée sous le nom de complexes de surface. Il existe de multiples preuves que cette adsorption chimique est du type dissociatif. Les études faites par Walker et coll (14) à l'aide des mélanges isotopiques $O^{18}O^{18}$, $O^{16}O^{16}$ et $O^{16}O^{18}$ donnent pour cela des indications formelles. Le rôle des oxydes de surface dans la combustion est une question souvent débattue depuis les travaux de Rhead et Wheeler (1913) auxquels on doit la notion et

le nom d'"oxydes de surface". Des études menées sur des matières carbonées hautement graphitisées (telle que le graphon par exemple) (14-17) ont montré qu'au cours de la gazéification de ces matériaux deux types de complexes de surface se forment. Des complexes instables (intermédiaires) qui se décomposent facilement en produits de réaction (désorption) et régénèrent ainsi de nouveaux sites actifs, et d'autres, relativement stables, qui en s'accumulant à la surface du matériau retardent sa vitesse d'oxydation. A hautes températures ils se décomposent à leur tour en régénérant également de nouveaux sites actifs. Plusieurs auteurs ont souligné l'importance des complexes de surface dans les réactions d'oxydation des matériaux charbonneux, ainsi que leur utilité dans le calcul de l'aire de la surface active (ASA) de ces substrats (16, 18-22). Cette dernière s'est avérée comme un facteur majeur gouvernant la réaction de gazéification des solides (18, 19).

Nous avons vu au chapitre précédent que le premier stade dans la réaction d'oxydation des charbons et leur semi-coke était l'adsorption d'oxygène. Ceci a été observé également par d'autres chercheurs, soit sur des matériaux charboneux bien structurés (21), soit sur des charbons de différentes origines (23-25). Carpenter et Giddings (23) ainsi que Young et Nordon (25) ont mis au point des appareils très sensibles, permettant la mesure des vitesses de chimisorption d'oxygène à basses températures.

Bien que les mécanismes de la réaction d'oxydation des charbons ne soient pas bien établis, des études récentes ont tenté de développer des modèles cinétiques en tenant compte de la formation et la décomposition des complexes de surface (26).

A partir de cette brève étude bibliographique, il apparaît que la chimisorption est une étape importante dans la réaction d'oxydation des matériaux charboneux. La compréhension de la cinétique de ce phénomène est d'une grande importance pour le développement d'un modèle cinétique décrivant la réaction d'oxydation.

Au chapitre I (cf 4.1), nous avons parlé des deux types d'adsorption qui peuvent avoir lieu lorsqu'on met en contact un gaz avec un

solide. L'une, physique (ou de Vander-Waals) n'est autre qu'une condensation de la vapeur sur la surface du substrat. La deuxième est chimique. Dans ce cas le solide tend à former des liaisons chimiques avec la phase gazeuse.

En effet, plusieurs critères peuvent être utilisés pour distinguer les deux types d'adsorption.

D'une part, les énergies mises en jeu au cours de l'adsorption chimique sont inférieures à celles mises en jeu dans l'adsorption physique. D'autre part, alors que la première est irréversible, la seconde est réversible. De plus, l'adsorption chimique est sélective, elle ne se produit que sur une partie de la surface (sites actifs) et le processus cesse dès lors que l'adsorbat ne peut plus avoir de contact direct avec la surface. En d'autres termes une seule couche peut se former. Dans le cas de l'adsorption physique toute la surface est active et la formation de multiples couches est possible et fréquente.

D.J. Allardice (27), en étudiant l'adsorption d'oxygène sur un coke de lignite dans un domaine de température compris entre 25 et 200°C et une pression d'oxygène supérieure à 1 atm, a constaté que celle-ci se produit en deux étapes séparées. Une étape initiale rapide et réversible (adsorption physique), suivie par une seconde irréversible au cours de laquelle l'oxygène est chimisorbé à la surface du matériau. Il a montré que cette dernière suit la loi empirique d'Elovich. Les énergies d'activation déterminées pour les deux processus sont respectivement de 20 et 48 kJ/mole.

La cinétique d'adsorption d'oxygène sur des surfaces charboneuses a été étudiée par plusieurs chercheurs dans des conditions expérimentales très variées (28-34). Les modèles cinétiques utilisés pour décrire les données expérimentales sont, soit celui de Langmuir-Hinshelwood, soit de Freundlich, mais l'équation qui est souvent utilisée est celle d'Elovich (35-36). Cette équation peut être exprimée comme suit :

$$dq/dt = a\ e^{-bq}$$

où q est la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide, et a et b sont des constantes (constantes d'Elovich). Mais elle est souvent écrite sous sa forme intégrée :

$$q = 1/b \text{ Ln } (ab) + 1/b \text{ Ln } ((t) + t_o)$$

où $t_o = 1/ab$ est une constante d'intégration ajustable. Pour que l'équation d'Elovich soit applicable il faut que, pour un choix correct de t_o, les valeurs de q en fonction de Ln $(t + t_o)$ donnent une droite de pente 1/b et d'ordonnée à l'origine 1/b Ln ab. Nous reviendrons sur cette équation au paragraphe suivant.

R.C. Bansal et coll (29), ont étudié la cinétique de chimisorption d'oxygène sur le graphon à basse température. Les courbes tracées donnant les quantité d'oxygène adsorbées en fonction de Ln $(t + t_o)$ à différentes températures montrent des discontinuités. Elles sont formées de cinq segments de pentes différentes. Selon les auteurs ces discontinuités sont dues à l'existence de cinq types de sites actifs sur la surface de leur matériau. Pour chaque étape cinétique l'énergie d'activation est constante et augmente d'une étape à une autre.

Les mêmes auteurs (30), en étudiant cette fois-ci l'adsorption d'oxygène sur le diamant, ont montré que la cinétique de celle-ci obéit à la loi d'Elovich et que l'énergie d'activation augmente linéairement de 6,3 à 59 kJ/mole pour des quantités d'oxygène adsorbées supérieures à 88 µmole/g.

Normalement l'équation d'Elovich est basée sur le fait que l'énergie d'activation augmente linéairement avec la quantité de gaz adsorbée, mais certains résultats reportés dans la littérature montrent que ce n'est pas toujours le cas. Par exemple, D.J. Allardice (27) cité précédemment a trouvé une énergie d'activation indépendante du degré de recouvrement de la surface par l'oxygène.

La majorité des travaux que nous venons de citer sont menées sur des substrats ultrapropres tels que le graphite et le diamant, rares sont les études effectuées sur le charbon et son semi-coke. Notre étude a porté sur l'échantillon SF qui est beaucoup plus hétérogène que ceux que nous venons de mentionner. Pourtant comme nous allons le voir au paragraphe

III.1, la cinétique de chimisorption d'oxygène sur ce matériau obéit également à la loi d'Elovich.

Nous avons appliqué l'équation d'Elovich à nos données expérimentales et nous avons cherché d'une façon plus détaillée dans quelle mesure la vitesse de chimisorption obéit à cette loi.

Afin d'étudier l'influence des impuretés inorganiques sur le processus de chimisorption, nous avons appliqué également ce traitement cinétique aux données expérimentales obtenues avec le matériau SFD.

Les paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation globale ont été également déterminés, en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus avec les deux substrats SF et SFD, soit par la méthode d'autoinflammation, soit par thermogravimétrie. Les modèles cinétiques utilisés sont développés dans le paragraphe suivant.

II) Méthodes d'analyses cinétiques

1 - IGNITION HETEROGENE

Au chapitre précédent nous avons montré que l'ignition de la matrice solide correspond à une température critique (Tc) qui, une fois atteinte, fait que l'oxydation lente se transforme en une oxydation rapide (incandescence chimique). Nous pouvons tirer profit de cette limite critique d'incandescence en supposant que l'accélération de la vitesse d'oxydation au point critique est due à un mécanisme purement thermique.

Selon la théorie thermique des explosions des mélanges gazeux de Semenov (37), appliquée aux solides par Frank-Kamenetskii (38), l'inflammation survient dans un système, quand la chaleur perdue est exactement compensée par la chaleur développée par la réaction chimique. Une seconde condition est que les dérivées par rapport à la température des fonctions représentant le dégagement de chaleur par la réaction et l'évacuation de celle-ci par le système soient égales (conditions de tangence). La figure 1 représente cet état de fait. Si nous posons $\dot{Q}_I$, la

chaleur libérée par la réaction chimique et $\dot{Q}_{II}$ celle cédée par le système par unité de temps et de surface, la condition critique se traduit donc par les deux équations suivantes :

$$\dot{Q}_{I} = \dot{Q}_{II} \qquad (1.1)$$

et

$$d(\dot{Q}_{I})/dT = d(\dot{Q}_{II})/dT \qquad (1.2)$$

or, $\dot{Q}_{I}$ et $\dot{Q}_{II}$ s'expriment comme suit :

$$\dot{Q}_{I} = q\ A[C]\ \exp\ (-E/RTs) \qquad (1.3)$$

$$\dot{Q}_{II} = \beta\ (T_{s} - T_{o}) \qquad (1.4)$$

où q : est la chaleur de réaction

A : un facteur constant comprenant le facteur préexponentiel

[C] : la concentration du combustible

E : l'énergie globale d'activation

β : la constante de transfert thermique par conduction

T_{s} : la température du système

T_{o} : la température à l'extérieur du système.

Lorsque la température du système atteint sa valeur critique (T_{c}), on a donc d'aprés (1.1) et (1.2) :

$$q\ A[C]\ \exp(-\ E/RT_{c}) = \beta\ (T_{c}-T_{o}) \qquad (1.5)$$

et

$$q\ A\ E/RT_{c}^{2}\ [C]\ \exp(-\ E/RT_{c}) = \beta \qquad (1.6)$$

Dans notre cas T_{c} est la température critique de la surface de l'échantillon qui constitue le système. T_{o} est celle loin de la surface ; [C] peut être remplacé par la fraction de surface active recouverte par l'oxygène θ. Si nous supposons que l'adsorption d'oxygène suit la loi de Langmuir du second ordre [36, p.162] on obtient :

$$\theta = \frac{(KP_{O})^{1/2}}{1+(KP_{O})^{1/2}} \qquad \text{avec } k = \frac{K_{a}}{K_{d}} \exp(-\frac{\Delta H}{RT})$$

où K_{a} est la constante de vitesse d'adsorption

K_{d} est la constante de vitesse de désorption

ΔH est l'enthalpie d'adsorption.

Notons que selon cette loi K et ΔH sont indépendantes de θ.

Si nous supposons $\Delta H \gg RT$, θ devient :

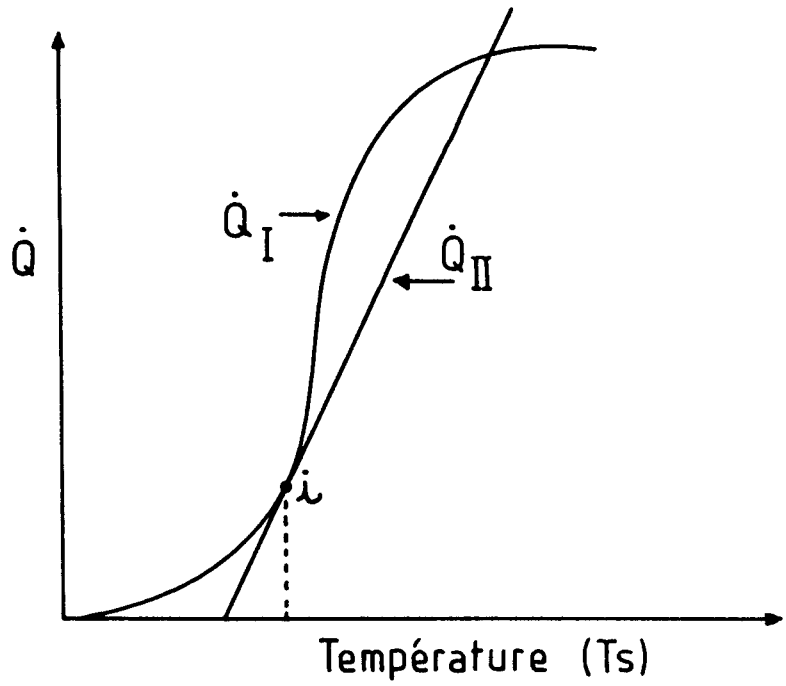
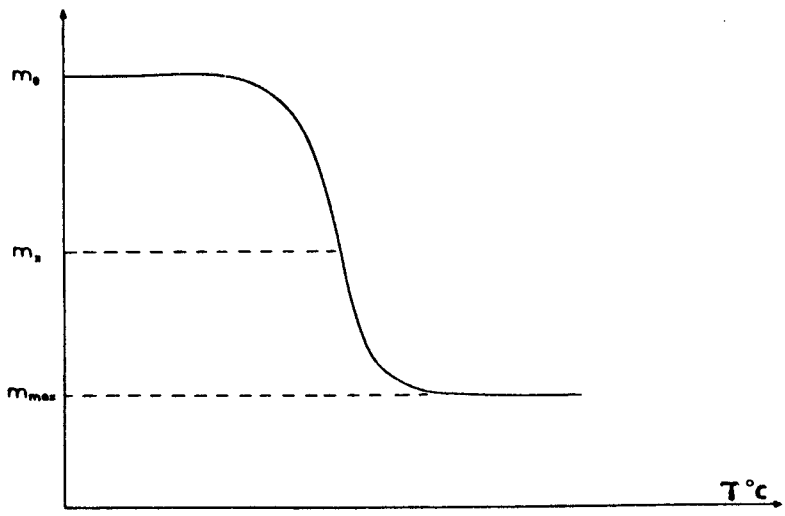


Figure 1

$\dot{Q}$: Enthalpie de la réaction

i : Point critique d'ignition



BU LILLE

Figure 2

$$\theta = (KP_O)^{1/2}. \qquad (1.7)$$

En substituant [C] par θ dans les équations (1.5) et (1.6) et en poursuivant le traitement de la manière habituelle, notamment en faisant l'approximation :

$T_c \simeq T_o$ et $RT_o/E \ll 1$, on aboutit à

$$\mathrm{Ln}\ \frac{P_O^{1/2}}{T_o^2} = \frac{E}{RT_o} + Cte \qquad (1.8)$$

En portant $\mathrm{Ln}\ P_O^{1/2}/T_o^2$ en fonction de $1/T_o$, on obtient une droite dont la pente permet l'estimation de l'énergie d'activation apparente de la réaction globale.

2 - REACTION D'OXYDATION

La thermogravimétrie a été depuis longtemps une technique de choix non seulement pour évaluer la stabilité thermique des solides, mais aussi pour déduire les paramètres cinétiques de leur oxydation ou décomposition thermique.

Les constantes cinétiques de base telles que l'ordre de la réaction, l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel peuvent être déterminées soit en isotherme, soit en proprogrammation de température, en appliquant un modèle cinétique approprié à la méthode utilisée. La thermogravimétrie isotherme a l'avantage de fournir directement l'évolution du système chimique étudié en fonction du temps, tandis qu'en thermogravimétrie vraie la forme des thermogrammes est due simultanément à l'influence de la loi que suivrait le système étudié, s'il était maintenu à température constante, et à l'influence accélérante de la température [39]. Mais c'est cette dernière technique qui a suscité l'intention des chercheurs beaucoup plus, car elle présente de nombreux avantages, parmi lesquels l'élimination des difficultés souvent rencontrées avec la méthode isotherme concernant le temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne la température désirée et les phénomènes qui peuvent se produire pendant ce temps. De plus, une seule expérience peut être utilisée pour évaluer les paramètres cinétiques, ce qui évite toute erreur associée à la préparation d'échantillons pour plusieurs

expériences comme le nécessite la thermogravimétrie isotherme. Enfin, l'ensemble du processus est utilisé pour l'analyse cinétique.

En effet de nombreuses méthodes permettant la détermination des paramètres cinétiques à partir de la thermogravimétrie vraie ont été proposées (40-45). Dans ce bref exposé nous n'allons pas les présenter toutes, mais nous essayerons de détailler les plus utilisées. Elles sont toutes basées sur des équations analogues à celles de la cinétique formelle homogène.

Avant d'exposer la théorie du phénomène d'oxydation, il faut définir les deux paramètres fréquemment utilisés, le taux d'avancement α et le degré d'avancement . Soit une courbe thermogravimétrique schématisée sur la figure 2 se composant d'un seul stade de perte de masse (courbe idéale). Soient : m_0 la masse initiale, m_x la masse à une température intermédiaire, m_{max} la masse finale résiduelle.

Le degré d'avancement est défini comme suit :

$$\xi_x = \frac{m_0 - m_x}{m_0} \qquad (2.1)$$

sa valeur maximale est obtenue pour $m_x = m_{max}$

$$\xi_{max} = \frac{m_0 - m_{max}}{m_0} \qquad (2.2)$$

c'est-à-dire $0 < \xi_x < \xi_{max}$.

Le taux d'avancement est défini comme étant :

$$\alpha_x = \frac{m_0 - m_x}{m_0 - m_{max}} = \frac{\xi_x}{\xi_{max}} \qquad (2.3)$$

dans ces conditions $0 < \alpha_x < 1$.

La vitesse de conversion du solide contrôlée par le régime chimique s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\ P^m.(1-\alpha)^n \qquad (2.4)$$

où K est la constante de vitesse, P la pression du gaz réactif, $(1-\alpha)$ la fraction de masse réactive restante et m et n ordres de la réaction par rapport à P et à $(1-\alpha)$.

Pour une pression partielle constante l'équation (2.4) peut être écrite comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K' \ (1-\alpha)^n \qquad (2.5)$$

avec $K' = KP^m$.

On retrouve donc l'équation habituelle de la dégradation thermique. Elle peut s'exprimer sous la forme d'une équation de type Arrhénius.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \ e^{-E/RT} \ (1-\alpha)^n \qquad (2.6)$$

où A est le facteur préexponentiel et E l'énergie d'activation.

Dans les conditions de thermogravimétrie dynamique, la température est une fonction linéaire du temps :

$$T = T_0 + bt \qquad (2.7)$$

soit

$$b = dT/dt \qquad (2.8)$$

et l'équation (2.6) devient :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{b} \ e^{-E/RT} \ dT. \qquad (2.9)$$

Le second membre de l'équation (2.9) ne peut pas être intégré sous une forme finie. Sur la base de l'équation (2.9) les auteurs ont proposé un grand nombre de techniques de calcul parmi lesquelles nous pouvons considérer deux types. Le premier appelé "méthode à une courbe" qui déduit les paramètres cinétiques d'une seule courbe TG. Le second appelé "méthode à plusieurs courbes" où l'on déduit les mêmes paramètres à partir de plusieurs courbes enregistrées sous différentes conditions.

Nous avons utilisé pour notre étude thermogravimétrique des conditions expérimentales identiques, nous avons donc obtenu pour chaque

échantillon une seule courbe TG. Nous devons donc nous intéresser essentiellement au premier type dans lequel on distingue encore deux catégories : les méthodes différentielles et intégrales.

a - Méthodes différentielles

Parmi les méthodes différentielles, la méthode la plus employée est celle de E.S. Freeman et B. Carroll (40). Elle consiste à prendre le logarithme des deux membres de l'équation (2.6) :

$$\lg \frac{d\alpha}{dt} = \lg A - \frac{E}{RT} + n \lg(1-\alpha) \qquad (2.10)$$

d'où

$$\Delta \lg \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = - \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) + n \Delta \lg(1-\alpha) \qquad (2.11)$$

Ainsi en portant $\frac{\Delta \lg d\alpha/dt}{\Delta \lg(1-\alpha)}$ en fonction de $\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \lg(1-\alpha)}$ on obtient une droite dont la pente représente la valeur de E et l'ordonnée à l'origine est n.

Les avantages de cette méthode proviennent du fait que la valeur de n n'a pas à être supposée et qu'on peut l'employer sur des parties choisies de la courbe TG.

Cette méthode, comme les autres méthodes différentielles, est préférée si les courbes TGD sont enregistrées automatiquement, car la détermination graphique des dérivés introduit souvent des erreurs très importantes.

Une autre méthode différentielle a été proposée (41), on suppose que n = 1 et on trace :

$$\lg \frac{dm/dt}{m} \text{ en fonction de } \frac{1}{T}$$

où m est la masse à l'instant t et m_∞ la masse au départ en partant de l'équation :

$$\lg \frac{dm/dt}{m} = \lg (Lg\ A/m_\infty - E/RT) \qquad (2.12)$$

Il en résulte donc une droite dont la pente permet de déterminer. Le point de rencontre de la droite avec l'axe des ordonnées permet de déterminer A.

Cette méthode n'est valable que dans le cas de réactions pouvant être effectivement calculées d'aprés une loi du premier ordre.

Il existe une autre méthode différentielle, appelée méthode du point maximum (42), mais elle est moins précise.

b - Méthodes intégrales

L'intégration de l'équation (2.9) nous donne :

$$g(\alpha) = \int_o^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{b}\int_o^T e^{-E/RT}\, dT \qquad (2.13)$$

Le premier membre de cette équation est appelé "intégrale du taux de conversion", son intégration bien connue est :

$$\text{pour } n \neq 1 \qquad \int_o^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \qquad (2.14)$$

$$\text{pour } n = 1 \qquad \int_o^\alpha \frac{d\alpha}{1-\alpha} = -\lg (1-\alpha) \qquad (2.15)$$

Le deuxième membre de l'équation (2.13) est nommé "intégrale de température" : cette intégrale ne possède pas, par contre, de solution analytique. Les solutions d'approche utilisées sont souvent par développement en série.

On pose X = E/RT dans l'intégrale de température :

$$\frac{A}{b}\int_o^T e^{-E/RT}\, dT = \frac{AE}{bR}\int_X^\infty \frac{e^{-x}}{x^2}\, dx = \frac{AE}{bR}\, p(x) \qquad (2.16)$$

où p(X) peut être intégré par partie, on obtient :

$$p(X) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_X^{\infty} \frac{e^{-x}}{x}\, dx \qquad (2.17)$$

Cette dernière intégrale admet pour développement en série l'expression suivante :

$$\int_X^{\infty} \frac{e^{-x}}{x}\, dx = \frac{e^{-x}}{x}\left[1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \ldots\right] \qquad (2.18)$$

En utilisant ce développement "asymptotique" Doyle (43) et Zsako (44) ont construit des tableaux donnant - lg (P(X)) pour X discret.

A.W. Coats et J.P. Redfern (45) dont la méthode est la plus largement utilisée, se servent des trois premiers termes de l'expansion asymptotique ; l'intégrale de température s'écrit :

$$I(T) = \left[1 - \frac{2RT}{E}\right]\frac{RT^2}{E}\, e^{-E/RT} \qquad (2.19)$$

on a $g(\alpha) = \frac{A}{b}\, I(T)$

$$\longrightarrow g(\alpha) = \frac{ART^2}{bE}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]e^{-E/RT} \qquad (2.20)$$

ou

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{bE}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]e^{-E/RT} \qquad (2.21)$$

On prend le logarithme

$$\lg\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \lg \frac{AR}{bE}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right] - \frac{E}{2{,}3RT} \qquad (2.22)$$

On trace lg $(g(\alpha)/T^2)$ en fonction de 1/T, on obtient une droite dont la pente permet de déterminer E et dont le point de rencontre de la droite avec l'axe des ordonnées permet, de déterminer A. La détermination de n est basée sur le principe "trial and error", c'est-à-dire que l'on cherche par

tâtonnements la valeur de n qui donne la droite dont on parle ci-dessus, et non pas un arc de courbe.

Cette méthode présente un avantage majeur. En effet, elle est relativement rapide par rapport aux méthodes précédentes, mais elle utilise seulement les données de l'ATG.

Pour exploiter nos résultats nous avons appliqué cette méthode plutôt que celle de Freeman et Carroll qui demandait de trop longs calculs.

3 - CINETIQUE DE CHIMISORPTION

La littérature sur les cinétiques de chimisorption activées montre que l'équation d'Elovich est souvent valable pour des systèmes dans lesquels la surface adsorbante est hétérogène.

Cette équation peut être formulée comme suit (35) :

$$dq/dt = a \exp(- bq) \qquad (3.1)$$

ou sous la forme intégrée :

$$q = 1/b \text{ Ln } a\, b + 1/b \text{ Ln } (t + t_o) \qquad (3.2)$$

où q : est la quantité d'oxygène adsorbée par unité de masse au temps t

a et b : sont des constantes (constantes d'Elovich)

t_o : est la constante d'intégration.

Si le processus d'adsorption obéit à l'équation (3.1) dès le début et n'est pas accompagné par un autre processus, la condition q = o au temps t = o s'applique et

$$t_o = 1/ab \qquad (3.3)$$

Dans l'équation (3.2), la constante t_o est choisie par tâtonnements de telle façon que les valeurs de q en fonction de Ln(t + t_o) donnent une droite de pente 1/b et d'ordonnée à l'origine 1/b Ln ab. Comme nous le constatons la valeur de b est déterminée à partir de la pente, quant à celle de a, elle peut être déterminée soit à partir de l'ordonnée à l'origine, soit à partir

de l'équation (3.3). La constante "a" représente en fait la vitesse initiale d'adsorption pour q = o.

Plusieurs travaux (28, 35, 46) portant sur la cinétique de chimisorption montrent que la vitesse initiale est souvent supérieure à celle prédite par la loi d'Elovich. Pour notre part, nous avons testé la validité de l'équation (3.3), et effectivement elle n'est pas applicable sur certaines de nos données eixpérimentales (t_o >> 1/ab). L'équation (3.2) dans ce cas est simplement une méthode graphique pour analyser les isothermes d'adsorption. En effet, il est tout à fait incorrect d'imposer la linéarité de la courbe intégrée [eq(3.2)] quand l'équation (3.1) n'est pas applicable. Il en résulte un choix incorrect de to et par suite des valeurs complètement erronées de a et b.

Afin de tenir compte de l'écart qui peut être observé entre t_o et 1/ab et de choisir un paramètre t_o linéarisant la courbe $q = f(Ln(t+t_o))$, des hypothèses concernant l'adsorption initiale ont été formulées, en la supposant comme un processus "préelovichien". Ainsi Taylor et Thon (35) proposent de considérer l'adsorption initiale comme un processus instantané, c'est-à-dire qu'elle commence et se termine au temps t = o. Le processus elovichien débute dans ce cas au temps t = o et $q = q_o \neq o$. La valeur de t_o résultante est donc plus grande de 1/ab et elle est donnée par :

$$t_o = (\exp b\, q_o)/ab \qquad (3.5)$$

Cependant l'adsorption initiale peut aussi avoir lieu avec une vitesse finie et ne devenir élovichienne qu'au bout d'un certain temps t_c (46,47). La condition limite pour intégrer l'équation (3.1) est donc $q = q_c$ au temps $t = t_c$ et t_o est donné par :

$$t_o = ((\exp b\, q_c)/ab) - t_c \qquad (3.6).$$

D'aprés ces deux hypothèses de processus préelovichien, le paramètre t_o linéarisant la courbe $q = f(Ln(t+t_o))$ peut être estimé par approximations successives, seulement s'il est supposé à priori que l'équation (3.5) est valable. Si l'équation (3.6) est celle qui représente le processus initial, la courbe intégrée ne peut pas être linéarisée pour t_o inférieur à t_c, ce qui met en échec la procédure de linéarisation. Nous devons noter également que le fait qu'il y a une valeur de t_o qui linéarise la courbe ne signifie pas

pour autant que l'équation (3.5) est valable, car on peut toujours trouver une valeur de q_o vérifiant l'équation.

L'épreuve concluante de toute méthode de calcul des paramètres a et b est la capacité de ces valeurs à reproduire les données expérimentales, quand elles sont appliquées dans les équations (3.1) et (3.2). Il faut d'abord, avant tout calcul, tester qualitativement l'adhérence des données expérimentales avec la cinétique d'Elovich. Pour cela deux méthodes ont été proposées. La première est celle de Mc Lintock (48), qui consiste à linéariser l'équation (3.1), en la mettant sous une forme logarithmique :

$$\text{Ln } (dq/dt) = - bq + \text{Ln } a \qquad (3.7)$$

où dq/dt est la vitesse de chimisorption déterminée à partir de la courbe expérimentale q = f(t) pour chaque valeur de q.

Si le processus d'adsorption est élovichien, les valeurs de Ln (dq/dt) en fonction de q donnent une droite de pente (-b) et d'ordonnée à l'origine Ln a.

Comme on le constate cette méthode nous permet d'une part de tester si le processus d'adsorption est élovichien et quand il l'est, d'autre part de déterminer les valeurs et a et b, sans aucun choix préalable du paramètre t_o.

La deuxième méthode a été proposée par Aharoni et Ungarish (47,49) Ils proposent de réécrire l'équation d'Elovich comme une relation entre la vitesse d'adsorption et le temps, en différenciant l'équation (3.2) par rapport au temps. Cela donne aprés un réarrangement :

$$t = Z/b - t_o \qquad (3.8)$$

où Z est l'inverse de la vitesse, $(dq/dt)^{-1}$, déterminée à partir de la courbe expérimentale q = f(t). La courbe t = f(Z) donne une droite uniquement dans le domaine où l'équation (3.1) est valable, c'est-à-dire où le processus d'adsorption est élovichien, et l'extrapolation à Z = o donne la valeur de t_o qui peut être utilisée pour linéariser la courbe intégrée.

Cette méthode nous permet donc, d'une part de tester les données expérimentales, d'autre part d'estimer objectivement t_o à partir de ces

données sans aucune supposition préalable concernant le processus élovichien.

Dans notre étude, nous avons appliqué les deux méthodes à nos résultats expérimentaux, et comme nous allons le voir au paragraphe suivant, les valeurs de a et b déterminées par chacune d'elles sont en bon accord.

Afin d'obtenir l'énergie d'activation et sa variation avec le taux de recouvrement de la surface, les vitesses instantanées (dq/dt) sont calculées à différentes températures en substituant les valeurs de a et b (déterminées préalablement à partir de l'équation (3.2) dans l'équation (3.1) et en utilisant les différentes valeurs de q. Les courbes d'Arrhénius sont ensuite tracées selon l'équation :

$$[\mathrm{Ln}\ (\frac{dq}{dt}) = \mathrm{Ln}\ A - E/RT]q \qquad (3.9)$$

L'énergie d'activation ainsi calculée à partir de la pente de la droite Ln (dq/dt) = f(1/T) est reportée sur une courbe donnant sa variation avec q.

Comme nous le remarquons cette manière de procéder demande beaucoup de calculs et nécessite le tracé de nombreuses courbes , mais elle présente des avantages majeurs telle que l'analyse plus détaillée du processus d'adsorption et sa conformité à la cinétique d'Elovich. Une fois appliquée, cette cinétique permet entre autre, de déterminer la vitesse initiale de chimisorption qui autrement ne pourrait pas être déterminée directement à cause de l'adsorption physique simultanée (27).

III) Résultats expérimentaux et discussion

1 - CHIMISORPTION D'OXYGENE

Au chapitre précédent (cf II.2.1.2), nous avons présenté les isothermes d'adsorption d'oxygène obtenus avec les échantillons SF et

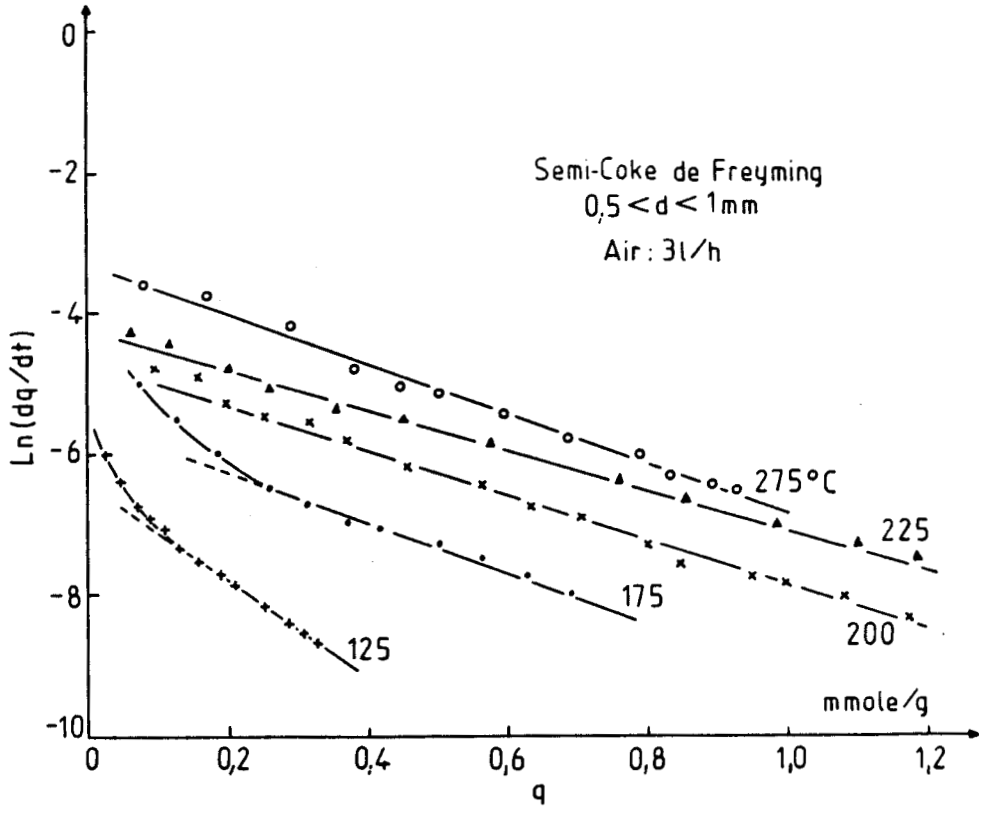
SFD(figures 23, 25), ainsi que les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré. L'influence de la concentration d'oxygène sur la vitesse de chimisorption a été également montrée (fig.24). Jusqu'à présent nous avons mené uniquement une étude descriptive et comparative des isothermes. Nous allons maintenant passer à l'étude théorique en appliquant la loi d'Elovich décrite ci-dessus et voir dans quelle mesure elle interprète nos résultats cinétiques.

1.1 - Semi-coke de Freyming (SF)

Comme nous l'avions souligné auparavant, l'adhérence des données expérimentales avec la cinétique d'Elovich, a été testée avant le calcul des paramètres a et b. Pour cela nous avons d'abord appliqué l'équation (3.7) à nos données. Les courbes obtenues sont montrées sur la figure 3. Nous remarquons que pour des températures assez élevées les courbes sont parfaitement linéaires, tandis qu'à basse température elles ne le sont qu'aprés un certain degré de recouvrement de la surface. L'adsorption initiale dans ce cas ne suit pas la loi d'Elovich et peut être traitée comme un processus préelovichien. Afin de confirmer ces observations et de voir de quel type d'adsorption préelovichienne il s'agit, nous avons appliqué l'équation (3.8) à nos résultats cinétiques. Un exemple de courbes obtenues est donné sur la figure 4. Nous constatons qu'effectivement l'adsorption n'obéit pas à la cinétique d'Elovich dès le début et ne le fait qu'au bout d'un temps t_c. Cette figure montre également commment le paramètre t_0 est déterminé. Il est donc défini comme un temps imaginaire auquel la vitesse d'adsorption serait infinie. Celle-ci chute au fur et à mesure avec le degré de recouvrement jusqu'à ce qu'elle coïncide avec la vitesse actuelle d'Elovich.

L'application des deux méthodes proposées par Mc Lintock et Aharoni et Ungarish sur nos données expérimentales nous montre bien que l'adsorption d'oxygène sur notre matériau suit la cinétique d'Elovich, soit dès le début (pour des températures modérées), soit aprés un certain temps où l'adsorption est qualifiée de préelovichienne.

Dans ce travail nous nous sommes proposés d'étudier la partie élovichienne. En effet, celle-ci demeure à la base de toute interprétation



Fifure 3 : Représentation des données expérimentales suivant les coordonnées de Mc Lintock

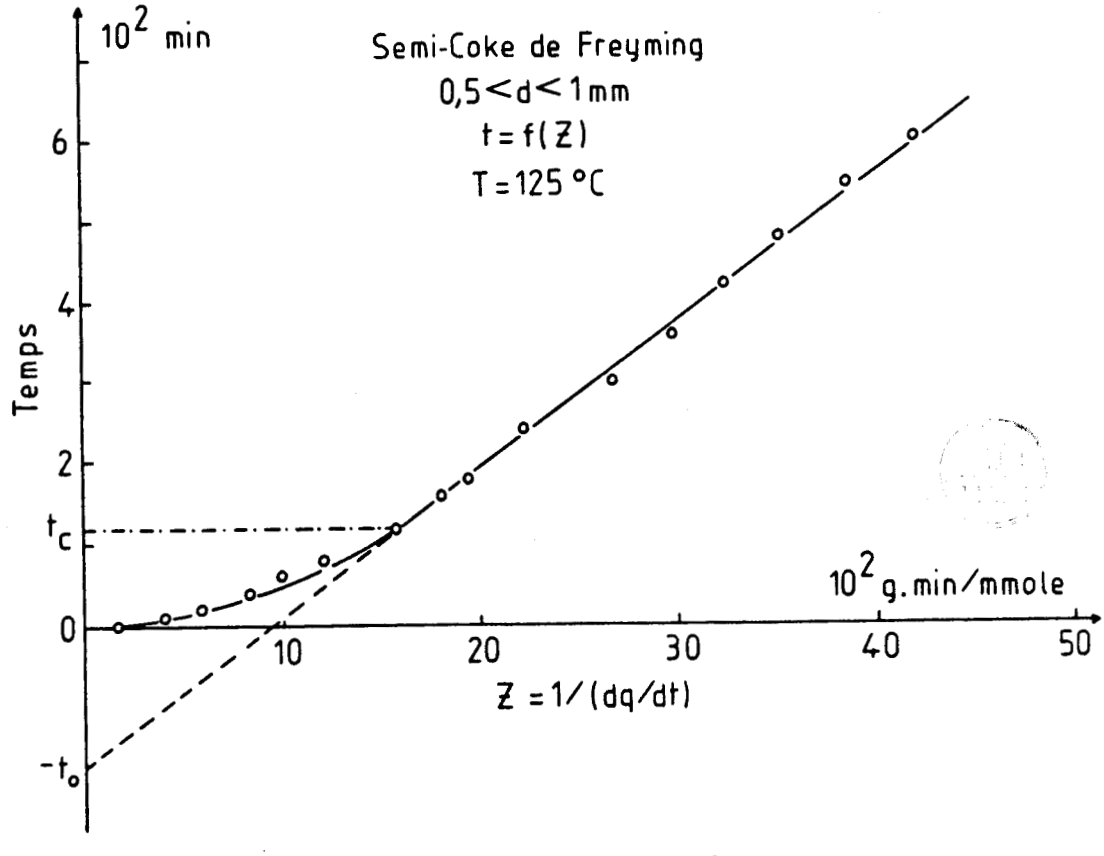


Figure 4 : Représentation des données expérimentales suivant les coordonnées de Aharoni et Ungarish

classique de chimisorption et jusqu'à présent elle n'est appliquée que sur des substrats ultrapropres et reste peu étudiée sur les semi-cokes.

1.1.1 - Détermination des paramètres d'Elovich a et b

Afin de représenter nos résultats en coordonnées d'Elovich [$q = f(Ln(t+t_0))$], nous avons déterminé dans un premier temps la constante t_0 linéarisant cette courbe en appliquant l'équation (3.8) sur nos données et en se servant de la méthode des moindres carrés pour avoir plus de précision sur les mesures. Les courbes obtenues sont montrées sur la figure 5. Nous remarquons qu'elles présentent des courbures à basse température, ce qui est en accord avec les observations précédentes concernant l'existence d'un processus préélovichien. Les paramètres a et b déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine des différentes droites, ainsi que la constante t_0 correspondante sont reportés dans le tableau I ci-après. Sur ce tableau figurent également les constantes a et b déterminées par la méthode de Mc Lintock. Nous constatons que les valeurs de a et b déterminées à différentes températures à partir des deux méthodes sont en bon accord.

L'influence de la concentration d'oxygène sur la vitesse de chimisorption a été également étudiée en faisant varier le rapport N_2/O_2 dans le gaz de balayage. Les constantes d'Elovich obtenues à différentes pressions partielles d'oxygène sont reportées dans le tableau 1.

A la lecture de ce tableau nous constatons que les valeurs de a sont très dépendantes de la température et de la pression tandis que celles de b sont indépendantes de la température et montrent une dépendance moins nette de la pression.

Le fait que les valeurs de a varient avec la pression partielle d'oxygène indique bien que l'adsorption initiale n'est pas d'ordre zéro par rapport à la pression à l'inverse de ce qui a été reporté par Allardice (27).

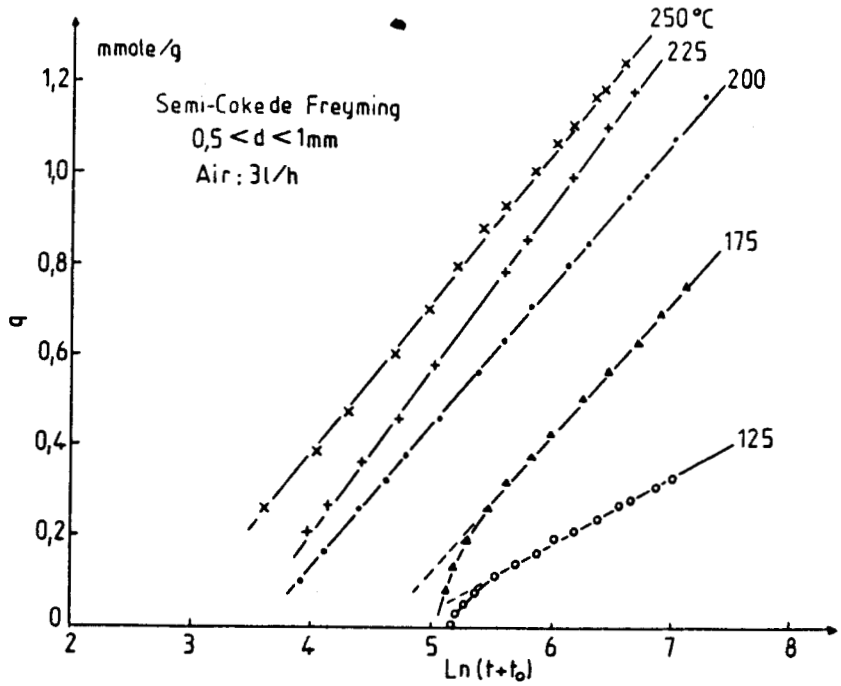


Figure 5 : Courbes d'Elovich

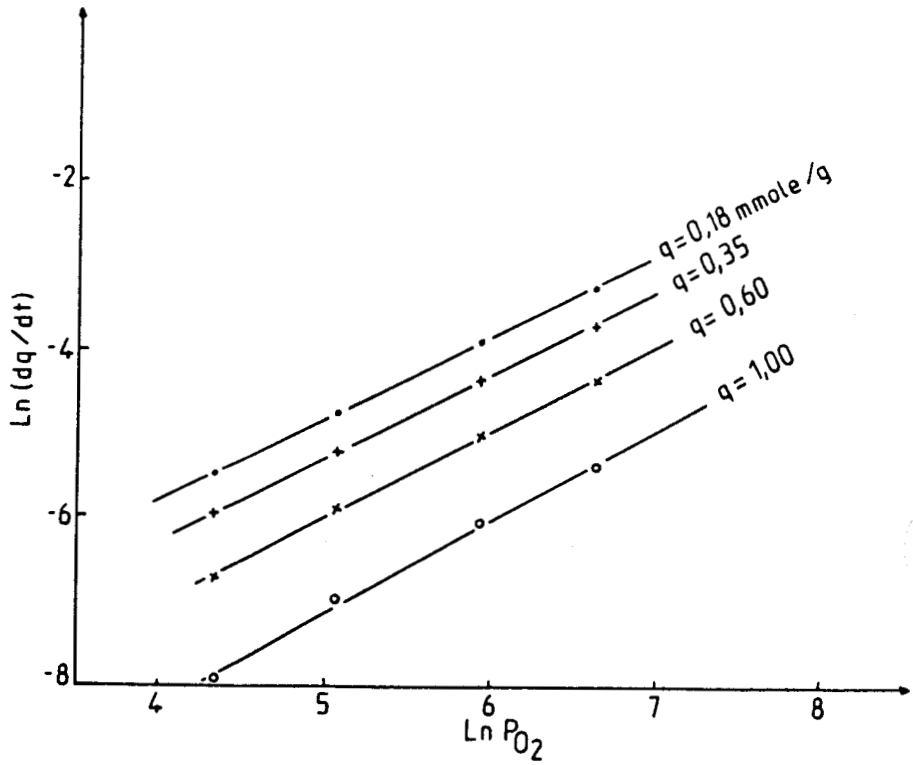


Figure 6

Tableau 1

Chimisorption d'oxygène sur l'échantillon SF

Constantes d'Elovich

		Selon Aharoni et Ungarrish			Selon Mc Lintock	
% O_2	Température °C	a mmole.g^{-1}.min^{-1}	b g.mmole^{-1}	t_o min	a mmole.g^{-1}.min^{-1}	b g.mmole^{-1}
21	125	0,0013	7,0780	173,4	0,0017	7,1070
"	175	0,0031	3,3960	158,0	0,0034	3,3320
"	200	0,0086	3,1510	40,0	0,0094	3,2500
"	225	0,0116	2,7340	33,4	0,0140	2,7790
"	237,5	0,0140	2,7310	29,9	0,0180	2,9240
"	250	0,0190	2,9940	17,4	0,0210	3,0050
"	275	0,0434	3,6610	4,7	0,0390	3,6623
10	250	0,0072	2,9840	53,7	0,0074	2,9820
21	"	0,0190	2,9940	17,4	0,0210	2,9350
50	"	0,0332	2,700	10,3	0,0350	2,7600
100	"	0,0617	2,6100	4,1	0,0620	2,4500

BU LILLE

1.1.2 - Energie d'activation. Ordre de réaction

Les constantes a et b déterminées à partir de l'équation (3.2), sont utilisées pour calculer la vitesse instantanée d'adsorption (dq/dt) pour différentes valeurs de q.

Pour déterminer l'ordre de la réaction, les valeurs de q sont relevées sur les isothermes obtenues à différentes pressions partielles d'oxygène. La figure 6 montre les courbes de $Ln(dq/dt)_q = f(Ln\ P_O)$ obtenues. Comme nous le constatons ces courbes sont parfaitement linéaires et de même pente, voisine de l'unité. Ceci indique d'une part que la réaction est du premier ordre par rapport à la pression partielle d'oxygène, d'autre

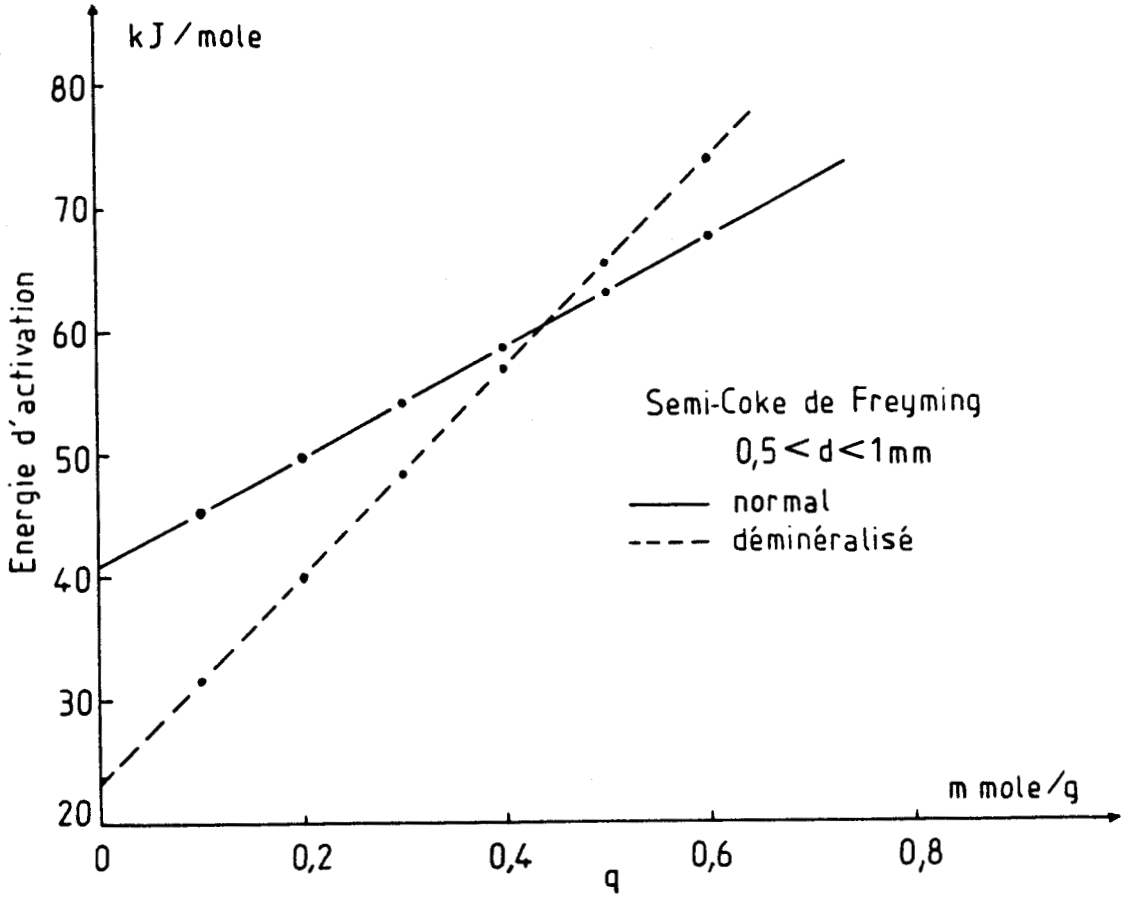


Figure 7 : Variation de l'énergie d'activation avec la quantité d'oxygène adsorbée

part que celui-ci est indépendant du taux de recouvrement de la surface (le parallèlisme des droites le montre bien). Sur la figure 7 sont reportées les énergies d'activation calculées à partir de l'équation (3.9) pour différentes valeurs de q (relevées cette fois-ci des isothermes obtenues dans l'air). Cette figure montre que l'énergie d'activation augmente linéairement avec le degré de recouvrement de la surface, ce qui est attendu d'une chimisorption suivant la loi d'Elovich. Elle varie entre 41,8 et 67 kj/mole pour des valeurs de q comprises entre 0 et 0,6 mmole/g. De telles valeurs de l'énergie d'activatioon initiale et de l'ordre de la réaction ont été reportées récemment par Petarca et coll (50), sur le charbons bitumineux. Rostam-Abadi (33) a trouvé également la même énergie d'activation avec le semi-coke du schiste bitumineux.

Cette augmentation linéaire de l'énergie d'activation avec la quantité d'oxygène adsorbée est en faveur d'une distribution uniforme des sites d'énergie à la surface du matériau. Pour vérifier une telle supposition nous avons appliqué la théorie des isochrones proposée par Roginsky (51).

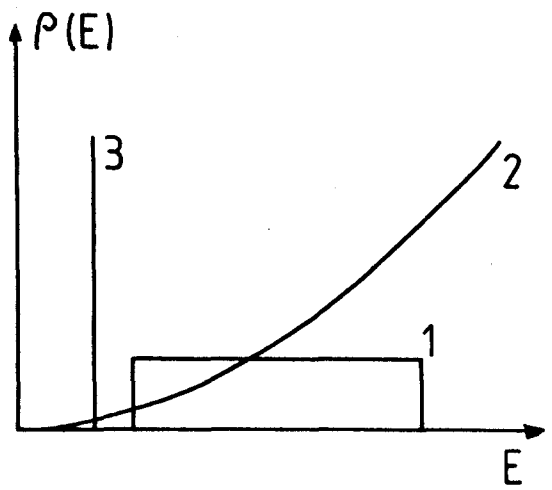
1.1.3 - Théorie des isochrones. Distribution des sites d'énergie

Dans son ouvrage "l'adsorption activée sur les surfaces non homogènes", Roginsky énonce une théorie sur la répartition des sites d'adsorption en fonction de l'énergie d'activation. Si dans un processus réversible, c'est la chaleur d'adsorption Q qui intervient, dans un processus irréversible comme la chimisorption c'est l'énergie d'activation E.

Il définit la répartition $\rho(E)$ par:

$$\rho(E) = dq/dE$$

Les différentes fonctions de répartition des énergies d'activation sont représentées sur la figure ci-dessous.



. La courbe 1 représente une répartition uniforme $\rho(E) = H$, type Elovich.

. La courbe 2 représente une répartition exponentielle $\rho(E) = He^{\alpha E}$, type Roginsky.

. La courbe 3 représente la répartition pour une surface homogène.

La notion des isochrones introduite par Roginsky s'exprime par l'équation suivante :

$$q = q(T)_{t=cste}$$

où q est la quantité d'oxygène adsorbée.

Les points représentatifs de cette équation donnent les quantités adsorbées en fonction de la température T au bout d'un temps constant.

$$\text{Puisque } \rho(E) = \frac{dq}{dt} \quad \text{-->} \quad q = \int \rho(E)dE$$

Il suffit de remplacer $\rho(E)$, dans le cas d'une répartition exponentielle des sites par $He^{\alpha E}$, l'intégration conduit à l'équation des isochrones :

$$q = q_o \, e^{\gamma T}$$

où q_o et γ sont des constantes.

Dans le cas d'une répartition uniforme des sites : $\rho(E) = H$, l'équation des isochrones est de la forme :

$$q = q_o + \gamma T.$$

Il nous est donc possible de vérifier expérimentalement à quel genre de répartition satisfont les sites d'adsorption pour le semi-coke de Freyming.

Les figures 8 et 9 montrent l'application de cette théorie à nos résultats. Elle mène à l'incontestable conclusion d'une répartition uniforme des sites d'énergie à la surface de notre matériau.

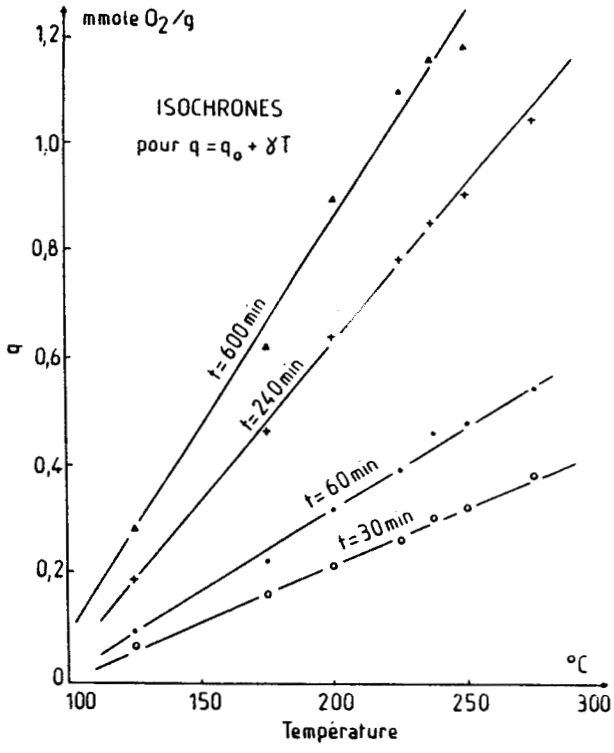


Figure 8

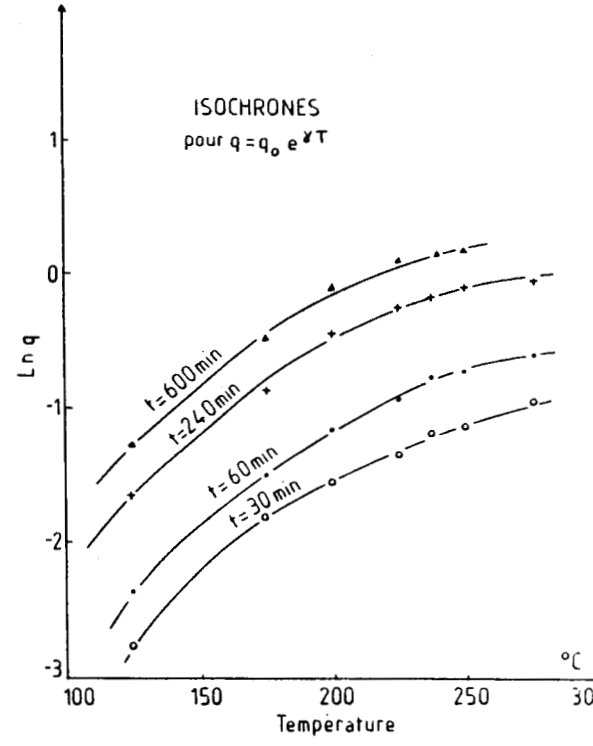


Figure 9

Isochrones obtenus avec l'échantillon SF

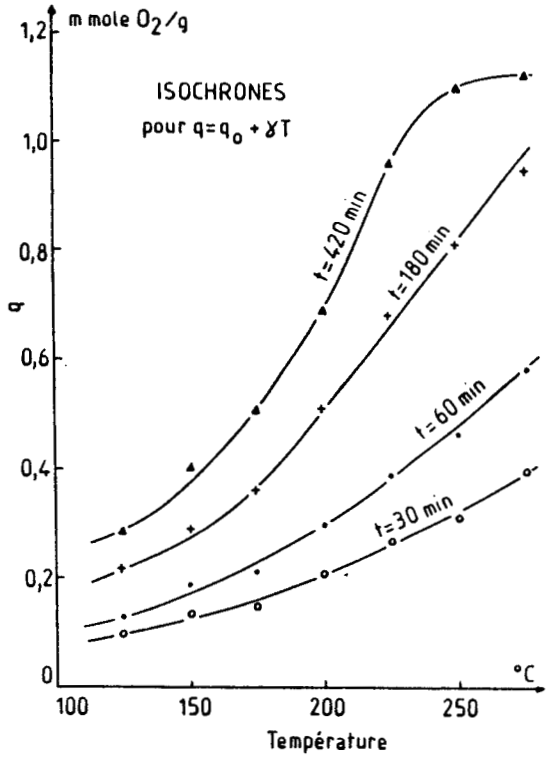
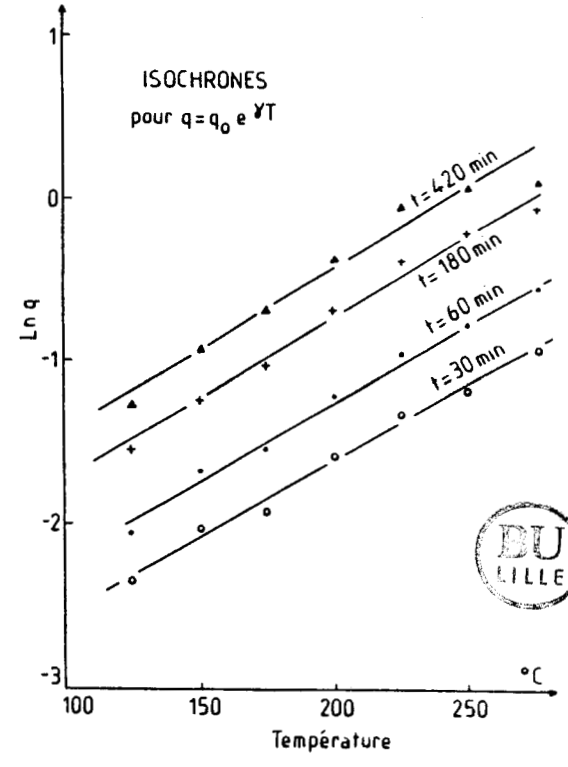


Figure 10



DU LILLE

Figure 11

Isochrones obtenus avec l'échantillon SFD

La majorité des études portant sur la cinétique de chimisorption ont été réalisées sur des matériaux ultrapropres et de surface bien structurée (29, 30), rendant possible l'identification et la différenciation des types de sites disponibles à l'adsorption d'oxygène. Bansal et coll (29) en étudiant l'adsorption d'oxygène sur le graphon, ont montré que celui-ci possède cinq types de sites. Ceci était confirmé par une variation discontinue (en paliers) de l'énergie d'activation avec le degré de recouvrement de la surface et que celle-ci est constante pour chaque type de sites. Les mêmes auteurs en travaillant cette fois-ci sur le diamant (30), constatent que l'énergie d'activation croît linéairement avec la quantité d'oxygène adsorbée. Les raisons de cette différence dans la variation de l'énergie d'activation résident souvent dans les conditions expérimentales telles que la pression sous laquelle l'échantillon est dégazé et la température à laquelle est réalisée l'adsorption.

Notre échantillon est très hétérogène par rapport aux substrats cités, et toute étude comparative serait difficile à entreprendre. L'explication qui semblerait la plus probable pour rendre compte de la dépendance de l'énergie d'activation du degré de recouvrement de la surface serait la dégénérescence de la nature des sites rendant impossible toute distinction entre eux.

1.2 - Semi-coke de Freyming déminéralisé (SFD)

Du fait que l'oxydation du semi-coke de Freyming aux basses températures suit la cinétique d'Elovich, il est intéressant de voir comment évoluent les paramètres d'Elovich ainsi que la distribution des sites d'énergie lorsque le taux d'impuretés inorganiques est très faible et, avant toute chose, de tester le traitement cinétique que nous venons d'appliquer sur le matériau SF. Ceci va aussi nous permettre d'étudier l'influence de la matière minérale sur la vitesse et la capacié de chimisorption.

Pour cela nous avons réalisé des expériences d'adsorption d'oxygène dans les mêmes conditions expérimentales que sur le matériau SF.

Comme dans le cas précédent, l'adsorption initiale à basse température ne suit pas la loi d'Elovich, mais cette phase est plus courte.

Les constantes a, b et t_0 déterminées à partir des deux méthodes de Mc Lintock et d'Aharoni et Ungarish sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Chimisorption d'oxygène sur l'échantillon SFD
Constantes d'Elovich

		Selon Aharoni et Ungarish			Selon Mc Lintock	
% O_2	Température °C	a mmole.g^{-1}.min^{-1}	b g.mmole^{-1}	t_0 min	a mmole.g^{-1}.min^{-1}	b g.mmole^{-1}
21	125	0,0034	9,7707	47,47	0,0037	10,2768
"	150	0,0047	5,5605	44,84	0,0052	6,6020
"	175	0,0055	4,9716	41,44	0,0060	5,1770
"	200	0,082	3,6068	37,51	0,0083	3,6442
"	225	0,0116	2,7679	32,54	0,0110	2,6384
"	250	0,0152	2,5917	26,34	0,0182	2,6686
"	275	0,0240	2,6941	15,21	0,0261	2,6878

Les mêmes remarques peuvent être formulées que celles faites sur le tableau 1. Concernant l'accord des valeurs de a et b obtenues à partir des deux méthodes, ainsi que leur variation avec la température. Si nous comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus avec l'échantillon SF, nous constatons que les valeurs de a et b sont plus grandes que celles obtenues avec ce dernier à basse température et par contre on observe que la situation s'inverse à haute température.

Les différences observées entre les paramètres d'Elovich obtenues avec les deux substrats SF et SFD peuvent être expliquées en se basant sur leur aire spécifique. En effet l'échantillon SFD possède une surface accessible à l'oxygène plus grande que celle de SF, d'où une vitesse initiale plus élevée à basses températures [29] et une vitesse de chimisorption qui diminue plus vite avec la quantité d'oxygène adsorbée (b plus grand). On

devrait s'attendre à ce que cette situation persiste même à haute température, mais ce n'est pas le cas puisque pour des températures supérieures à 225°C, les constantes d'Elovich deviennent inférieures à celles du substrat SF. Ceci s'explique en s'appuyant sur l'hypothèse de Taylor et Thon (35) concernant l'adsorption initiale. Selon cette hypothèse celle-ci est instantanée (vitesse infinie) et le processus d'adsorption suit la loi d'Elovich dès le temps $t = o$ mais avec une quantité adsorbée $q = q_o \neq o$. On peut donc considérer que la vitesse initiale est toujours plus grande pour le substrat SFD. En effet, le phénomène d'adsorption d'oxygène sur des matériaux hétérogènes est beaucoup plus complexe que nous le croyons. Les variations des paramètres d'Elovich observés révèlent bien cet état de fait. Cependant les explications que nous venons de proposer ne sont que des hypothèses qu'il faut consolider par des preuves concluantes telle que la modélisation du processus préelovichien. Celle-ci fera l'objet de travaux ultérieurs.

Comme dans le cas de l'échantillon SF, les constantes a et b déterminées à partir de l'équation (3.2) à différentes températures, sont substituées dans l'équation (3.1) pour calculer la vitesse instantanée ainsi que l'énergie d'activation selon l'équation (3.9) pour différents taux de recouvrement de la surface. La courbe donnant la variation de l'énergie d'activation avec ce dernier est superposée à celle obtenue avec le substrat SF sur la figure 7. Cette courbe montre aussi que l'énergie d'activation augmente linéairement avec q. Elle varie entre 23,1 et 73,8 KJ/mole pour des valeurs de q comprises entre 0 et 0,6 mmole/g. La faible énergie d'activation initiale obtenue avec cet échantillon montre bien que l'adsorption initiale se fait avec des vitesses plus grandes que dans le cas du matériau SF. Nous remarquons aussi que la pente de la droite obtenue avec SF est plus faible que celle du substrat SFD. Ceci peut être lié aux impuretés inorganiques qui par leur effet catalytique accélèrent la vitesse de chimisorption (31), et par suite abaisse l'énergie d'activation. La figure 7 montre que cet effet catlaytique n'apparaît que pour un certain taux de recouvrement de la surface pour lequel les deux droites se recoupent.

La théorie de S.S. Roginsky concernant la distribution des sites d'énergie a été aussi appliquée sur les résultats obtenus avec le matériau SFD. Les figures 10 et 11 représentent les courbes obtenues. Elles montrent, contrairement au cas précédent, une répartition exponentielle des sites en fonction de l'énergie d'activation. D'après Roginsky, dans ce cas l'équation cinétique d'adsorption est analogue à l'isotherme de Freundlich et de la forme :

$$q = a\ t^{1/n}$$

où a et n sont des constantes et t est le temps.

Cette variation observée dans la distribution des sites d'énergie, remet en cause l'application de la loi d'Elovich, et souligne la complexité du phénomène de chimisorption. Toutefois cette théorie des isochrones ne peut être qu'approximative comme l'est d'ailleurs la théorie cinétique dont elle provient. La répartition des sites est plus compliquée qu'une répartition uniforme ou exponentielle. Les modèles cinétiques proposés sont toujours basés sur des hypothèses préalables concernant la répartition des sites d'énergie. Celle-ci représente en fait la base de toute équation cinétique.

2 - ANALYSE CINETIQUE DE L'IGNITION HETEROGENE

Nous allons chercher à déterminer ici l'énergie d'activation apparente de la réaction globale, en appliquant l'équation (1.8) aux limites critiques d'incandescence obtenues à partir des substrats SF et SFD par la méthode d'autoinflammation (cf chap. II, I.2).

Sur la figure 12 sont représentées les deux courbes obtenues. Nous constatons qu'elles sont parfaitement linéaires. Les énergies d'activation calculées à partir de leur pente sont respectivement de 32,9 et 28,2 kJ/mole pour les échantillons SF et SFD. Nous remarquons qu'elles sont relativement faibles par rapport aux valeurs reportées dans la littérature. Ceci est certainement dû au régime cinético-diffusionnel où l'ignition de la matrice solide a lieu. C'est-à-dire qu'elle est partiellement contrôlée par la diffusion du gaz réactif dans les pores (52). Celle-ci est d'autant plus accentuée que la structure poreuse du substrat est plus développée, ce qui

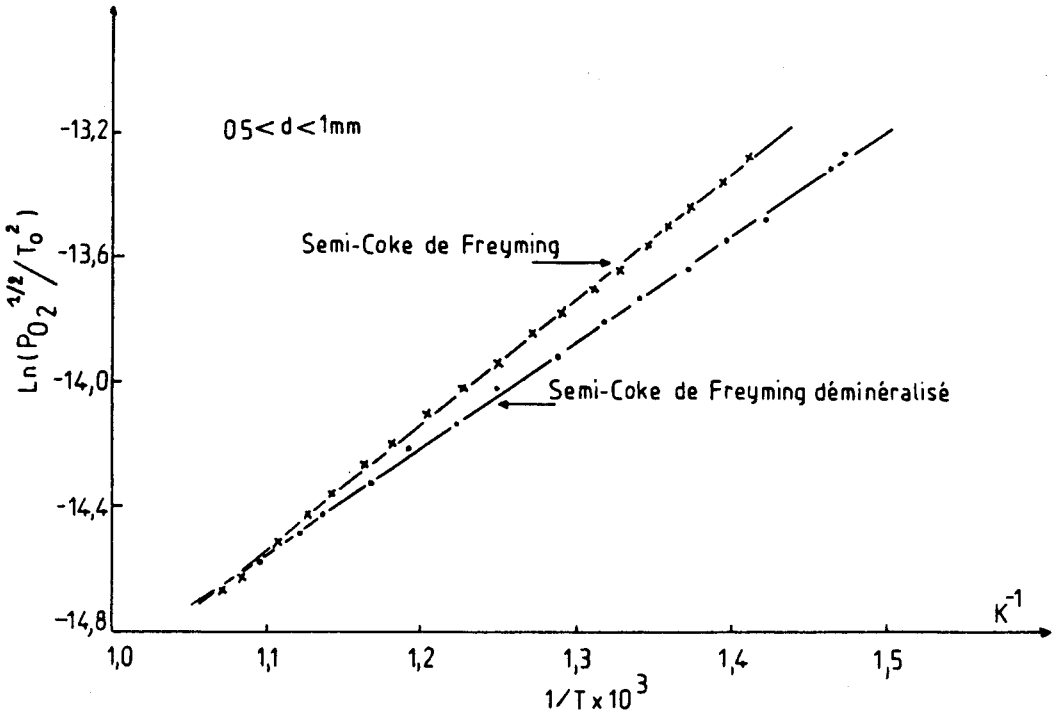
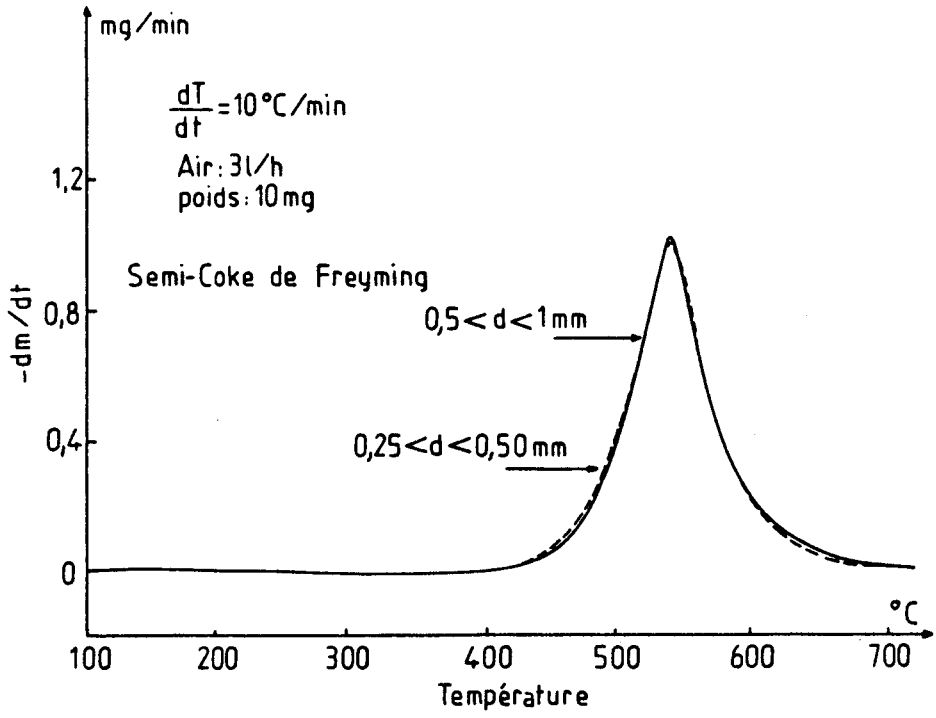


Figure 12



BU LILLE

Figure 13

explique la faible valeur de l'énergie d'activation obtenue avec l'échantillon SFD.

L'équation (1.8) a été également appliquée aux charbons, mais les courbes obtenues étaient des droites discontinues, ce qui rendait impossible la détermination de l'énergie d'activation. En fait la théorie thermique de Semenov-Kamenetskii sur laquelle est basé le modèle n'est applicable que sur les solides non pyrolysables.

3 - ANALYSE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION

La méthode de A.W. Coats et J.P. Redfern (45) a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation des substrats SF et SFD en programmation de température. Mais avant d'appliquer cette méthode à nos résultats expérimentaux, nous avons cherché dans quel régime cinétique la réaction se déroulait. En d'autres termes nous avons testé la validité de l'équation (2.4) dans les conditions expérimentales utilisées, à savoir, échantillon de 10 mg, vitesse de chauffage de 10°C/min et débit du gaz de balayage (air) 3 l/h. Pour cela nous avons réalisé deux expériences avec le matériau SF pour deux domaines de taille des particules différents. Les courbes TGD obtenues sont montrées sur la figure 13. Comme nous le constatons les deux thermogrammes sont presque superposables, ce qui indique l'absence des phénomènes de diffusion et de transfert de masse à travers la couche limite. Toutefois, s'ils existent, ils sont négligeables. On peut donc considérer que la réaction se déroule dans un régime chimique et l'équation (2.4) peut être utilisée comme modèle cinétique décrivant la réaction d'oxydation de nos matériaux. Comme nous l'avons montré au paragraphe II.2, cette équation peut être écrite comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\, e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n$$

où n, E et A sont respectivement ordre de réaction, énergie d'activation et facteur préexponentiel.

Rappelons que la méthode de Coats et Redfern permettant le calcul de ces paramètres consiste d'une part à tracer la courbe log $(g(\alpha)/T^2)$ en

fonction de 1/T, qui doit être une droite donc la pente permet de calculer E et l'ordonnée à l'origine, de déterminer A, et d'autre part à chercher par tâtonnement la valeur de n qui permet d'obtenir la droite ci-dessus.

En apliquant cette méthode aux courbes TG obtenues avec les échantillons SF et SFD, la valeur de n permettant la linéarisation de l'équation (2.22) est voisine de l'unité. Sur la figure 14 sont représentées les courbes obtenues. Nous remarquons qu'elles sont linéaires et indiquent que sur toute la plage de température où la majeure partie du matériau est oxydée, il n'y a pas de variation dans le mécanisme de la réaction. Les énergies d'activation et facteurs préexponentiels déterminés à partir de ces droites sont respectivement de 198,41 kJ/mole et $8{,}3.10^{11}$ min^{-1} pour SF, et de 184,98 kJ/mole et $1{,}63.10^{11}$ min^{-1} pour SFD. Ces valeurs d'énergie d'activation sont similaires à d'autres résultats publiés dans la littérature (2.5). Les équations cinétiques obtenues sont donc :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 8{,}3.10^{11}\ e^{-198/RT}\ (1 - \alpha) \quad (min^{-1})$$

pour le semi-coke de Freyming et

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1{,}6.10^{11}\ e^{-185/RT}\ (1 - \alpha) \quad (min^{-1})$$

pour le semi-coke de Freyming déminéralisé.

Nous constatons que le départ des matières minérales a effectivement augmenté la réactivité des matériaux. Ces résultats renforcent donc bien les conclusions tirées des mesures de réactivité. Les causes de l'augmentation de celle-ci par le traitement acide ont été longuement discutée au chapitre précédent. La plus concevable est celle que nous avons souvent mentionnée, la porosité et l'aire spécifique supplémentaires créées par le départ des impuretés inorganiques.

Enfin, soulignons que ces résultats représentent la cinétique effective globale et qu'il serait très intéressant de vérifier la reproductiblité des paramètres cinétiques déterminés, en opérant dans des conditions isothermes.

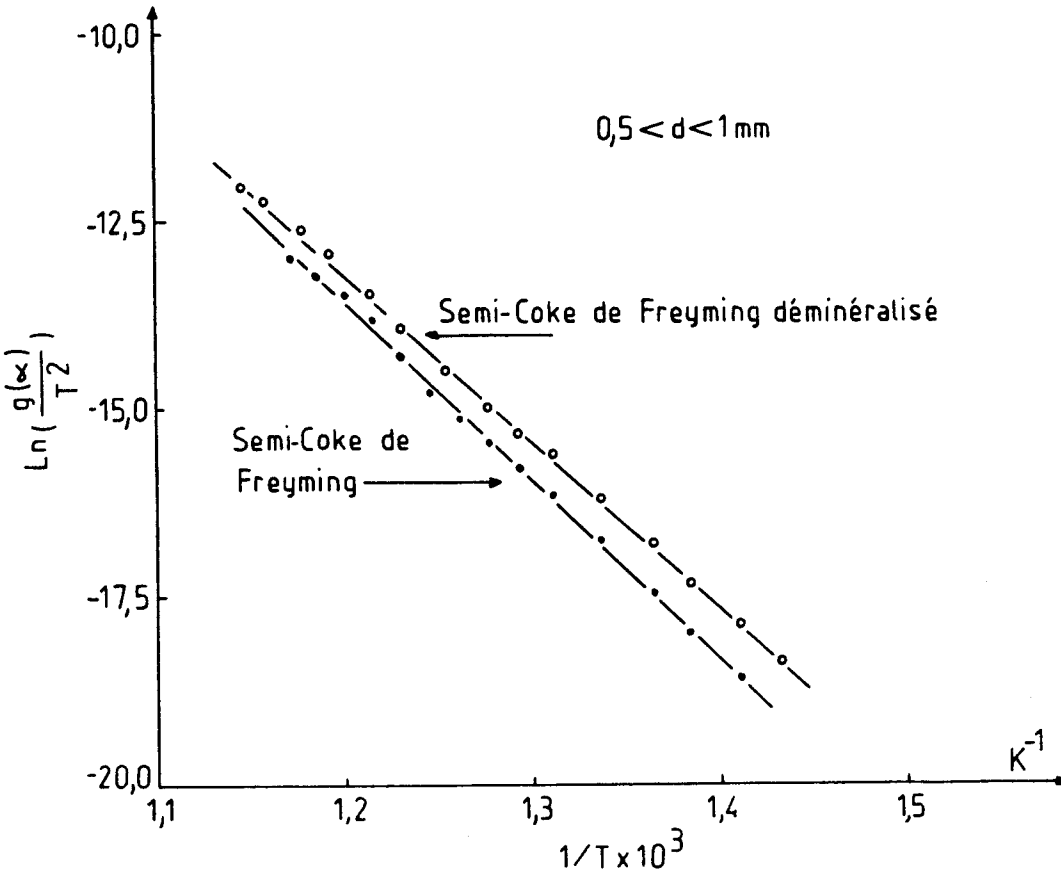


Figure 14

BU LILLE

IV - Conclusion

Au cours de l'étude qui précède nous avons déterminé les paramètres cinétiques des trois importantes étapes de la combustion d'un solide non pyrolysable : la chimisorption d'oxygène, l'ignition et l'oxydation hétérogène. La méthode d'autoinflammation et la thermogravimétrie ont été utilisées comme techniques.

Les données cinétiques de formation des complexes de surface des semi-cokes ont été obtenues entre 125 et 275°C à la pression atmosphérique. Nous avons montré que malgré l'hétérogénéité de nos échantillons, l'équation d'Elovich peut interpréter, dans une certaine mesure, les résultats cinétiques obtenus. L'étude menée sur le substrat SF a montré que cette réaction est de premier ordre par rapport à la pression partielle d'oxygène et que l'énergie d'activation augmente linéairement avec le degré de recouvrement de la surface. Elle varie entre 41,8 et 67 kJ/mole pour des quantités d'oxygène adsorbées comprises entre 0 et 0,6 mmole/g. Dans le cas du substrat SFD, l'énergie d'activation croît aussi linéairement avec le taux de recouvrement mais d'une façon plus accentuée. Elle varie entre 23,1 et 73,8 kJ/mole pour les mêmes quantités d'oxygène adsorbées. Ainsi la déminéralisation partielle a accéléré le processus d'adsorption initiale et elle a ralenti la vitesse de chimisorption aux étapes ultérieures.

Les isochrones ont montré que la répartition des sites en fonction de l'énergie d'activation est uniforme dans le cas du matériau SF, tandis que dans le cas du substrat SFD elle est exponentielle.

La cinétique au point critique d'incandescence a été rendue aisée grâce au modèle développé à partir de la théorie thermique de Semenov-Kamenetskii. Les énergies d'activation déterminées sont respectivement de 32,9 et 28,2 kJ/mole pour les matériaux SF et SFD. L'obtention de ces faibles valeurs indique que la réaction se déroule dans un régime cinético-diffusionnel.

Les paramètres cinétiques globaux de la réaction de décomposition des complexes de surface ont été calculés en appliquant la méthode de Coats

et Redfern aux courbes TG. Les résultats indiquent que cette réaction est également du premier ordre. Les constantes de vitesse déterminées sont :

$$k = 8{,}3.10^{11} \exp(-198/RT) \ (min^{-1})$$

pour le semi-coke de Freyming et

$$k = 1{,}63.10^{11} \exp(-185/RT) \ (min^{-1})$$

pour le semi-coke de Freyming déminéralisé.

L'écart existant entre les deux constantes de vitesse met bien en évidence l'augmentation de la réactivité causé par le départ des matières minérales.

Si l'activité catalytique des impuretés inorganiques dans la combustion ou la gazéification des charbons et de leurs cokes a été depuis longtemps prise en compte, cette étude montre, entre autre, que l'utilisation des matériaux déminéralisés comme modèles de réactions non catalytiques doit bien tenir compte des modifications apportées au niveau textural par le départ des matières minérales.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P.L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr. and L. G. Austin
Advances in Catalysis, 11, p.133 Academic press New York (1959)

(2) M.F.R. Mulcahy and I.W. Smith
Rev. Pure and App. Chem. (1969), 19, p.81

(3) N.M. Laurendeau
Prog. Energy Combust. Sci. (1978), 4, p.221

(4) I.W. Smith
Ninteenth Symposium (international) on Combustion. The Combustion Institute (1982), p.1045

(5) G.G. de Soete
(I) Rev. IFP (1982), 37, (3), p.403
(II) Rev. IFP (1982), 37, (4), p.503

(6) R.H. Essenhigh, R. Froberg et J.B. Howard
Ind. and Eng. Chem. (1965), 37, (9), p.33

(7) E.W. Thiele
Ind. Eng. Chem. (1939), 31, p.916

(8) A. Wheeler
Advances in Catalysis, 3, p.249. Academic press New York (1951)

(9) G.A. Simons and M.L. Finson
Comb. Sci. Tech. (1979), 19, p.217

(10) G.A. Simons
Comb. Sci. Tech. (1979), 19, p.227

(11) G.R. Gavalas
(I) Aïche Journal (1980), 26, p.577
(II) Comb. Sci. Tech. (1981), 24, p.197

(12) S.K. Bhatia and D.D. Perlmutter
(I) Aïche Journal (1980), 26, p.379
(II) Aïche Journal (1981), 27, p.247

(13) R.W. Mickelson and F.A. Walas
Thermochim. Acta (1985), 87, p.249

(14) F.J. Vastola, P.J. Hart and P.L. Walker, Jr.
Carbon. (1964), 2, p.65

(15) H. Sato and H. Akamatu
Fuel (i1954), 33, p.195

(16) N.R. Lain, F.J. Vastola and P.L. Walker, Jr.
Proceedings of fifth carbon conference
vol.2, p.211. Pergamon Press. New York (1963)

(17) H. Marsh and A.D. Foord
Carbon (1973), 11, p.421

(18) O.P. Mahajan, R. Yarzab and P.L. Walker, Jr.
Fuel (1978), 57, p.421

(19) L.R. Radovic, P.L. Walker, Jr and R.G. Jenkins
Fuel (1983), 62, p.643

(20) J.L. Su and D.D. Perlmutter
Aiche Journal (1985), 31, p.1725

(21) P. Causton and B. Mc Enaney
Fuel (1985), 64, p.1447

(22) R.L. Taylor and P.L. Walker, Jr.
15th Biennial conf. on carbon Abstracts (1981), p.437

(23) D.L. Carpenter and D.G. Giddings
Fuel (1964), 43, p.247

(24) D.L. Carpenter and G.D. Sergeant
Fuel (1966), 45, p.311

(25) B.C. Young and P. Nordon
Fuel (1978), 57, p.574

(26) G.K. Karsner and D.D. Perlmutter
(I) Fuel (1982), 61, p.29
(II) Fuel (1982), 61, p.35

(27) D.J. Allardice
Carbon (1966), 4, p.255

(28) G.S. Guillaume
Thèse de 3ème cycle, Nancy 1959

(29) R.C. Bansal, F.J. Vastola and P.L. Walker, Jr.
J. of Colloïd interface science (1970), 32, p.137

(30) R.C. Bansal, F.J. Vastola and P.L. Walker, Jr.
Carbon (1972), 10, p.443

(31) B.J. Waters, R.G. Squires and N.M. Laurendeau
Carbon (1986), 24, p.217

(32) C.V. Calahorro, A.B. Garcia, N.M. Gallego and M.C.F. Gonzalez
Thermochim. Acta (1985), 96, p.69

(33) M. Rostam-Abadi
Ph. D. Thesis, Wayne state university (1982)

(34) A. Cheng and P. Harriott
Carbon (1986), 24, p.413

(35) H.A. Taylor and N. Thon
J. Amer. Chem. Soc. (1952), 74, p.4169

(36) D.O. Hayward and B.M. Trapnell
"Chemisorption"
Butterworths. Second edition. London (1964), p.93

(37) N. Semenov
"Chemical kinetics and chain reactions"
Oxford at the clarendon Press (1935)

(38) D.A. Frank-Kamenetskii
"Diffusion and heat exchange in chemical kinetics"
Princeton University Press - New York (1955)

(39) P. Vallet
"Thermogravimétrie"
Monographies de chimie minéirale, Gauthier-Villars (1972), p.183

(40) E.S. Freeman and B. Carroll
J. Phys. Chem. (1958), 62, p.394

(41) P.K. David, E. Zelenyanszki
J. Thermal Anal. (1973), 5, p.337

(42) V.S. Papkov et G.L. Solonimskii
Polym. Sci. USSR (1966), 8, p.84

(43) C.D. Doyle
J. Appl. Polym. Sci. (1961), 5, p.285

(44) J. Zsako
J. Appl. Chem. (1968), 72, p.2406

(45) A.W. Coats, J.P. Redfeern
Nature (1964), 201, p.68

(46) C. Aharoni and F.C. Tompkins
Adv. Catalysis (1970), 21, p.1

(47) C. Aharoni and M. Ungarish
J. Chem. Soc. Faraday trans 1 (1976), 72, p.400

(48) I.C. Mc Lintock
Nature (1967), 216, p.1204

(49) M. Ungarish and C. Aharoni
J. Chem. Soc., Faraday trans 1 (1981), 77, p.975

(50) L. Petarca, L. Tognotti, S. Zanelli and C. Bertozzi
XXIst Symposium (international) on combustion (1986) Preprints p.3
(the combustion institute)

(51) S.S. Roginsky
"Adsorption und katalyse an inhomogenen oberflächen" Academie - Verlag.
Berlin (1958) pp 113-124

(52) P.L. Walker, Jr. and L.R. Radovic
Chem. Phys. Processes Combust. (1984), D/1-D/10

CHAPITRE IV

ETUDE PAR INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

I) Introduction

II) Etude par IR-TF

1 - SPECTRES DES DIFFERENTS ECHANTILLONS

2 - OXYDATION DU SEMI-COKE DE FREYMING

III) Décomposition des oxydes de surface

IV) Conclusion

Bibliographie

CHAPITRE IV

ETUDE PAR INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

I) Introduction

La spectroscopie infrarouge dispersive a été depuis longtemps considérée comme technique importante dans la caractérisation structurale des charbons (1), puisque la plupart de leurs constituants, organiques ou minéraux, absorbent dans l'infrarouge.

L'arrivée récente de l'infrarouge à transformée de Fourier IR-TF avec ses avantages (cf chap. I, I.5), et l'assistance par micro-ordinateur a ajouté de nouvelles dimensions. Elle est devenue une technique d'analyse de choix pour les charbons et leurs dérivés, composés insolubles et fortement absorbants.

En effet, plusieurs études ont été menées par cette technique sur les charbons, soit dans le cadre de caractérisations structurales, (2,8), soit au cours d'études fondamentales telles que l'oxydation et la pyrolyse de ces matériaux (9,12). P.C. Pointer et P.R. Solomon ont publié indépendamment de nombreux travaux portant sur l'utilité de l'IR-TF et les renseignements qu'on peut déduire, soit en l'utilisant toute seule, soit en la conjuguant avec d'autres méthodes d'analyses telle que la RMN du C^{13}. La majorité des études sont réalisées par transmission, l'échantilon étant

mélangé avec un halogènure alcalin (KBr, KI) et examiné sous forme d'une pastille (généralement de 13mm de diamètre). Il ne faut toutefois pas négliger les problèmes posés par cette technique surtout au point de vue échantillonnage (broyage et conservation des échantillons, homogénéité et désséchage des pastilles). Les conditions de préparation des pastilles varient en fait suivant l'étude envisagée.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie IR-TF par transmission. Les méthodes de préparation des pastilles et de traitement des spectres ont été exposées au chapitre I. Cette technique a été utilisée d'une part pour caractériser nos substrats, d'autre part pour quantifier l'accumulation de certains groupements fonctionnels à la surface du semi-coke de Freyming (SF) au cours de son oxydation aux basses températures.

Nous avons vu aux chapitres précédents que la première étape dans l'oxydation du semi-coke est la chimisorption d'oxygène sur ses sites actifs. Il est donc très intéressant de voir sous quelle forme est chimisorbé cet oxygène et d'avoir au moins une idée sur le mécanisme de cette réaction. C'est ce que nous allons essayer d'entreprendre essentiellement dans la première partie de ce chapitre.

La deuxième partie sera consacrée à un problème qui n'est pas tout à fait indépendant de celui que nous venons d'exposer, c'est le dosage des oxydes de carbone dégagés au cours de l'oxydation du même substrat au voisinage de la limite critique d'incandescence. Ces oxydes de carbone proviennent en fait de la décomposition des complexes oxy-carbonés formés au cours des stades antérieurs de l'oxydation. Du fait de l'intérêt pratique et théorique que présente l'incandescence chimique, nous avons cherché dans un premier temps à étudier la cinétique de formation de ces oxydes. Ceci s'est avéré malheureusement difficle à cause de la rapidité de la réaction et du manque de moyens techniques appropriés pour entreprendre une telle étude. Nous avons donc été amenés à étudier leur formation juste avant la

limite critique d'incandescence, ce qui nous permet d'avoir au moins un aperçu sur le déroulement de cette réaction. Les dispositifs expérimentaux ainsi que le mode opératoire utilisés au cours de cette étude ont été décrits au premier chapitre.

II) Etude par IR-TF

1 - SPECTRES DE DIFFERENTS ECHANTILLONS

L'attribution des différentes bandes d'absorption composant le spectre d'un charbon semble bien établie (2-3,13). Les spectres ne varient pas d'une façon significative d'un charbon à un autre, où à leur semi-coke, les bandes d'absorption sont identiques, mais elles varient dans leur intensité relative. Ainsi les absorptions comprises entre 3090 et 2990 cm^{-1} et entre 920 et 720 cm^{-1} rendent compte principalement des hydrogènes aromatiques (vibrations de valence CH et de déformation hors du plan γCH, respectivement). Les absorptions comprises entre 2990 et 2760 (vibrations de valence des groupements CH, CH_2 et CH_3) et entre 1523 et 1338 cm^{-1} (vibrations de déformations) sont caractéristiques des groupements alkyles. Il apparaît vers 1700 cm^{-1} une absorption sous forme d'épaulement due aux groupements carbonyles (c=o). L'attribution de la forte bande infrarouge vers 1600 cm^{-1} a fait l'objet de plusieurs contreverses (2-13). Elle peut être due soit aux vibrations de valence des cycles aromatiques ou aux groupements carbonyles hautement conjugués et liés par des liaisons hydrogènes. Les absorptions comprises entre 950 et 1350 cm^{-1} ont un caractère très complexe (ν_{C-C}, ν_{C-O}, δ_{O-H},... etc) mais semble refléter principalement la teneur du charbon en fonctions oxygénées (alcool, éther, phenol). Enfin la très large bande comprise entre 3100 et 3600 cm^{-1} est caractéristique des groupements hydroxyles et aussi de l'eau présente à cause du caractère très hygroscopique du bromure de potasssium. Solomon et coll (3) prennent toute la bande comprise entre 2000 et 3600 cm^{-1} et l'attribuent aux vibrations O-H. L'élargissement de cette bande est expliqué par l'existence des liaisons hydrogènes. Les importantes bandes d'absorption

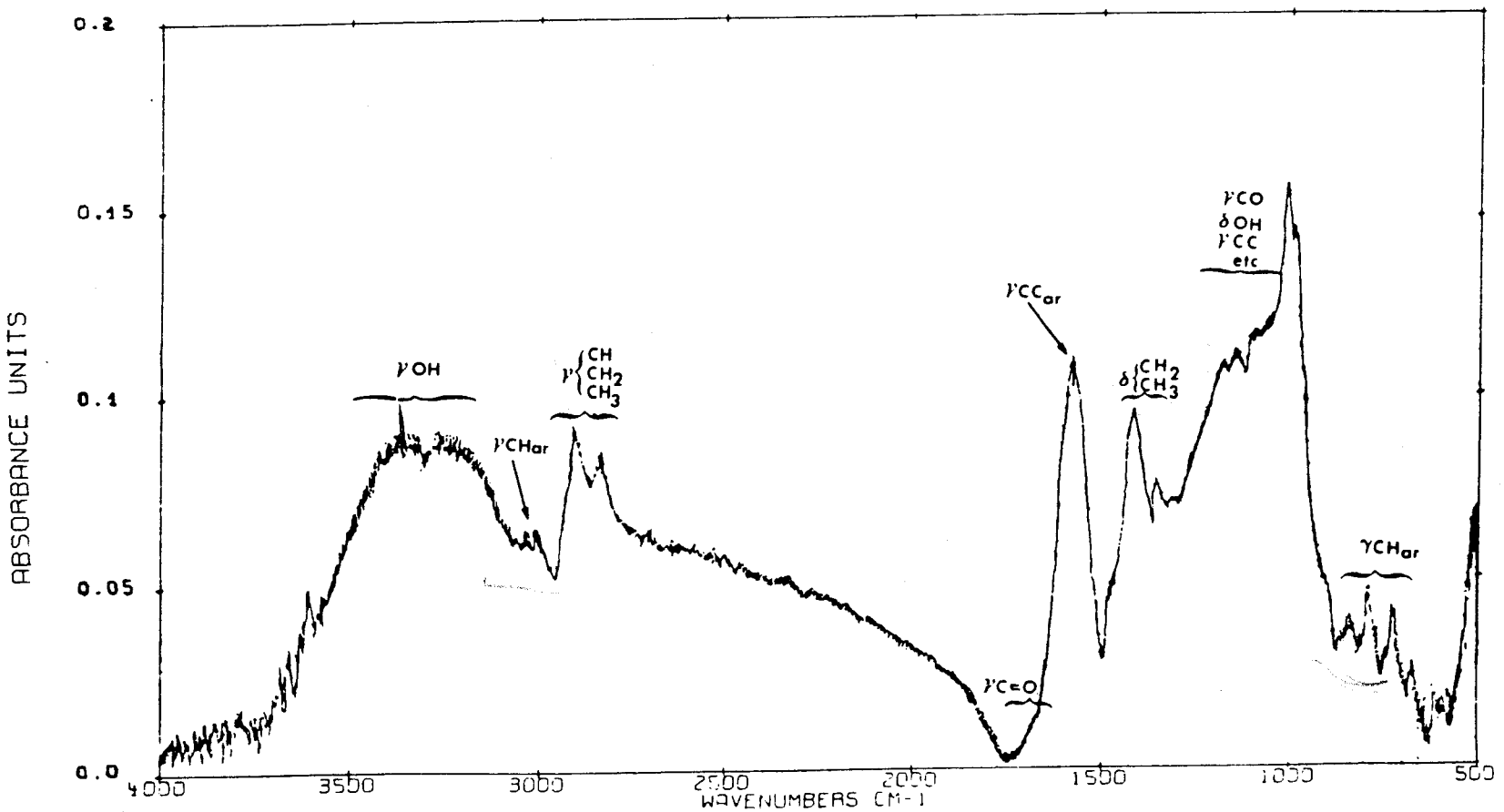


Figure 1 : Spectre du charbon de Freyming et attribution des principales absorptions. ν : vibration de valence ; δ : déformation dans le plan ; γ : déformation hors du plan

BCU LILLE

ainsi que leurs attributions sont notées sur le spectre de l'échantillon CF représentés sur la figure 1.

Sur la figure 2 est représenté le spectre du semi-coke (SF). Nous constatons que les principales bandes d'absorption composant le spectre sont identiques à celle du substrat (CF). Cependant on note une diminution très marquée de l'intensité relative des bandes d'absorption comprises entre 2990 et 2760 cm^{-1}, et une faible diminution de celles situées entre 1300 et 1500 cm^{-1} (attribuées aux groupements aliphatiques). Par contre l'intensité des bandes d'absorption des hydrogènes aromatiques augmente d'une façon très significative (900 - 700 cm^{-1}). Ces observations reflètent bien l'effet de la pyrolyse, qui se manifeste par la rupture des chaînes aliphatiques et une condensation des noyaux aromatiques. En effet, l'IR-TF peut être utilisé pour évaluer les rapports CH aromatiques/CH aliphatiques des charbons, ce qui permet de mieux les caractériser et de déterminer leur degré d'aromaticité. Solomon et coll (3) ont proposé des méthodes de détermination des concentrations des hydrogènes aliphatiques et aromatiques, mais elles demandent des équipements spéciaux dont nous ne disposons pas.

Le spectre du charbon déminéralisé (CFD) est représenté sur la figure 3. Nous remarquons que celui-ci indique bien les différentes bandes d'absorption des groupements fonctionnels que porte la fraction organique. En comparant ce spectre avec celui du matériau CF, nous constatons une nette diminution des intensités relatives de la bande large comprise entre 3100 et 3600 cm^{-1} et de celle voisine de 1100 cm^{-1}. Cela indique bien que les constituants minéraux absorbent dans ces nombres d'ondes. Le spectre des cendres à basse température (LTA), obtenu à partir de l'échantillon SF, indique cet état de fait (fig.4). Des spectres similaires à ce dernier ont été obtenus par Kister et coll (6) avec différentes cendres LTA ; la comparaison de ce spectre avec ceux du charbon précédent et du semi-coke montre la prédominance d'absorption due à la partie organique. Chaque bande d'absorption du spectre de la figure 4 peut être attribuée au moins à deux

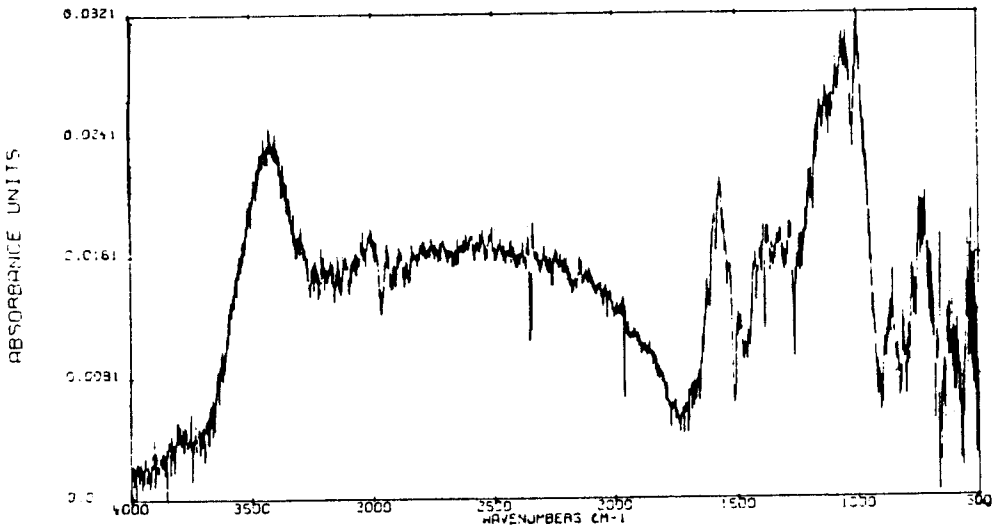


Figure 2 : Spectre de l'echantillon SF

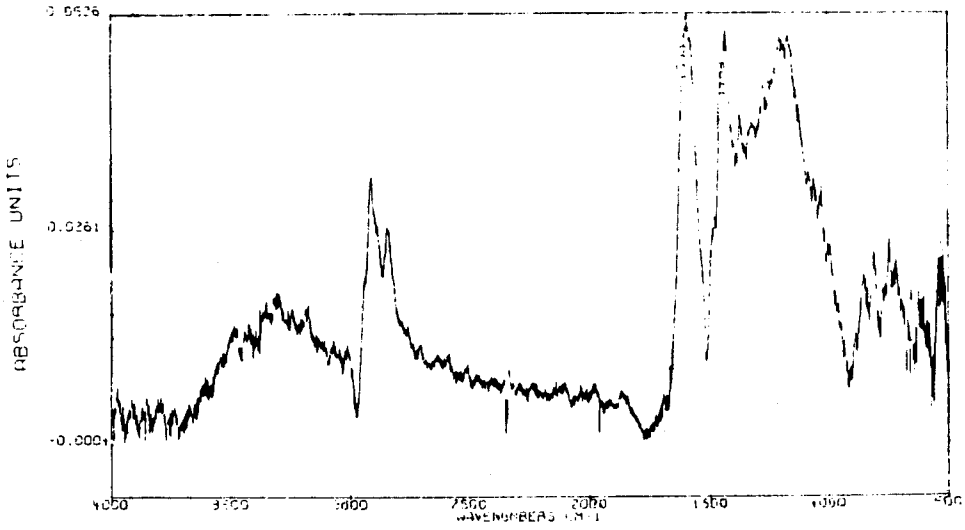


Figure 3 : Spectre de l'échantillon CFD

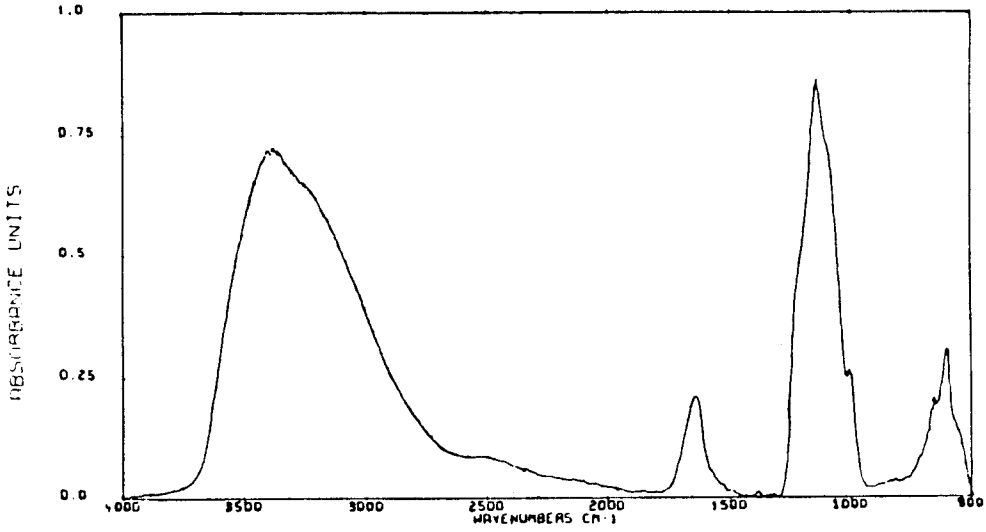


Figure 4 : Spectre des cendres LTA obtenues à partir de l'échantillon SF

minéraux, c'est-à-dire qu'une bande attribuée à un minéral peut recouvrir également l'absorption d'un autre composé. Parmi les minéraux les plus couramment rencontrés dans le charbon, on trouve la Kaolinite (3096, 1035 et 542 cm^{-1}) le gypse (3550, 3404 , 1685, 669 et 601 cm^{-1}), l'illite (1030, 1009, 534 cm^{-1}) et le quartz (1084, 780 et 694 cm^{-1}). Kister et coll cités précédemment ont mis au point une technique permettant l'analyse quantitative par IR-TF de la partie minérale des charbons. Elle consiste à analyser les spectres des cendres LTA par soustractions successives de spectres de minéraux de référence préalablement identifiés par diffraction X. Pour entreprendre une telle étude il faut donc disposer d'une spectrothèque des minéraux susceptibles d'entrer dans la composition des charbons. En ce qui concerne les analyses quantitatives, d'autres techniques ont été également proposées, concernant la détermination de la teneur du charbon en groupements hydroxyles et carboxyles ainsi qu'en d'autres fonctions oxygénées (2-3).

Aprés cette présentation et description de certains spectres de nos échantillons, nous allons passer maintenant à l'analyse de l'oxydation du semi-coke de Freyming à basse température.

2 - OXYDATION DU SEMI-COKE DE FREYMING

Le but principal de l'utilisation de l'infrarouge à transformée de fourier dans cette étude était de voir sous quelle forme se chimisorbe l'oxygène à la surface de notre matériau. Pour cela des échantillons ont été piégés à différents instants le long d'une isotherme et analysés par IR-TF. Les techniques de piégeage ainsi que la préparation des pastilles ont été présentées au premier chapitre.

Sur les figures 5 et 6 sont superposés les spectres obtenus respectivement avec des échantillons oxydés à 200 et 250°C pendant différentes durées, avec celui de l'échantillon non oxydé. Les deux figures montrent une augmentation nette de l'intensité relative de la bande située entre 1650 et 1800 cm^{-1} attribuée aux groupements C=0 carboxyliques ou

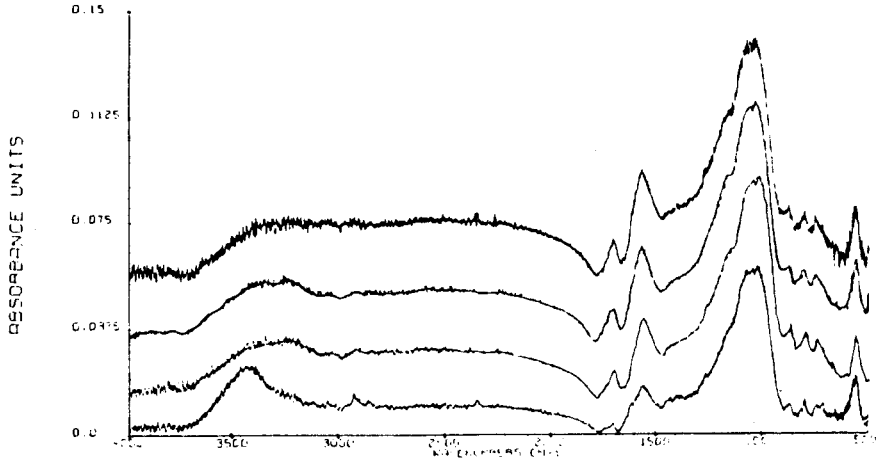


Figure 5 : Spectres de semi-coke de Freyming oxydé à 200°C

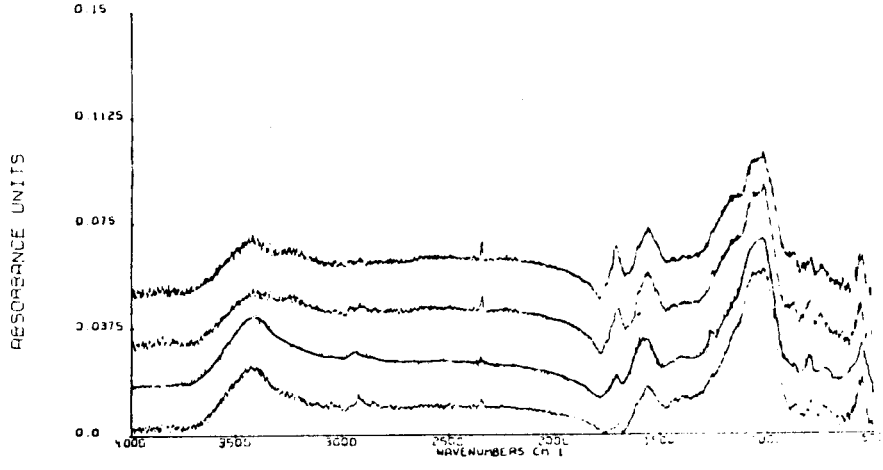


Figure 6 : Spectres de semi-coke de Freyming oxydé à 250°C

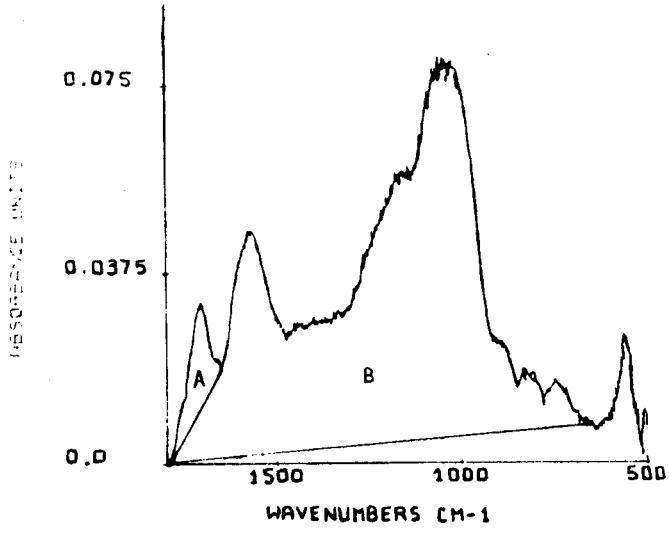


Figure 7

carbonyles et que celle-ci présente un épaulement à 1770 cm^{-1} avec les échantillons les plus oxydés. Ce dernier est caractéristique des groupements carboxylates (esters). On note aussi une augmentation de la bande centrée à 1600 cm^{-1} ainsi que des bandes comprises entre 690 et 900 cm^{-1}. Quant aux absorptions situées entre 920 et 1450 cm^{-1}, elles varient très peu. En ce qui concerne la large bande comprise entre 1900 et 3600 cm^{-1}, nous ne pouvons pas tirer de conclusions sur ses variations car, comme nous l'avons souligné auparavant, dans cette région, se superposent les bandes d'absorption dues à l'eau incluse dans l'échantillon et présente dans le KBr. Cependant, on note quand même la diminution de l'intensité relative des absorptions comprises entre 2760 et 2990 cm^{-1} (CH aliphatiques).

A partir de ces observations, on peut donc conclure que l'oxydation du substrat SF à basse température a entraîné une formation importante des groupements C=0 à sa surface. Afin de quantifier l'évolution de leur absorption, nous avons utilisé une technique d'intégration d'aires des bandes comparable à, celle de Kister et coll (6). Elle consiste à rapporter l'aire intégrée à l'aire totale du spectre. L'avantage de cette méthode c'est qu'elle permet d'éliminer les erreurs dues aux imprécisions de pesées et à une mauvaise homogénéisation des pastilles. Les conditions d'intégration sont montrées sur la figure 7. L'aire A est celle de la bande C=0 comprise entre 1650 et 1800 cm^{-1}, et l'aire B est celle des absorptions situées entre 700 et 1800 cm^{-1}. Les courbes d'accumulation des groupements carbonyles ou acides obtenues à 200 et 250°C sont représentées sur la figure 8. Nous constatons que la formation des composés carboxyliques se fait avec une vitesse importante aux premières heures et elle est d'autant plus importante que la température est élevée, ensuite la vitesse diminue au fur et à mesure avec le temps.

Nous avons essayé de tracer des courbes similaires avec les groupements alkyles et les hydrogènes aromatiques, mais cela n'était pas possible à cause de leur faible intensité.

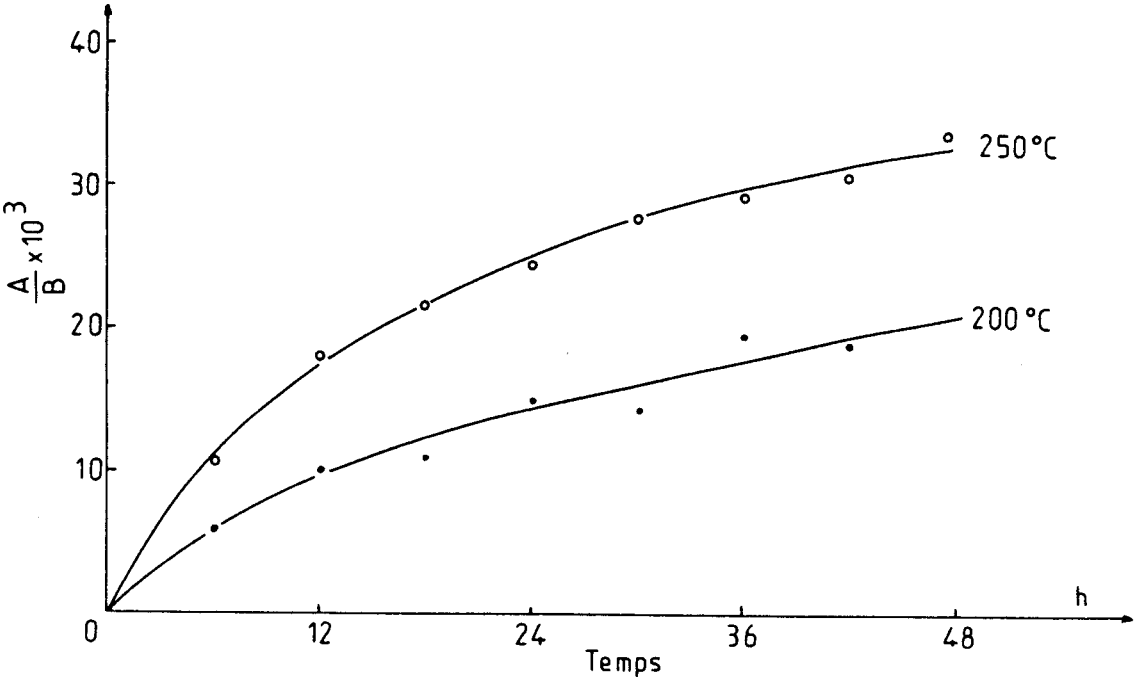


Figure 8 : Courbes d'accumulation des groupements C=O à la surface de l'échantillon SF

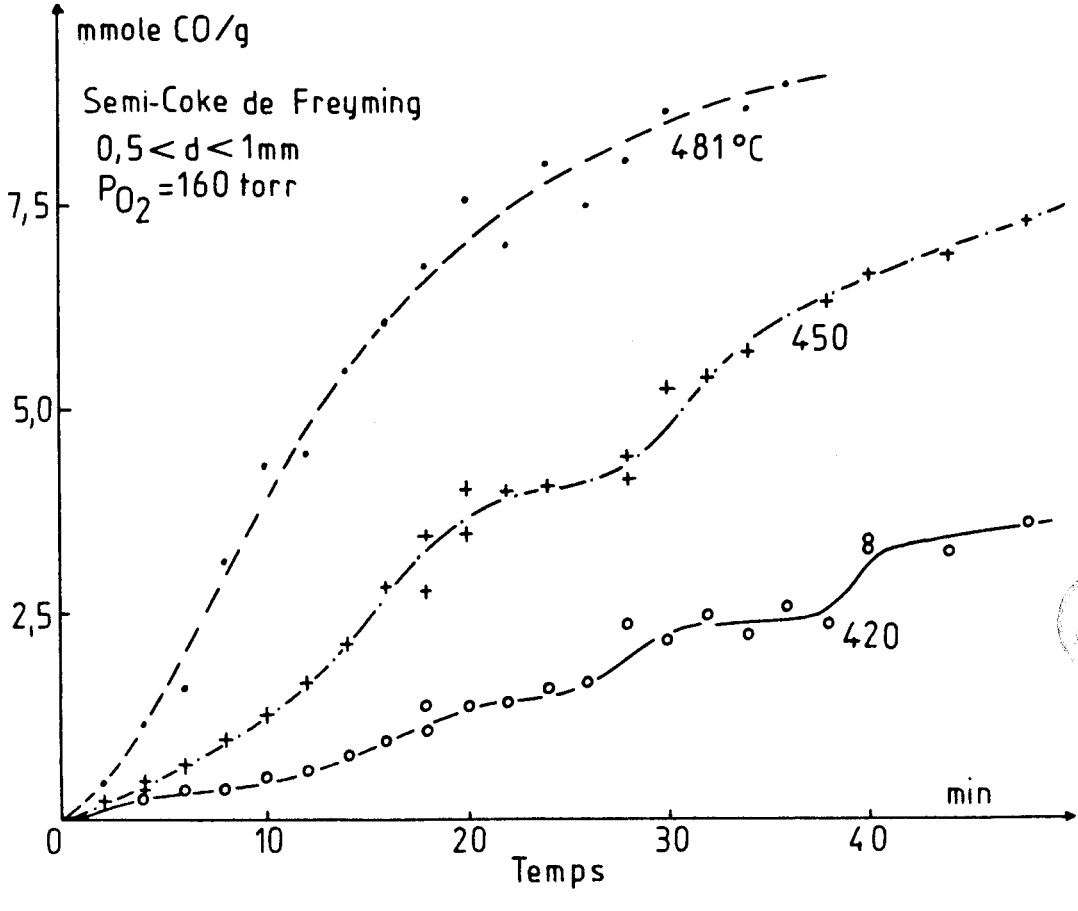


Figure 9 : Courbes d'accumulation d'oxyde de carbone

Les mécanismes réactionnels expliquant la formation de ces groupements carbonyles ou acides reposent sur les notions classiques de chimie organique. Par exemple, les groupements acides ou carbonyles peuvent être formés à partir de l'oxydation des fonctions alcools existantes à la surface du matériau selon les réactions :

$$R\ CH_2OH \xrightarrow{O_2} R - C\begin{matrix}=O\\ H\end{matrix} \xrightarrow{O_2} R - C\begin{matrix}=O\\ OH\end{matrix}$$

et

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CHOH \xrightarrow{O_2} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C = O$$

Quant aux fonctions esters dont la bande n'apparaît qu'avec des échantillons hautement oxydés (1770 cm^{-1}) ils peuvent provenir d'une condensation d'un acide sur un alcool (esterification), Painter et coll (9) montrent que cette bande n'apparaît que si l'oxygène est lié à un noyau aromatique et postulent la réaction suivante :

$$HO - Ar - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH + HO - Ar - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH \rightarrow HO - Ar - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O - Ar - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH + H_2O$$

Comme nous le constatons les mécanismes proposés ne sont que des hypothèses, et si effectivement la réaction procède de cette manière, elle ne le fait qu'à des étapes beaucoup plus avancées. En effet ces mécanismes sont basés sur l'existence préalable des autres fonctions oxygénées à la surface du substrat, ce qui ne résoud en rien le problème posé. Tout mécanisme réactionnel cohérent doit donc tenir compte de la formation de ces fonctions. En d'autres termes il faut élucider le mécanisme de la chimisorption et surtout de son étape initiale.

Une approche qui nous paraît acceptable c'est de supposer, dans une certaine mesure, que l'étape initiale de la réaction consiste en la formation des peroxydes. Ces derniers en se redécomposant à des températures relativement basses (14), donnent des radicaux libres. Ainsi un processus radicalaire se déclenche à la surface du matériau de telle façon

que les radicaux formés arrachent les atomes d'hydrogène aux liaisons C-H, ce qui conduit à la formation des groupements hydroxyles. Une telle hyptohèse est en bon accord avec l'adsorption dissociative d'oxygène à la surface du matériau. De plus les mécanismes proposés précédemment pour la formation des groupements C=O peuvent éventuellement avoir lieu dans les étapes ultérieures de la réaction.

A partir de cette brève discussion, il paraît très intéressant d'entreprendre une étude plus détaillée du processus d'oxydation, en déterminant les concentrations des différentes espèces citées et notamment celle des hydroxyles et des CH aliphatiques et aromatiques.

La spectroscopie IR-TF semble prometteuse pour ce genre d'étude, et l'utilisation d'autres techniques en parallèle telles que la RPE et l'ESCA devrait être d'un grand secours pour mener à bien cette étude.

III - Décomposition des oxydes de surface

Dans cette série d'expériences, nous nous sommes intéréssés à l'oxydation de l'échantillon SF (0,5 < d < 1mm) à des températures voisines de la limite critique d'incandescence. Ceci nous permettra d'avoir une idée sur le mécanisme de l'incandescence chimique, dans la mesure, où les résultats obtenus peuvent être extrapolés à cette dernière. La réaction a été suivie par le dosage des oxydes de carbone formés à différents instants ainsi que par les quantités d'oxygène consommées. L'apppareillage et le mode opératoire utilisé sont décrits au premier chapitre (cf I.1.3). Il nous permet non seulement de mettre en évidence les différents processus de combustion (fig. I.7), mais également d'analyser les gaz issus du milieu réactionnel. Les méthodes de piégeage et de dosage de ces derniers sont également décrites au chapitre I. Les conditions expérimentales dans

lesquelles nous avons opéré sont : échantillon de 10 mg et une pression d'oxygène de 160 torr.

Sur les figures 9 et 10 sont représentées respectivement les courbes d'accumulation de CO et CO_2 à diverses températures, et sur la figure 11 sont représentées les courbes de consommation d'oxygène. Pour une température plus proche de la limite d'incandescence (481°C), les différentes courbes sont monotones mais lorsque la température diminue, nous constatons que la formation des oxydes de carbone, ainsi que la consommation d'oxygène se font par étapes successives, dont le nombre est d'autant plus grand que la température est basse. Cette anomalie dans la désorption des oxydes de carbone a été également observée par V.R. Dietz (15). Les résultats reportés par cet auteur montrent qu'en régime dynamique et pour des températures inférieures à la température d'ignition, l'émission de CO et CO_2 se fait en six étapes en fonction de la température. L'apparition de ces vagues peut être liée à l'existence d'une sorte de compétition entre les deux processus antagonistes la formation et la décomposition des oxydes de surface ou encore à l'existence d'une concentration critique superficielle. Ceci fera l'objet d'une étude plus approfondie et notamment sur des matériaux de différentes origines. Ce que nous pouvons noter c'est que la quantité de CO_2 formée est supérieure à celle de CO.

Dans notre cas les conditions expérimentales sont cependant différentes puisque nous travaillons à température de four constante. Nous ne pouvons malheureusement expliquer actuellement ce phénomène ne possédant pas assez de données concernant cette réaction que nous n'avons fait qu'aborder en fin de travail. Il ne fait pas de doute que l'étude ultérieure de ce phénomène, effectuée sur des matériaux de diverses origines, donne des résultats intéressants.

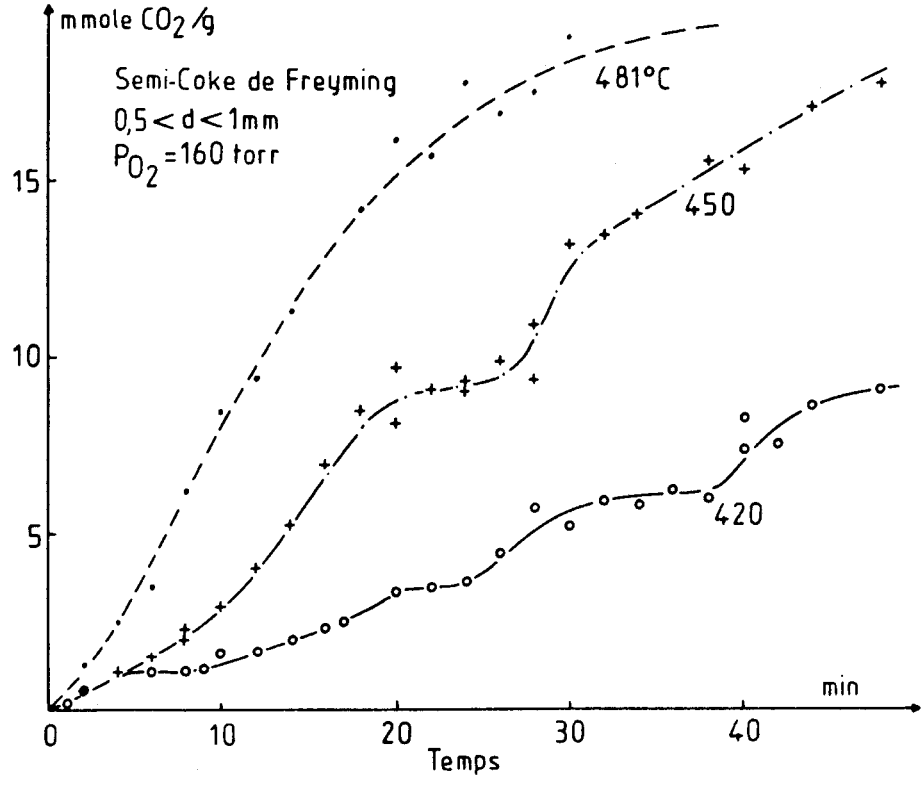


Figure 10 : Courbes d'accumulation de dioxyde de carbone

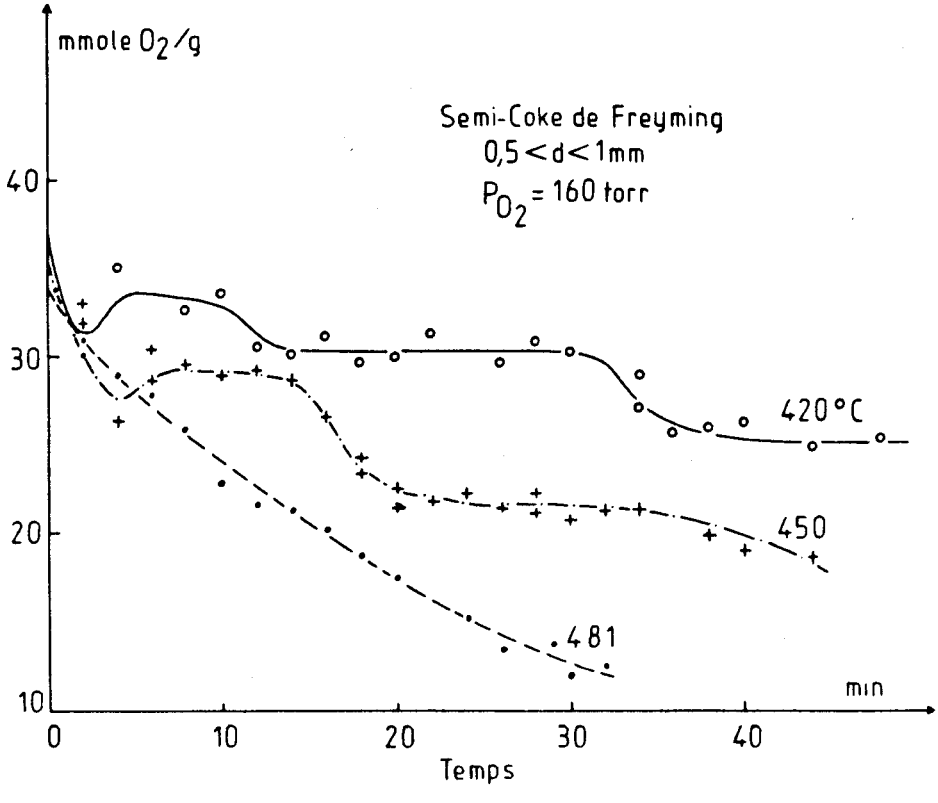


Figure 11 : Courbes de consommation d'oxygène

IV – Conclusion

Au cours de la brève étude qui précède, nous avons souligné l'utilité de la spectroscopie IR-TF dans l'analyse de l'oxydation des semi-cokes et surtout de la structure des oxydes de surface formés au cours de la première étape de la réaction. Des essais préliminaires effectués nous ont montré qu'il y a une forte accumulation des groupements C = O à la surface de l'échantillon SF durant la chimisorption d'oxygène. Une étude plus détaillée est envisagée : échantillons déminéralisés, analyse des spectres entiers et notamment des groupements O-H par acétylation des matériaux oxydés, utilisation du micro-ordinateur pour l'intégration des différentes bandes d'absorption surtout celle de très faible intensité.

La deuxième partie de cette étude nous a montré que l'émission des oxydes de carbone au voisinage de la limite critique d'incandescence se fait par vagues successives. Une analyse beaucoup plus détaillée de ce phénomène fera l'objet de travaux ultérieurs ainsi qu'éventuellement l'évolution du rapport CO/CO_2 au cours de l'incandescence chimique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D.W. Van Krevelen
"Coal" Elsevier, Amsterdam (1961)

(2) P.C. Painter, M. Starsinic, M. Coleman
"Fourier Transform infra-red spectroscopy. Application to chemical system" chap. 5, 169-241, (Ed. J.R. Ferraro, L.J. Basile) Academic Press, New York (1985)

(3) P.R. Solomon, D.G. Hamblen and R.M. Carangelo
ACS Symp. Ser. (coal and coal Prod., Anal. charact. Tech) (1982), 205, p.77

(4) J.S. Gethner
Applied Spectroscopy (1985), 39, p.765

(5) E.L. Fuller, Jr., N.R. Smyrl, R.L. Howell, and C.S. Daw
ACS Fuel Chem (1984), 29, p.1

(6) J. Kister, M. Guilliano, H. Reymond, G. Mille et H. Dou
Inter. J. Environ. Anal. Chem (1985), 22, p.297

(7) D.W. Kuehn, R.W. Snyder, A. Davis and P.C. Painter
Fuel (1982), 61, p.683

(8) P.M. Fredericks, P.R Osborn and D.A.J. Swinkels
Fuel (1984), 63, p.139

(9) P.C. Painter, R.W. Snyder, D.E. Pearson and J. Kwong
Fuel (1980), 59, p.282

(10) M. Guilliano, J. Kister, G. Mille et H. Dou
C.R. Acad. Sc. Paris (1986), t. 302, série II, n°9, p.621

(11) P.R. Solomon, R.M. Carangelo and E. Horn
Fuel (1986), 65, p.650

(12) P.C. Painter, Y. Yamada, R.G. Jenkins, M.M. Coleman and P.L. Walker Jr
Fuel (1979), 58, p.293

(13) P.C. Painter, R.W. Snyder, M. Starsinic, M.M. Coleman, D.W. Kuehn and A. Davis
Applied Spectroscopy (1981), 35, p.475

(14) W.A. Pryor
"Introduction à la chimie des radicaux libres"
Dunod, Paris (1969), p.24

(15) V.R. Deitz
15th Biennial Conf. on Carbon. Abstracts (1981), p.439

CONCLUSION GENERALE

L'ignition de la surface d'un solide combustible, que nous avons appelée incandescence chimique résulte d'un processus complexe qui, cela a été montré, sur le plan thermique se trouve assez correctement résumé par la théorie thermique de Franck-Kamenetskii. Cependant, cette simplicité conceptuelle utilisant des paramètres physiques tels que les échanges de chaleur au travers de l'interface solide-gaz cache une grande complexité. La génèse de la réaction passe d'abord par l'adsorption chimique de l'oxygène, la formation d'un certain nombre de composés superficiels que l'on rassemble sous le terme générique de "complexes de surface" et enfin leur décomposition.

Notre travail avait pour but d'explorer une partie de ce mécanisme dans des conditions se rapprochant aussi fort que possible des conditions d'incandescence. Notre but n'a été atteint que partiellement en ce sens que nous n'avons pas élucidé le mécanisme de cette réaction. Nous avons cependant apporté quelques points qui semblent positifs.

Dans une première partie, nous avons essayé de caractériser au mieux nos échantillons. Cette caractérisation faite d'analyses immédiate et élémentaire a été complétée par une analyse texturale. Nous avons pensé que l'approche de la réaction étudiée serait facilitée si le matériau était exempt, autant que possible, de matières volatiles et aussi de minéraux. La cokéfaction d'une part et la déminéralisation d'autre part nous ont permis d'obtenir des échantillons utilisables pour notre propos. Nous avons montré que ces deux opérations entraînaient une augmentation de l'aire spécifique,

et tout particulièrement de l'aire microporeuse. Cette transformation expliquera une partie des observations que nous ferons ultérieurement sur le comportement des échantillons.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux divers diagrammes d'autoinflammation obtenus avec un certain nombre d'échantillons de combustibles. Nous avons montré que la limite critique d'incandescence était très sensible à la taille, et à la porosité, à la teneur en volatils et en matières minérales. En particulier, cette limite critique s'abaisse quand la granulométrie diminue. Le même résultat est obtenu par déminéralisation et donc par augmentation de l'aire spécifique. Ceci ne vaut qu'à teneur constante en matières volatiles. Leur départ se concrétise par un relèvement de la limite critique (cas des semi-cokes). L'application de la théorie thermique nous a permis de calculer une énergie d'activation globale de réaction dans le cas des semi-cokes. Les valeurs trouvées (qui sont de l'ordre de 30 KJ) montrent d'une part, que la réaction se fait en régime diffusionnel mais aussi la plus grande réactivité des semi-cokes déminéralisés. Par contre, l'application de cette théorie est en défaut dans le cas où le combustile a conservé ses matières volatiles. Il faudrait en effet alors tenir compte de leur départ et de leur oxydation dans les équations de bilan thermique.

Les mesures effectuées en thermogravimétrie programmée nous ont aussi permis de mettre en évidence une plus grande réactivité du semi-coke déminéralisé par application de la méthode de Coats et Redfern.

La thermogravimétrie, a aussi attiré notre attention sur l'acte initial de toute attaque de solide combustible par l'oxygène : sa chimisorption. Celle-ci se manifeste macroscopiquement, pour peu que la température ne soit pas trop élevée ($T < 280°C$) par de nettes augmentations de poids suivies de décomposition. Ces augmentations de poids, déjà signalées d'ailleurs dans la littérature, sont attribuées à l'adsorption chimique d'oxygène sur certains sites actifs de la surface. Pour le

traitement cinétique du phénomène nous avons fait appel aux théories classiques de la cinétique hétérogène.

Nous avons montré que l'isotherme d'Elovich était applicable pour rendre compte de la cinétique d'adsorption à la condition de tenir compte de l'établissement du régime élovichien selon un processus qualifié de préelovichien. Il ressort de notre étude, menée uniquement sur les semi-cokes, que l'énergie d'activation de la réaction dépend linéairement du taux de recouvrement. Il existe cependant une différence entre échantillons non déminéralisés ou déminéralisés.

Cette différence se caractérise par une énergie d'activation extrapolée à taux de recouvrement nul, plus forte pour le semi-coke non déminéralisé que pour le déminéralisé. Cependant au fur et à mesure que le taux de recouvrement s'élève, l'énergie d'activation croît plus vite dans le second cas que dans le premier. Il s'en suit une inversion dans les énergies d'activation à haut degré de recouvrement. Ce comportement est attribué au rôle des impuretés inorganiques. Leur absence se fait sentir de deux manières contradictoires. Leur départ crée une porosité additionnelle qui rend le combustible plus réactif à taux de recouvrement nul, mais dans le même temps, l'effet catalytique qu'elles exercent vraisemblablement s'estompe et il en résulte une croissance plus rapide de l'énergie d'activation quand le recouvrement augmente.

L'application de la théorie des isochrones selon Roginsky fait d'ailleurs apparaître d'une autre manière la différence qui existe entre les deux types de surfaces. Nous avons montré que les sites énergétiques se répartissaient linéairement en fonction de l'énergie d'activation dans le cas du coke non déminéralisé alors que cette même répartition est exponentielle à la surface de l'échantillon déminéralisé.

Enfin, dans une première tentative pour approfondir cette étude, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

pour essayer de détecter sous quelles formes se trouvait lié l'oxygène à la surface. Nous avons pu caractériser certains groupements fonctionnels tels que:

RC = O , $RC^{=O}_{\diagdown O-H}$ ou $R-C^{=O}_{\diagdown OR}$ et tracer des courbes d'accumulation en unités arbitraires. Ce travail pourra faire l'objet de développements ultérieurs. Nous avons aussi essayé de suivre la désorption des oxydes de carbone à partir de semi-cokes prélablement chargés en oxygène. Nous avons entrevu un phénomène curieux aux températures inférieures à 480°C, qui consiste en une désorption procèdant par vagues successives en fonction du temps. Nous suggérons que ce comportement pourrait être lié à l'existence d'une concentration critique des oxydes de surface à l'interface solide gaz, analogue à celle que l'on rencontre pour les peroxydes dans l'oxydation homogène des hydrocarbures.

Avec une telle hypothèse, lorsqu'on sait (1) (2) que la surface de solides tels que les cokes possèdent des dimensions qualifiées de fractales, le problème théorique d'une réaction en chaînes se développant sur une surface à deux dimensions ou plus, pourrait être posé.

(1) B. Mandelbrot
"Des objets fractals" 2ème éd. Flammarion 1984

(2) P. Pfeifer, D. Avnir and F. Farin
Journal of Statistical Physics, vol.36, n°5/6, 1984

RESUME

Etude de l'oxydation des charbons et de leurs semicokes, sous ses deux aspects phénoménologique et cinétique. L'effet des impuretés inorganiques sur cette réaction a été également étudié. Les échantillons sur lesquels a porté cette étude sont : le charbon de Freyming et celui des Cévennes, ainsi que les semicokes préparés à partir de ces substrats et de leurs homologues déminéralisés.

Après avoir défini la texture de certains de ces matériaux, une étude descriptive et comparative de leurs processus de combustion a été menée par deux techniques différentes : la méthode d'autoinflammation et la thermogravimétrie. Cette dernière a permis de mettre en évidence l'adsorption chimique d'oxygène. L'étude cinétique de chimisorption a été effectuée dans un premier temps sur le semicoke de Freyming. Il est montré que malgré l'hétérogenéité de ce substrat, l'équation d'Elovich peut interpréter les résultats cinétiques obtenus.

Cette réaction est du premier ordre par rapport à la pression partielle d'oxygène et l'énergie d'activation croît linéairement avec le degré de recouvrement de la surface. La même étude a été menée sur le semicoke de Freyming déminéralisé. L'énergie d'activation augmente d'une façon plus marquée avec le degré de recouvrement. On montre que le départ des matières minérales crée, d'une part, une porosité supplémentaire qui conduit à l'augmentation de la vitesse initiale, mais, d'autre part, augmente l'énergie d'activation. Ceci entraîne un ralentissement de la chimisorption aux taux de recouvrement élevés.

La réaction de décomposition des complexes superficiels évaluée globalement par thermogravimétrie est aussi du premier ordre. L'énergie d'activation et le facteur préexponentiel déterminés pour le semicoke de Freyming sont de 198,4 KJ/mole et de $8,3.10^{11}$ mn^{-1}. Les valeurs de ces paramètres obtenus avec les échantillons déminéralisés sont de 185 KJ/mole et de $1,63.10^{11}$ mn^{-1}. Ceci montre que la déminéralisation augmente la réactivité du semicoke à basse température.

Enfin, des essais préliminaires effectués par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) montrent que l'oxygène est lié à la surface sous forme de groupements fonctionnels tels que carbonyle ou acide, dont les courbes d'accumulation ont été déduites qualitativement à diverses températures.

MOTS CLES

- CHIMISORPTION
- SEMI-COKE
- CINETIQUE D'ELOVICH
- CHARBON
- STRUCTURE POREUSE
- IMPURETES INORGANIQUES
- COMBUSTION
- INCANDESCENCE CHIMIQUE

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE