

102 663  
98 L I L H 00 23

Numéro d'identification

50376

1998

47



**ACADEMIE DE LILLE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES**  
**ET**  
**TECHNOLOGIES DE LILLE**

**THESE**

présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour obtenir le diplôme de

**DOCTORAT**

Spécialité : GENIE CIVIL

***Caractérisation d'une cendre volante silico-alumineuse et sa reconstruction.***

***Corrélation avec les caractéristiques géologiques, gîtologiques et minéralogiques du charbon.***

par

**Pierre ADAMIEC**

**Soutenue le 8 janvier 1998 devant le jury composé de :**

Mr J.P. HENRY	Professeur - Université de Lille	Président
Mr A. CARLES-GIBERGUES	Professeur - INSA Toulouse	Rapporteur
Mr G. CONRAD	Professeur - Faculté des Sciences et Techniques St Jérôme	Rapporteur
Mr I. SHAHROUR	Professeur - Université de Lille	Examineur
Mr M. DAUTRIA	Professeur - Université de Montpellier II	Examineur
Mr C. PELLISSIER	Docteur-Ingénieur - CNET de Paris	Invité
Mr A. BENHASSAINE	Professeur - Ecole des Mines d'Alès	Directeur de Thèse

**CARACTERISATION D'UNE CENDRE  
VOLANTE SILICO-ALUMINEUSE  
ET SA  
RECONSTRUCTION.**

**Corrélation avec les caractéristiques  
gîtologiques, géologiques et minéralogiques  
du charbon.**

# AVANT PROPOS,

Cette thèse, réalisée au laboratoire Génie Particule de l'Ecole des Mines d'Alès, n'aurait pu être menée à bien sans les contributions de nombreuses personnes.

Monsieur Benhassaine a été un Directeur de Recherche idéal pour moi. Me laissant m'exprimer avec une totale liberté sur le plan expérimental, il m'a cependant transmis les options essentielles de mon étude, au travers d'une passion et d'un enthousiasme qu'il allie à sa très haute compétence. Je veux lui témoigner ici mon amitié très respectueuse.

Cette thèse a bénéficié d'un soutien matériel important de la part de l'Ecole des Mines d'Alès, j'en remercie vivement son Directeur Monsieur Pugnère.

Je remercie très vivement Monsieur Henry qui a bien voulu présider ce Jury.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur Carles-Gibergues et Monsieur le Professeur Conrad pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

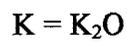
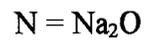
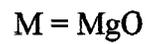
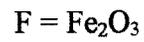
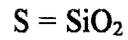
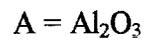
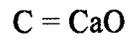
Je témoigne ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Sharour ainsi qu'à Monsieur Pelissier qui m'ont fait le grand honneur de participer au jury.

Je suis reconnaissant aussi envers tous ceux qui ont contribué à rendre ce travail agréable et enrichissant.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis qui ont eu à me supporter durant la longue période de rédaction de ce mémoire.

**A la mémoire de mon copain J.P.O.**

Les symboles suivants pour les constituants du ciment sont utilisés couramment avec les notations classiques (**R.H. Bogue [1]**) .



A ces symboles, nous rajoutons:

**CV: Cendre Volante**

**CSH: Hydrate Silico Calcique**

**$\text{C}_3\text{AH}_6$ : Aluminate Tricalcique Hydraté (katoïte).**

## INTRODUCTION GENERALE

La calcination à très hautes températures (supérieures à 1200°C) de charbons fins pulvérisés permet de produire une énergie essentiellement en appoint des centrales nucléaires.

Il résulte aussi de cette calcination, un **résidu** (ou co-produit) : la **cendre volante silico-alumineuse** qui représente en moyenne 20 % en masse du charbon utilisé (Figure 1).

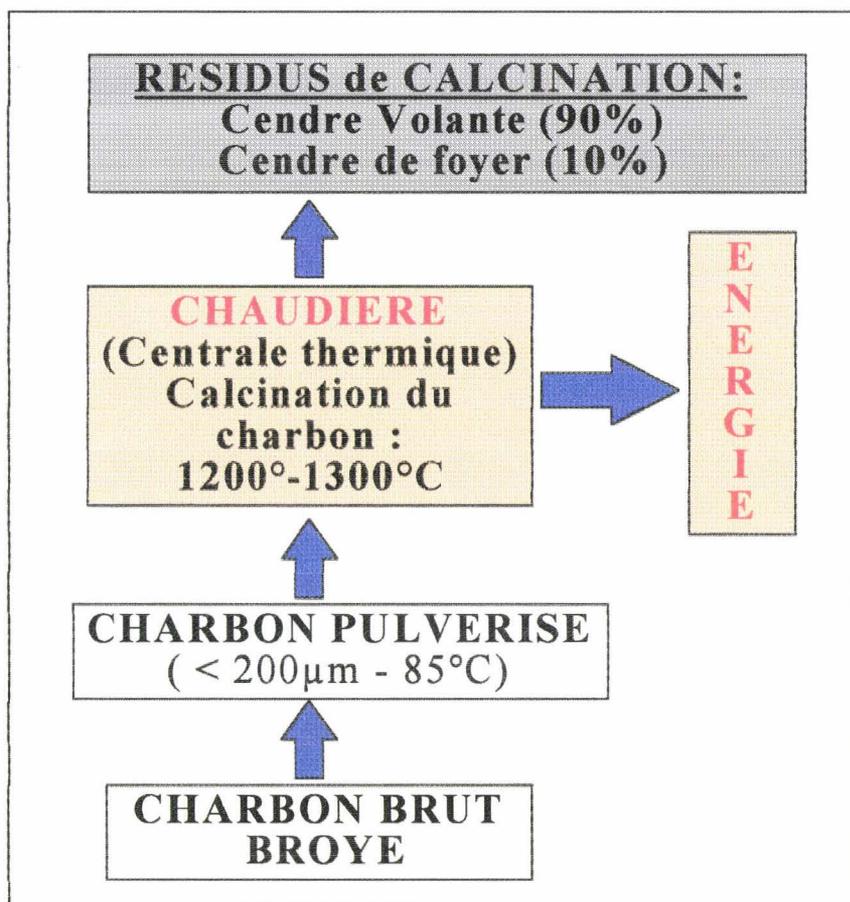


Figure 1 : Principe d'obtention de la cendre volante silico-alumineuse.

Depuis des décennies le nombre et la variété des effets des cendres volantes dans les matrices cimentaires sont bien connus ([2] à [50]).

La plupart des recherches effectuées à ce jour sur les cendres volantes silico-alumineuses conduisent à dire que ce sont des matériaux d'une extrême simplicité.

Simplicité du point de vue morphologique : les particules de cendres sont généralement présentées comme étant constituées en majorité de particules sphériques.

Simplicité du point de vue chimique : la silice et l'alumine sont les deux éléments majeurs qui constituent la cendre.

Simplicité du point de vue minéralogique : il existe une phase amorphe unique réactive (verre silico-alumineux) souvent prépondérante et des phases cristallisées inertes ( la mullite, le quartz et la magnétite).

Une étude morphologique et minéralogique de plusieurs cendres volantes, a permis à certains auteurs de proposer un modèle de classification des cendres volantes.

Le modèle de **J.D. Watt et D.J. Thorne [72]** (Tableau 1), le plus ancien, avait associé cendres volantes et charbons.

Type	Shape	Colour	Crystallinity and texture	Characteristic size range, $\mu$	Comments
1	Spherical and rounded	Colourless	(a) Glassy, clear, solid	0—20	
			(b) Glassy, containing small bubbles		
			(c) Glassy, with crystal traces	10—50	
			(d) Predominantly crystalline, solid		
2	Spherical and rounded	Light brown to black	Lighter coloured ones, glassy; all solid	5—30	Deepening colour suggests increasing iron content
3	Rounded	White in reflected light	Glassy, spongy	10—200	Small and large bubbles giving a range from foam to cenospheres
4	Irregular	Light brown	Partly crystalline, solid	10—100	Irregularity of profile and surface very marked
5	Irregular	Varicoloured in reflected light	Partly crystalline, solid	50—500	Agglomerated particles, apparently sintered; generally containing red particles and areas
6	Irregular	Black	Solid or porous	20—200	Partially burnt coal particles, sometimes containing mineral matter
7	Angular	Colourless	Crystalline, solid	10—100	Probably quartz
8	Angular	Red	Crystalline, solid	5—50	Probably haematite

Tableau 1 : Classement des CV (d'après J.D. Watt et D.J. Thorne [72]).

Un fractionnement densimétrique de ces CV, et une étude comparative de la morphologie des particules rencontrées et des compositions chimiques correspondantes les a amenés à la conclusion qu'il n'y avait pas de relation directe entre forme et composition minéralogique (Tableau 2).

<i>Mineralogical analyses of fly ashes</i>						
Fly ash	Quartz, %	Mullite, %	Haematite, %	Magnetite, %	Carbon,* %	Glass,** %
Dunston (1)	4.5	11	2.7	1.4	3.1	77
Dunston (2)	3.8	11	1.9	1.2	2.0	80
Ferrybridge (1)	2.8	6.5	1.6	1.9	1.5	86
Ferrybridge (2)	2.2	6.5	1.1	0.8	0.9	88
Hams Hall	3.5	10	1.6	1.2	0.6	83
Rye House	8.5	14	2.1	2.5	2.4	71
Skelton Grange (1)	4.1	10	2.4	2.6	2.1	79
	* Determined chemically		** By difference			

Tableau 2 : Analyses minéralogiques des CV (d'après J.D. Watt et D.J. Thorne [72]).

Les minéraux les plus souvent rencontrés dans les charbons ont été traités thermiquement. L'observation microscopique des produits ainsi traités les ont conduits au Tableau 3.

D'après ces auteurs, les particules spongieuses proviennent des minéraux argileux avec un indice de réfraction similaire à ceux trouvés dans les CV, les pyrites donnent des sphères opaques magnétiques identiques à celles présentes dans les CV et les particules opaques non magnétiques découleraient de la transformation d'une ankérite  $(\text{MgFeCa})\text{CO}_3$ , (minéral souvent rencontré dans les charbons).

Mineral group	Mineral species	Flame composition	Microscopical examination of product	
			Appearance	Refractive Index
Shale	Muscovite	Air:coal gas	Spongy particles Glass spheres and cenospheres	— 1.54
	Illite	Air:coal gas	Spongy particles Glass spheres	— 1.54
	Montmorillonite	Air:coal gas Oxygen coal gas	Spongy particles Glass spheres	— 1.53
Kaolin	Kaolinite	Air coal gas	Spongy particles	—
		Oxygen coal gas	Glass spheres	1.53
Carbonate	Ankerite	Oxygen coal gas	Opaque, non-magnetic spheres	—
Sulphide	Pyrites	Oxygen coal gas	Opaque, magnetic spheres and rounded particles. Some red haematite fragments	—
Accessory silicate minerals	Quartz	Oxygen coal gas	Unfused particles	—
	Potassium feldspar	..	Glass spheres	1.48
	Kyanite	..	Glass spheres	1.56
	Hornblende	..	Light brown glass spheres	1.58
	Tourmaline	..	Brown glass spheres	1.58
	Biotite	..	Brown to opaque glass spheres	1.58

Tableau 3: Fusion de minéraux en présence d'un gaz de charbon (d'après J.D. Watt et D.J. Thorne [72]).

Les minéraux répertoriés dans les charbons par J.D. Watt et D.J. Thorne [72] relevaient tous du système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .

Les mécanismes de formation des cendres volantes étudiés par R.T. Hemmings[66], E. Raask [70], ainsi que par J.D. Watt et D.J. Thorne [71], sont basés sur le modèle fusion, expansion, sphéronisation, trempe. La représentation adoptée permet d'offrir une place aux trois modèles en présence qui seraient alors associés (Figure 2).

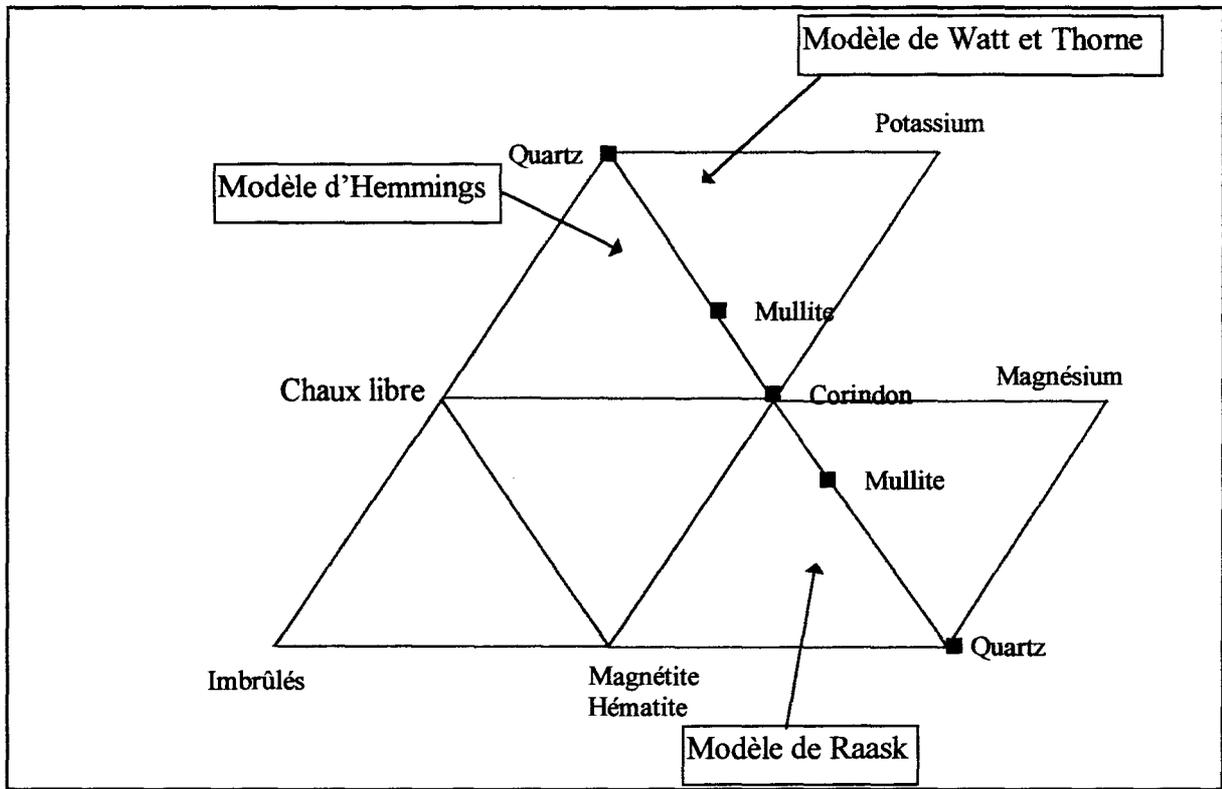


Figure 2: Représentation des modèles existants.

Le premier modèle de E.Raask [70], attribue un rôle particulier au fer, modificateur du réseau vitreux silico-aluminaté (Figure 3).

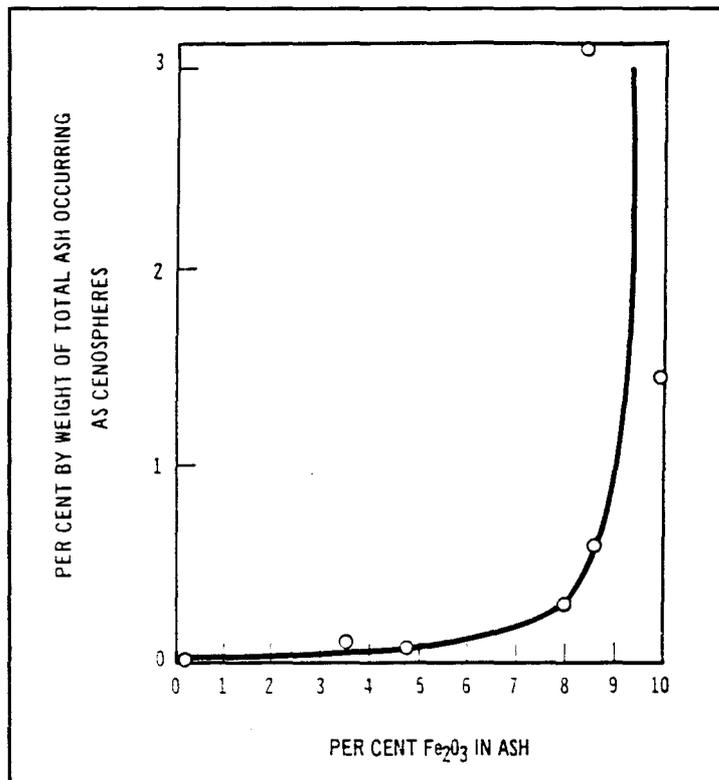


Figure 3: Dépendance taux de fer - cenosphères (d'après E. Raask [70]).

Le second modèle de **E. Raask [71]** signale la relation particulière qui existerait entre la nature des minéraux des charbons ( la kaolinite) et la taille de ces minéraux (le quartz). Le premier minéral donnerait la mullite, le second minéral donnerait quant à lui, la phase vitreuse.

Le modèle d'**Hemmings [66]**, le plus récent, accorde beaucoup d'importance à la teneur en calcium et aux températures de fusion des eutectiques ternaires et à la viscosité de 2 populations de cendres volantes.

**R.T. Hemmings** propose 2 compositions qui permettraient d'expliquer les caractéristiques morphologiques (Figures 4 et 5).

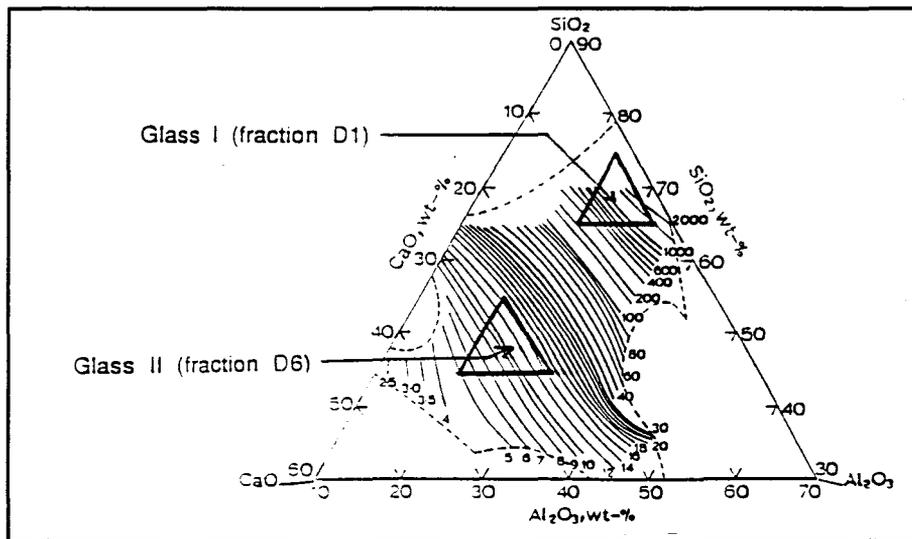


Figure 4: Viscosité des 2 populations (d'après **R.T. Hemmings [66]**).

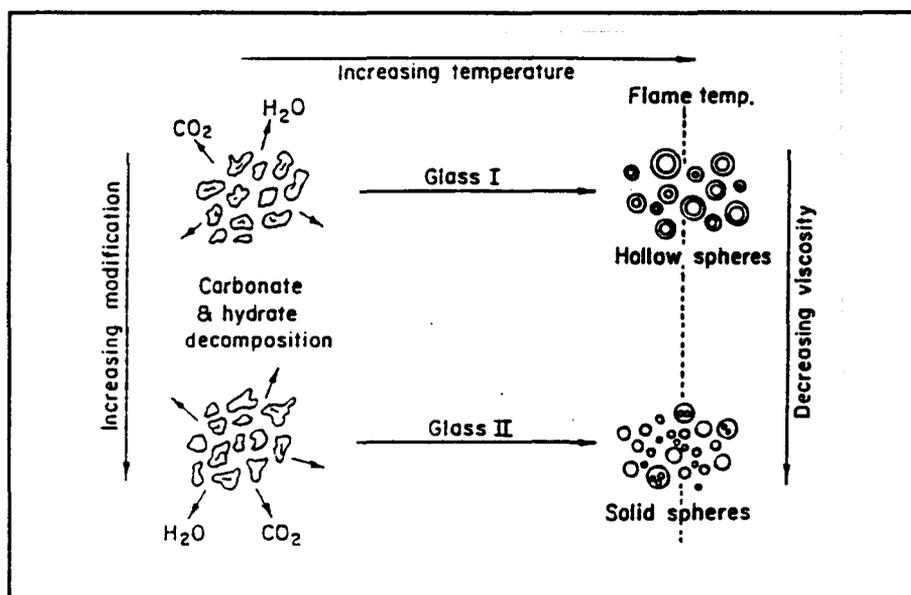


Figure 5: Modèle d'expansion (d'après **R.T. Hemmings [66]**).

La variété des formes, des compositions et la complexité de la cendre volante pouvaient-elles résulter de la conjonction de processus de fusion - expansion - sphéronisation - trempe, de fusion - expansion - cristallisation appliqués à des minéraux d'origine variée et donc de compositions variées?

La kaolinite joue t-elle un rôle particulier comme le signalait **E. Raask**? La composition en calcium était-elle si déterminante comme l'affirmait **R.T. Hemmmings**? L'ensemble de nos observations s'intégrait-il aisément dans ces mécanismes si divers? En d'autres termes quelles pourraient être les relations entre le cortège minéral du charbon et les cendres volantes?

Pour répondre à ces questions, il fallait situer la cendre volante à sa vraie place, dans un long processus de formation représenté dans le Tableau 4:

CENDRES VOLANTES	
COMBUSTION DANS LACHAUDIERE	TRAITEMENT THERMIQUE
PULVERISATION: ALIMENTATION DE LA CHAUDIERE (taille des particules < 250µm)	à 1200°C
MINERALURGIE: CRIBLAGE, BROYAGE, CONCENTRATION	MINERALURGIE
GISEMENT: EXPLOITATION	MINERALURGIE
FORMATION DU GISEMENT: DIAGENESE	GITOLOGIE
LOCALISATION	GEOLOGIE

Tableau 4: Le long processus de transformation.

Dès 1985 et au risque de ne pas emporter l'adhésion, nous avons proposé pour tenter d'évaluer la complexité des cendres volantes, la distinction de plusieurs types d'activités et donc de plusieurs types de contributions (contributions physiques, chimiques, rhéologiques, surfaciques).

Pour identifier et quantifier les contributions il était nécessaire ensuite de choisir des cendres volantes actuellement produites en France.

Quatre cendres volantes ont été choisies. Elles sont portées sur le tableau 5 ci-dessous :

Cendre Volante CV 1	LE HAVRE
Cendre Volante CV 2	ALBI
Cendre Volante CV 3	CORDEMAIS
Cendre Volante CV 4	CARLING S.A.

Tableau 5: Cendres volantes étudiées.

On peut aussi signaler que des études similaires ont été entreprises sur des cendres volantes sulfo-calciques issues de lits fluidisés circulants (**D. Ferrand [52]**).

*Une première étude (M.A.Minoux [15]), basée sur un fractionnement simple (deux classes) a été réalisée sur les quatres cendres volantes. Le fractionnement a montré une très forte (activité rhéologique) variation dans la composition morphologique de deux classes et une corrélation difficile à faire entre les compositions en phases amorphes et les quantités de chaux fixées (activité chimique).*

*Une seconde étude(M.A.Minoux [15]), basée sur un fractionnement multiple (4 classes) a été effectuée sur la cendre volante de Cordemais. Une mesure des indices d'activité a été réalisée. Elle a donné les résultats suivants (tableau 6), où on retrouve l'influence couplée des effets de nucléation, de remplissage et de l'effet pouzzolanique.*

	« i » 7 jours (%)	« i » 28 jours (%)	« i » 90 jours (%)
Témoin	1,00	1,00	1,00
CV 3	0,72	0,77	0,90
CI I	0,85	0,79	0,93
CI II	0,80	0,72	0,88
CI III	0,79	0,68	0,89
CI IV	0,77	0,64	0,71

Tableau 6: Indices d'activité obtenus sur les 4 cendres (Thèse de **M.A.Minoux [15]** page 126).

*Accompagnée de caractérisations multiples, cette étude des indices a permis de montrer que la réactivité pouzzolanique était différée au delà de 28 jours. L'indice d'activité de 0,75 à 28*

*jours n'était donc pas pertinent pour caractériser l'effet pouzzolanique. Par contre, un indice de 0,85 à 40 jours l'est.*

*L'utilisation de mélanges de fines inertes d'isodimension a confirmé que l'indice d'activité de 0,75 à 7 jours n'était pas pertinent (tableau7).*

	« i » 7 jours (%)	« i » 28 jours (%)	« i » 40 jours (%)
E10	0,77	0,79	0,79
E450	0,79	0,78	0,80
C500	0,81	0,79	0,79

Tableau 7 : Indices d'activité avec des inertes (Thèse de **M.A.Minoux [15]** page 126).

L'utilisation des fines inertes a montré que les effets de granularité et de nucléation peuvent faire plus que compenser l'effet de dilution. Dans ces effets (activité surfacique) les cendres volantes restent toujours plus efficaces que les fines inertes montrant une activité surfacique spécifique.

Les deux études précédentes (**M.A.Minoux [15]**), nous ont conduit à centrer ce travail, grâce à des fractionnements multiples, sur la composition morphologique et sur la nature des surfaces qui ne pouvaient pas être indépendantes des minéraux originels qui leur ont donné naissance. Pour ce faire, nous avons choisi la cendre volante d'Albi référencée CV 2.

A vrai dire, nous nous sommes largement inspiré de la démarche de **J.D. Watt** et **D.J. Thorne [72]** et de l'articulation des principales relations corrélations, provenance, caractéristiques, propriétés, applications, présentées par **A.Jarrige [13]** et dont il faut encore aujourd'hui, relever la pertinence (Figure 6).

L'objectif de notre travail de recherche suppose une bonne connaissance des cendres volantes, des charbons d'origine et des connaissances des processus thermiques qui transforment les charbons en cendres volantes. C'est cette connaissance probable que nous avons choisi d'acquérir pour la cendre volante d'Albi.

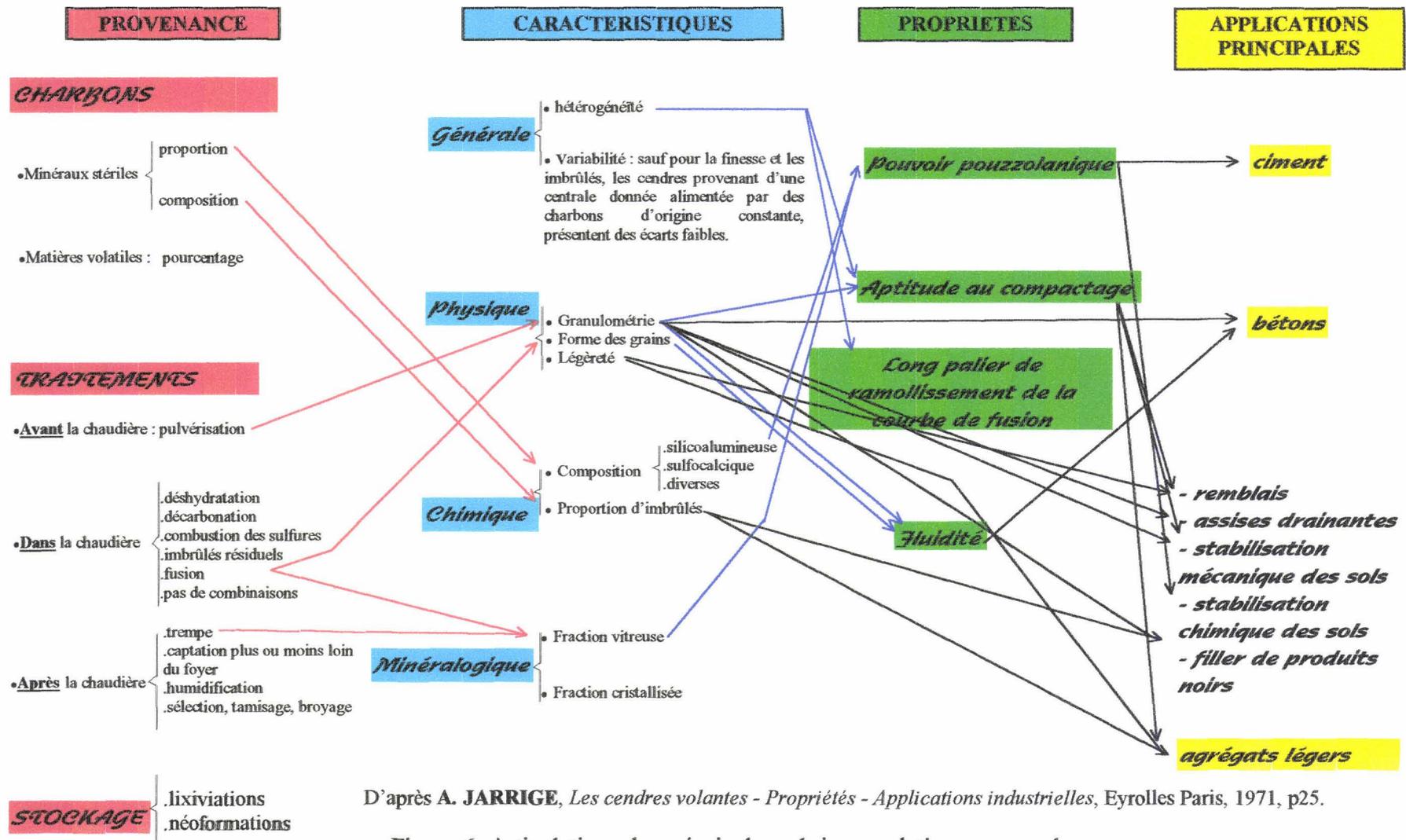


Figure 6: Articulations des principales rubriques relatives aux cendres.

**Dans une première partie**, après avoir rappelé les travaux antérieurs, nous présenterons les résultats des fractionnements dimensionnels multiples et des fractionnements densimétriques et magnétiques qui ont permis d'obtenir quatre fractions granulaires et vingt classes dimensionnelles et densimétriques. Des caractérisations multiples ont été effectuées et des reconstructions systématiques ont permis de conforter les observations.

**Dans une seconde partie**, nous avons analysé et comparé les caractéristiques de la cendre volante d'Albi et celles du charbon d'origine prélevé au moment de son élaboration. Une simulation réalisée sur des matériaux naturels nous a permis de montrer que les caractéristiques des cendres volantes étaient géo-gêto-minéralo dépendantes.

**Dans une troisième partie**, nous avons reconstruit à partir de la cendre volante d'Albi, le cortège minéral, les transformations effectuées par la centrale thermique et la variété des compositions minéralogiques et potentielles.

Enfin, nous formulerons les **conclusions générales** de ce travail.

# **PREMIERE PARTIE**

**FRACTIONNEMENTS, CARACTERISATIONS**

**et RECONSTRUCTIONS**

**de la CENDRE VOLANTE D'ALBI.**

# CHAPITRE I

## SYNTHESE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis dix ans, les travaux de S.Vienot et A.Genta[16], de M.A. Minoux [15], de L.Clerc [53], [54] ont montré la complexité des propriétés des cendres volantes et la variété des effets. On résumera les principales conclusions dans la mesure où, comme nous le verrons plus loin, nos travaux ont été situés délibérément en amont de ces conclusions:

*(1) - Les courbes granulaires (Figure I- 1), ont montré l'existence de plusieurs populations de particules avec pour chaque cendre des proportions très différentes (Tableau I-1).*

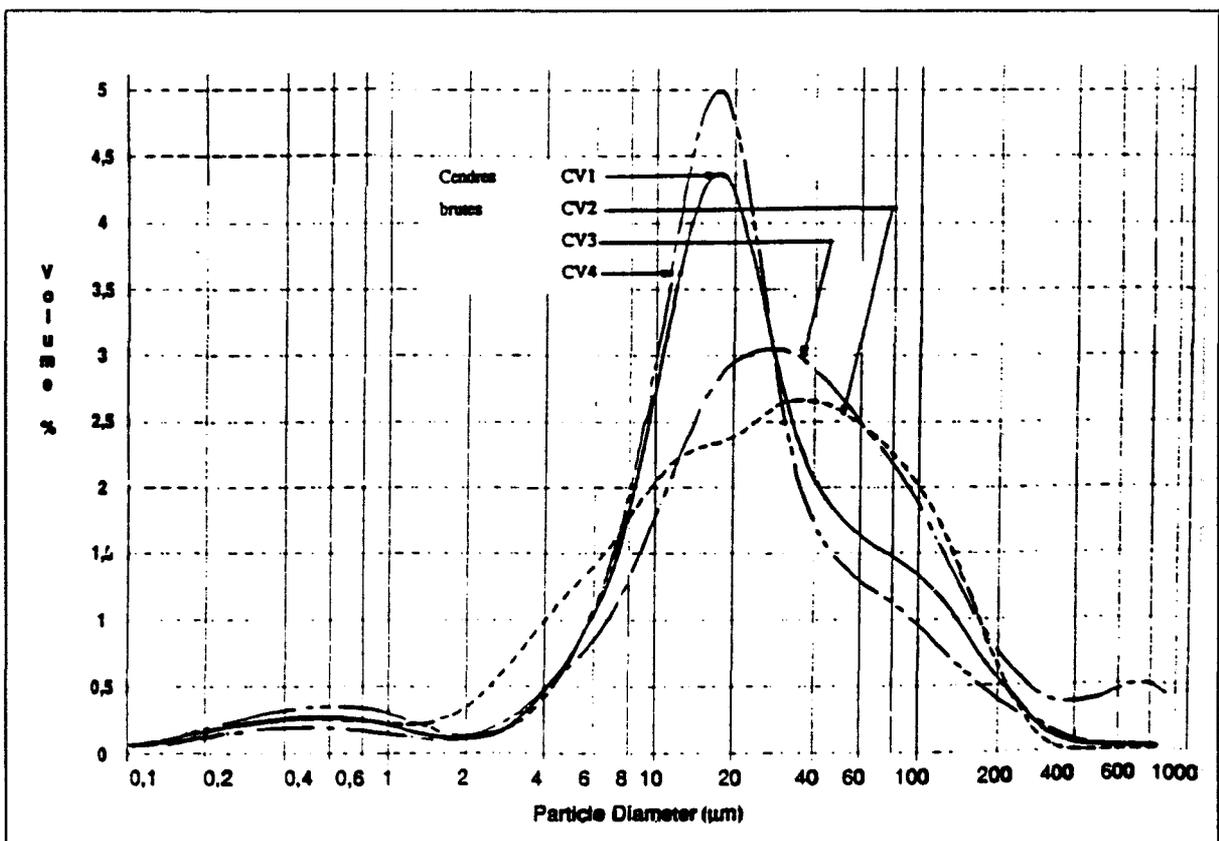


Figure I-1: Courbes granulaires différentielles des cendres CV1, CV2, CV3 et CV4 (Thèse de M.A.Minoux [15] page 7).

	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4
d10 ( $\mu\text{m}$ )	5,5	3,3	6,4	4,5
d50 ( $\mu\text{m}$ )	19,8	24,8	31,2	17,8
d90 ( $\mu\text{m}$ )	96,7	110	158	77,5

Tableau I-1: Caractéristiques granulaires des quatres cendres brutes (Thèse de **M.A.Minoux** [15] page 6).

*(2) - La surface spécifique peut être mesurée par plusieurs méthodes. Les résultats obtenus n'ont pu être corrélés entre eux. La quantité d'imbrûlés joue un rôle important sur cette surface spécifique. Ce rôle est disproportionné par rapport à leur poids, en raison de la très grande différence de propriétés de surface (Tableau I-2).*

	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4
Ssp Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	3 900	3 200	3 300	2 800

	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4
Ssp BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	2,26	2,75	1	<1

	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4
Aire massique ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	6 300	6 850	5 200	8 900

Tableau I- 2: Surfaces des 4 cendres (Thèse de **M.A.Minoux** [15] pages 9 et 11).

*(3) - La masse volumique apparente des cendres volantes a montré de nettes variations (Tableau I-3).*

	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,34	2,17	2,24	2,22

Tableau I-3: Valeurs des masses volumiques (Thèse de **M.A.Minoux** [15] page 12).

**(4) - Les compositions chimiques globales des cendres sont relativement proches (tableau I-4).**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	PF
CV1	56,4	20,9	6,7	1,3	0,06	1,9	0,4	1,9	1,1	0,3	0,05	1,3	0,2	7,6
CV2	44,6	37,3	4,2	0,8	0,05	3,6	0,4	1,1	1,5	0,6	0,03	0,5	0,2	5,2
CV3	51,2	31,1	5,8	1,3	0,03	2,7	0,4	1,8	1,7	0,5	0,06	1	0,1	2,4
CV4	50,6	25,3	8,8	3,8	0,2	2,3	0,5	4,9	1,1	0,1	0,08	1	0,1	1,3

Tableau I-4: Compositions chimiques des 4 cendres (Thèse de M.A.Minoux [15] page13).

**(5) - Les caractérisations traditionnelles (taux de verre, composition potentielle...) donnent des valeurs différentes, recouvrent des compositions minéralogiques différentes et laissent présager des réactivités chimiques différentes (Tableau I-5).**

Minéraux (%)	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4
Quartz	9	1	4	4
Mullite	18	31	31	12
Magnétite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,7	2,9	4,1	6,2
Hématite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	1,4	0,9	1,2	1,3
Anhydrite (CaSO <sub>4</sub> )	2,2	1	1,7	1,7
CaO libre	0,2	0,8	0,08	0
Charbon (C)	7,6	5,2	2,4	1,3
Total phase cristallisée	43,1	42,8	44,5	26,5
Taux de verre	56,9	57,2	55,5	73,5

Tableau I-5: Composition potentielle - Taux de verre (Thèse de M.A.Minoux [15] page 16).

**(6) - Pour tenter d'évaluer la contribution rhéologique il a été nécessaire de déterminer et de quantifier les caractères morphologiques. Une approche micrographique a permis de mettre en évidence, pour les cendres silico-alumineuses, cinq classes de grains en fonction de leur microstructure, de leur nature et de leur forme :**

- type I : « grains sphériques »,
- type II : « grains spongieux »,
- type III : « oxydes métalliques »,
- type IV : « grains cristallisés »,
- type V : « imbrûlés ».

Une analyse quantitative a montré une grande variété de compositions (Figure I-2, Tableau I-6).

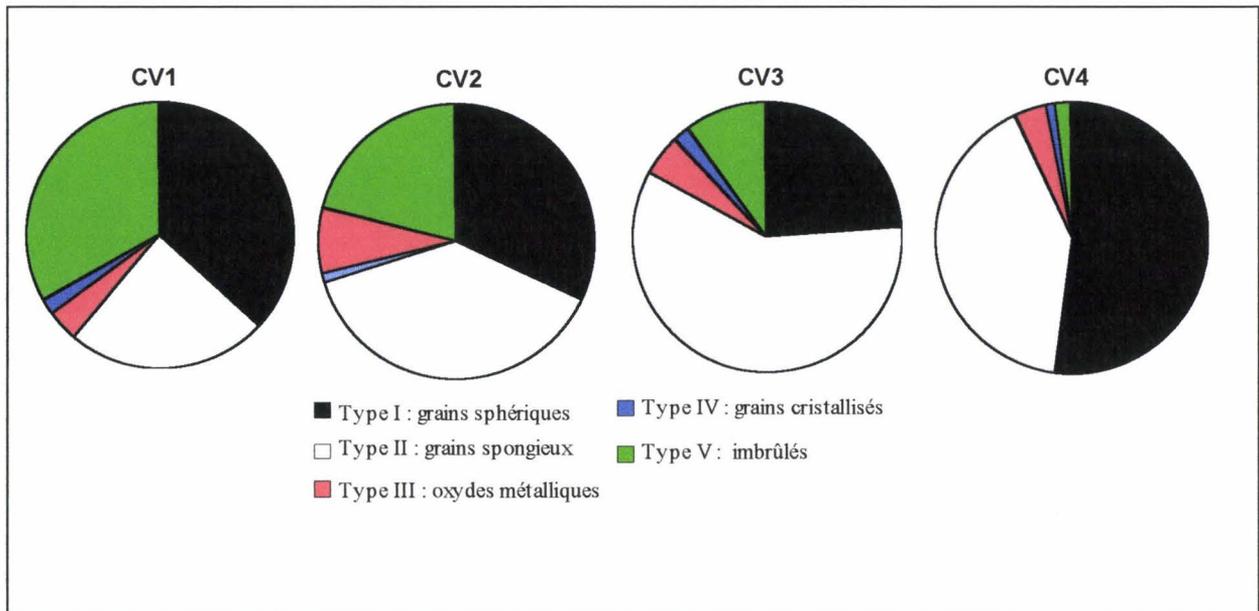


Figure I-2 : Morphotypes des 4 cendres volantes (Thèse de **M.A.Minoux [15]** page25).

	Type I (%)	Type II (%)	Type III (%)	Type IV (%)	Type V (%)
CV 1	37	24	4	2	33
CV 2	32	38	1	8	21
CV 3	24	59	5	2	10
CV 4	52	41	4	1	2

Tableau I-6: Répartition en nombre des morphotypes dans les 4 cendres (Thèse de **M.A.Minoux [15]** page 25).

*(7) - La détermination de la fraction soluble traditionnelle (Rieke et Shade [55], M.Murat et Y.Arnaud [56], M.Driouche et M.Murat [57]) par l'intermédiaire de la cinétique de dissolution dans une solution d'acide fluorhydrique à 10 % et d'un taux de dissolution a montré la diversité des fractions amorphes (Tableau I-7).*

Cendres	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4
Phase amorphe	55,1	57	55,6	73,5
Taux de dissolution HF	25	21	32	54
Rendement	45,4	36,8	57,6	80,3

Tableau I-7: Rendement de dissolution sur les 4 cendres volantes (Thèse de **M.A.Minoux [15]** page 148).

Si on fait l'hypothèse que seul le verre peut se dissoudre (c'est-à-dire qu'il est seul à se dissoudre par dissolution HF, ce qui correspond à ce que nous avons appelé taux de dissolution), alors tous les points situés sur une même droite  $O\alpha$  (Figure I-3) ont un même pourcentage de verre réactif (donné par l'inverse de la pente de la droite). Ainsi quand  $O\alpha$  est sur la diagonale  $O\alpha_1$ , le verre est entièrement dissous. Suivant ce raisonnement, les droites de type  $O\alpha$  du domaine B sont des droites d'isoréactivité. Lorsqu'on se déplace de  $O\alpha_1$  à  $O\alpha_0$ , la réactivité HF du verre décroît de 100 % à 0 %. A taux constant, ou pour une même cendre, ce passage pouvait représenter l'influence de la dimension et de la surface.

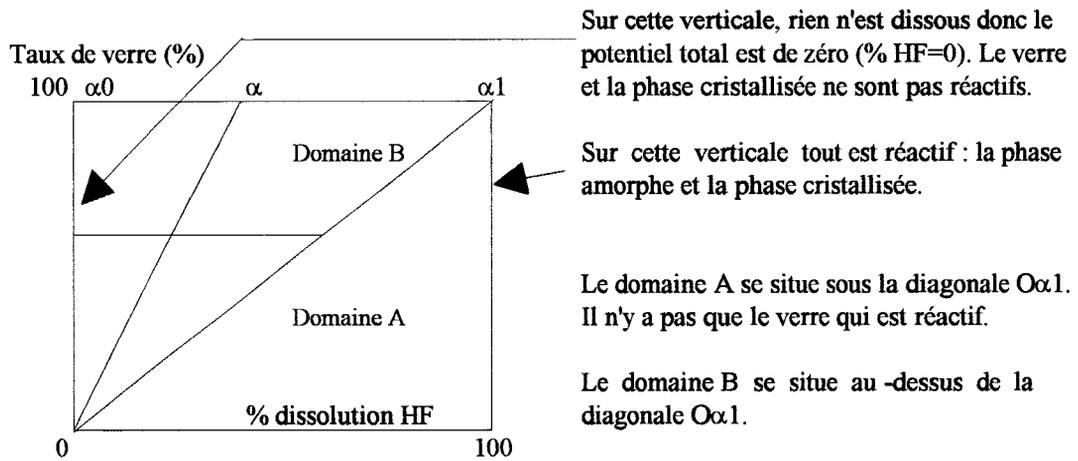


Figure I-3: % de dissolution dans H.F en fonction du % de taux de verre (Thèse de M.A.Minoux [15] page 145).

Les résultats obtenus ont montré une grande diversité de réactivités qui ne pouvaient pas être reliées à la dimension (à taux de verre constant) puisque c'est la cendre volante la plus grossière qui présente la réactivité HF la plus élevée (Figure I-4).

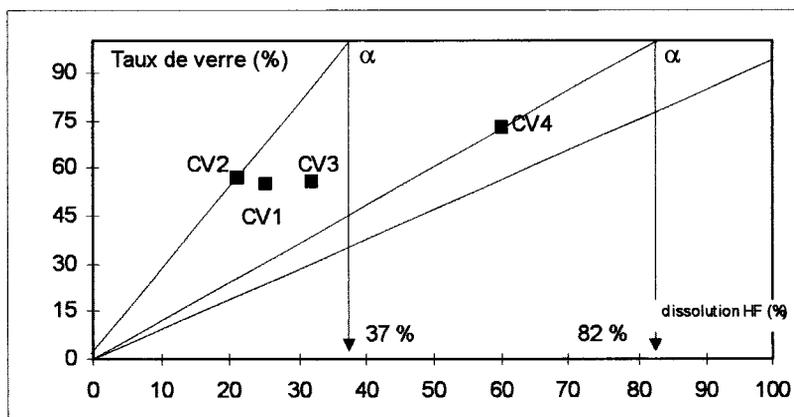


Figure I-4: Méthode de détermination de la caractérisation de la réactivité HF (Thèse de M.A.Minoux [15] page 147).

(8) - La réactivité Chapelle qui permet de mesurer la contribution chimique a été mesurée. Là aussi on observe de grandes différences dans les pourcentages de chaux combinée par gramme de CV (Tableau I-8).

Cendres	% chaux combinée
CV 1	38
CV 2	22
CV 3	31
CV 4	43

Tableau I-8: Chaux consommée par les 4 cendres volantes (Thèse de M.A.Minoux [15]

page 6).

Cette réactivité Chapelle a été reliée à la réactivité HF. Chercher à corréler l'essai à l'acide fluorhydrique et l'essai Chapelle repose sur une idée simple, généralement admise par de nombreux auteurs (J.Millet, R.Homme, F.Bivot [58], A.Verhasselt [59]) : les fractions  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solubles dans l'acide fluorhydrique sont probablement celles qui réagissent dans le cadre de l'essai Chapelle. L'essai HF serait un équivalent à l'indice de pouzzolanité. La figure I-5 ci-dessous montre la relation qui existe entre les deux essais.

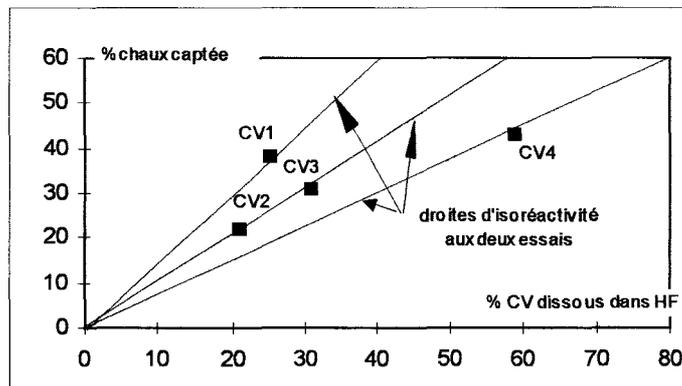


Figure I-5: Relation entre le potentiel H. F. total et % de chaux captée (Thèse de M.A.Minoux [15] page 158).

Les cendres volantes CV 2 et CV 3 seraient isométries.

**(9) - Grâce à des techniques de broyage et de sélection il a été possible à partir des mêmes souches d'obtenir des cendres volantes broyées et des cendres sélectionnées fines et grosses (CV s fines) et (CV s grosses) de dimensions et de surfaces très variées (Tableau I-9).**

Repère	S. Sps Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	S. Sps B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	Repère	S. Sps Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	S. Sps B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)
CV 1	3 900	2,3	CV 1 sf	6 100	-
CV 2	3 200	2,75	CV 2 sf	7 700	5,9
CV 3	3 300	0,9	CV 3 sf	5 700	-
CV 4	2 800	0,6	CV 4 sf	3 900	0,6
CV 1b	5 000	-	CV 1 sg	2 250	-
CV 2b	4 950	-	CV 2 sg	2 050	-
CV 3b	7 400	-	CV 3 sg	1 900	-
CV 4b	4 600	-	CV 4 sg	1 300	-

Tableau I-9: Tableau comparatif des surfaces spécifiques Blaine et BET (Thèse de M.A.Minoux [15] page 135).

**(10) - L'utilisation de la sélection a permis, comme il se doit, une meilleure maîtrise de la dimension (Tableau I-10).**

Repère	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	Repère	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
CV 1	2	18	145	CV 1 sf	0,6	5,8	14,9
CV 2	2,4	33,8	134	CV 2 sf	0,6	4,0	14,3
CV 3	3,8	25,6	103	CV 3 sf	0,6	5,8	16,7
CV 4	1	10,2	97,5	CV 4 sf	0,7	5,6	20,3

Tableau I-10: Caractéristiques granulaires des CV sélectionnées et broyées (Thèse de M.A.Minoux [15] page129).

**(11) - Cette sélection ne s'est pas traduite par un bouleversement dans les compositions chimiques (Tableau I-11).**

Cendres	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4	CV 1 sf	CV 2 sf	CV 3 sf	CV 4 sf
SiO <sub>2</sub>	56,4	44,6	51,2	50,6	54,8	43,8	50,1	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,9	37,3	31,1	25,3	23,8	35,7	32,1	26,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7	4,2	5,8	8,8	5,6	3,3	5	6,6
MgO	1,3	0,8	1,3	3,8	1,2	0,8	0,8	2,9
MnO	0,06	0,05	0,03	0,20	0,05	0,05	0,04	0,13
CaO	1,9	3,6	2,7	2,3	1,4	3,0	2,8	1,4
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,4	0,4	0,5	0,1	0,1	0,0	0,5
K <sub>2</sub> O	1,9	1,1	1,8	4,9	2,1	1,1	1,8	5,4
TiO <sub>2</sub>	1,1	1,5	1,7	1,1	1,2	1,6	1,8	1,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	0,6	0,5	0,1	0,3	1,2	0,7	0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,05	0,03	0,06	0,08	0,10	0,07	0,07	0,12
SO <sub>3</sub>	1,3	0,5	1	1	1,3	1,3	1,3	1,3
H <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,5
PF	7,6	5,2	2,4	1,3	8,1	8,0	3,0	1,9

Tableau I-11: Analyse chimique des cendres volantes CV 1, CV 2, CV 3 et CV 4 brutes et sélectionnées fines (Thèse de M.A.Minoux [15] page 135).

(12) - Les compositions minéralogiques potentielles et les taux de verre se sont eux aussi révélés particulièrement proches (Tableau I-12 et I-13).

Minéraux (%)	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4	CV 1 sf	CV 2 sf	CV 3 sf	CV 4 sf
Quartz	9	1	4	4	8	1	5	4
Mullite	18	31	31	12	12	30	39	7
Magnétite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,7	2,9	4,1	6,2	3,9	2,3	3,5	4,6
Hématite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	1,4	0,9	1,2	1,3	1,2	0,7	1,1	1,4
Anhydrite (CaSO <sub>4</sub> )	2,2	1	1,7	1,7	2,2	2,2	2,2	2,2
Charbon (C)	7,6	5,2	2,4	1,3	8,1	8	3	1,9
Total phases cristallisées	44,9	43	44,4	26,5	37,4	46,2	53,8	21,1

Tableau I-12: Compositions minéralogiques potentielles des cendres volantes brutes et sélectionnées fines (Thèse de M.A.Minoux [15] page 136).

	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4	CV 1 sf	CV 2 sf	CV 3 sf	CV 4 sf
Surface du halo vitreux (cts. s. 2θ)	2 129	1 662	1 787	2 076	1 345	1 612	1 215	1 555
Phase amorphe (%)	55,1	57	55,6	73,5	62,5	53,8	46,2	78,9

Tableau I-13: Surface du halo vitreux - taux de verre dans les cendres (Thèse de M.A.Minoux [15] page 138).

(13) - L'analyse morphologique, quant à elle, a présenté de très grandes variations (Figure I-6). L'opération de sélection a concentré les particules sphériques (classe de type I) et les particules imbrûlées (classe de type V).

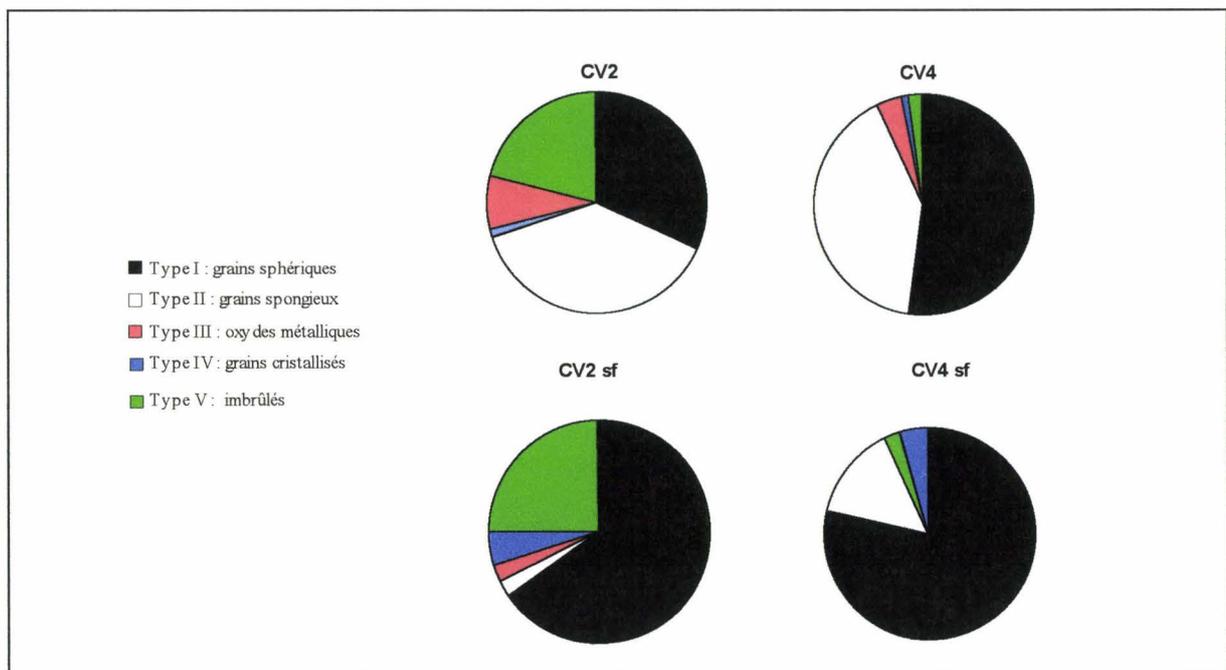


Figure I-6: Schéma des types (Thèse de M.A.Minoux [15] page 139).

(14) - La réactivité HF a elle aussi montré des différences notables entre les cendres. Le Tableau I-14 présente les rendements de dissolution.

Cendres	CV 1	CV 2	CV 3	CV 4	CV 1 sf	CV 2 sf	CV 3 sf	CV 4 sf
Phase amorphe (%)	55,1	57	55,6	73,5	62,6	53,8	46,2	78,9
Taux dissolution HF (%)	25	21	32	59	51	45	48	77
Rendement (%)	45,4	36,8	57,6	80,3	81,4	83,6	100	97,6

Cendres	CV 1b	CV 2b	CV 3b	CV 4b
Phase amorphe (%)	55,1	57	55,6	73,5
Taux dissolution HF (%)	35	31	36	65
Rendement (%)	63,5	54,4	64,7	88,4

Tableau I-14: Rendement de dissolution (Thèse de M.A.Minoux [15] page 148).

Toutes les cendres appartiennent au domaine B sauf la cendre volante CV 3 sf qui appartient au domaine où des phases cristallisées commencent à être solubles (Figure I-7).

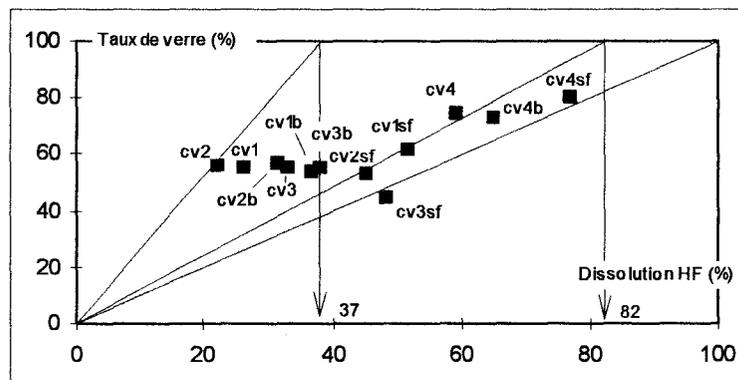


Figure I-7: Méthode de détermination de la caractérisation de la réactivité HF (Thèse de M.A.Minoux [15] page 147).

Le broyage et la sélection contribuent à un déplacement général des réactivités dans le domaine B et se rapprochent de la droite  $Ox_1$  où la totalité du verre est réactif. La raison de ce déplacement est liée à la diminution de la dimension.

La sélection granulaire permet quelquefois une légère concentration de la phase amorphe. C'est le cas de la CV 4 et de la CV 2. C'est l'inverse qui se produit pour CV 1 et CV 3.

La faible efficacité du broyage conduit à penser qu'il a été sélectif et a concerné surtout les particules inactives comme les imbrûlés et les phases cristallisées.

(15) - La réactivité a elle aussi de grandes évolutions qui peuvent être reliées à celles des surfaces (Tableau I-15).

Cendres	% de chaux combinée /g CV	Surface
CV 1	38	3 900
CV 1 sf	42	6 100
CV 2	22	3 200
CV 2 sf	51	7 700
CV 3	31	3 300
CV 3 sf	41	5 700
CV 4	43	2 800
CV 4 sf	54	3 400

Tableau I-15: Chaux consommée par les différentes fractions (Thèse de M.A.Minoux [15] page 154).

La corrélation entre le pourcentage de chaux captée et le pourcentage de cendre volante dissous dans l'HF par l'intermédiaire de droite d'isoreactivité aux deux essais a été très difficile à démontrer, (Figure I-8).

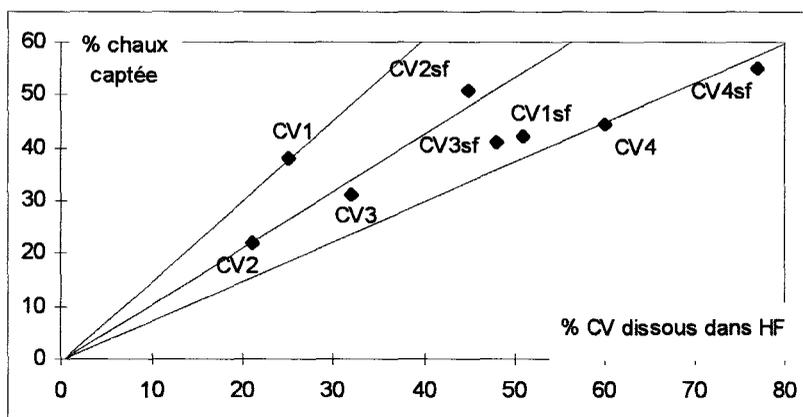


Figure I-8: Relation entre le potentiel H.F. total et le % de chaux captée (Thèse de M.A.Minoux [15] page 158).

En effet si les cendres volantes CV 2 et CV 2 sf et CV 4 et CV 4 sf peuvent être considérées comme isoreactives malgré quelques différences que l'on pouvait attribuer en première analyse, aux erreurs expérimentales, ce n'est plus du tout le cas pour CV 3 et CV 3 sf et encore moins pour CV 1 et CV 1 sf.

Ces différences pouvaient laisser penser que les fractions de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solubles dans l'acide fluorhydrique n'étaient pas toujours celles qui réagissent dans l'essai Chapellet.

Ces différences pouvaient être reliées soit à des dissolutions sélectives en milieu acide basique, soit à la présence de phases amorphes de nature et de réactivité différentes issues du traitement thermique et de la variété du cortège minéral qui leur ont donné naissance.

Cette hypothèse supposait une bonne connaissance des cendres volantes, du charbon d'origine et des conséquences des processus thermiques qui transforment les charbons en cendres volantes. C'est cette connaissance que nous avons choisi d'acquérir pour la cendre volante d'Albi.

## CHAPITRE II

# LA CENDRE GLOBALE: FRACTIONNEMENT DIMENSIONNEL et RECONSTRUCTION.

### 1. LA CENDRE VOLANTE D'ALBI

Comme de nombreuses cendres volantes la cendre volante d'Albi (figure II-1) présente sous forme cumulée une distribution que l'on pourrait hâtivement supposer normale ou log-normale (analyse granulaire obtenue par diffraction laser (moyenne de 5 essais) sans apporter de correction de Mie : matériau polyphasique pour lequel il est impossible de déterminer un indice de réfraction).

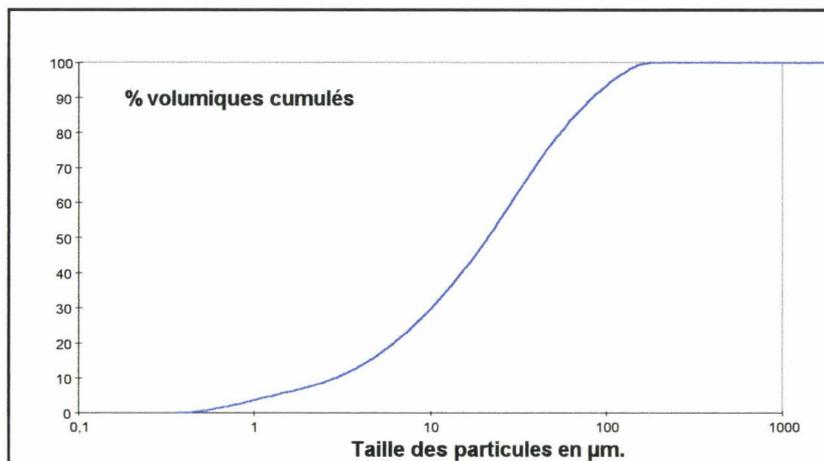


Figure II-1: Courbe cumulée de la cendre volante d'Albi.

La représentation de la cendre volante d'Albi est plus explicite sous la forme d'une distribution granulaire en fréquences (figure II-2). On reconnaît au moins 3 populations :

- une population de particules centrée sur 1 micron en faible quantité,
- une population très importante centrée sur 30 microns,
- une population en quantité moyenne centrée sur 100 microns.

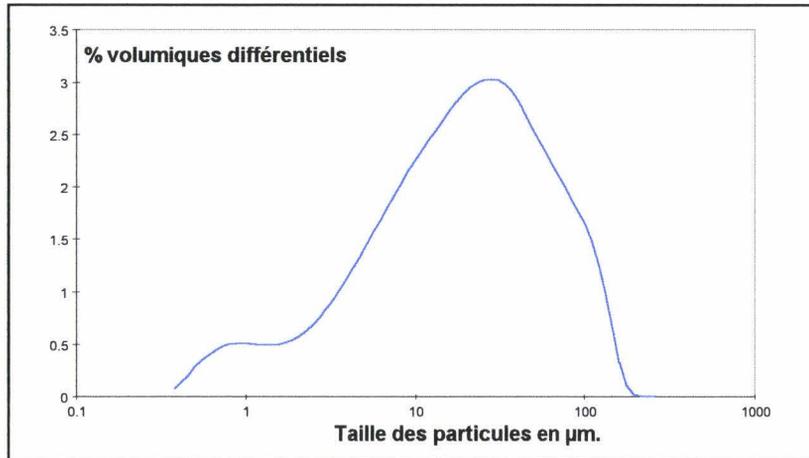


Figure II-2: Histogramme de la CV brute d'Albi.

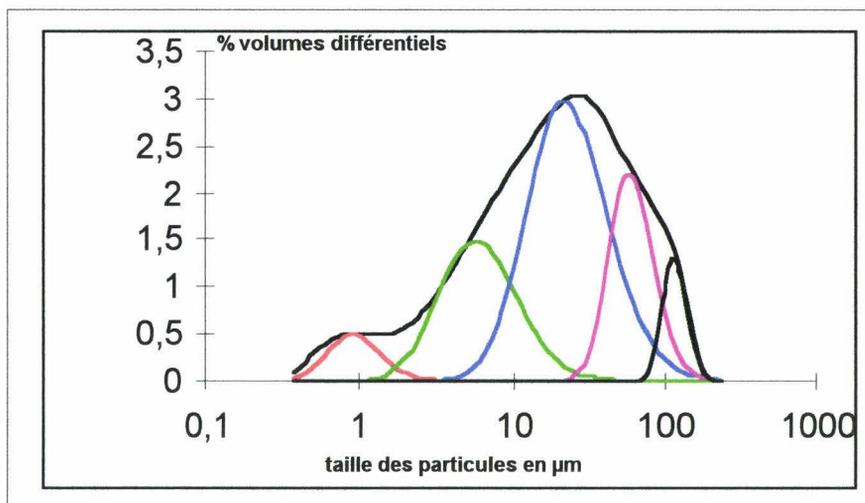


Figure II-3: Les 5 populations de la cendre volante d'Albi obtenues par déconvolution.

L'utilisation d'un logiciel de déconvolution (PEAK SOLVE) et le traitement de la distribution granulaire des données en fréquences permettent de restituer les sous ensembles monodispersés constitutifs (figure II-3).

Le traitement a permis d'identifier au moins 5 populations qui permettent de reconstituer fidèlement la totalité de la courbe granulaire entre 200 et 0.4 micron (valeur du premier canal: donnée constructeur). Ce traitement a le très grand avantage d'orienter le choix des diamètres de coupure et de prédire la proportion des classes. Il restait à lui donner un contenu réel par l'intermédiaire de l'obtention physique de ces classes.

## 2. OBTENTION DES CLASSES DIMENSIONNELLES

Pour obtenir les classes dimensionnelles il fallait d'abord disposer d'échantillons représentatifs. Pour ce faire, un prélèvement représentatif, sur le site d'Albi, de 200 kg de matière première a été effectué. Un quartage de la souche initiale a permis d'obtenir des lots représentatifs qui ont été conservés dans des sacs plastiques fermés, eux mêmes stockés dans des fûts étanches.

Pour obtenir les fractions, le moyen le plus rapide était sans nul doute la sélection pneumatique. Ce procédé a été écarté parce que les travaux antérieurs effectués par **M. A. Minoux [15]** avaient montré que les phénomènes d'attrition modifiaient notablement la dimension des particules. Aussi avons nous choisi de fractionner la cendre volante par tamisage par voie humide. La phase liquide choisie a été l'alcool éthylique pour ne pas modifier la réactivité des particules. Pour effectuer ce tamisage nous avons choisi les ultra sons comme mode d'agitation lorsque la maille des tamis était élevée. Pour les toiles les plus fines, le tamisage a été effectué à la main à l'aide d'un pinceau. Cette méthode expérimentale ne permet pas de traiter des quantités importantes, le procédé est long et fastidieux, mais nous souhaitons tout faire pour ne pas altérer la distribution granulaire. Les courbes de déconvolution nous ont permis de choisir les classes suivantes: refus de tamis de 80, 40 et 25 microns ainsi que le passant de 25 microns. Nous avons obtenu les quatre classes dimensionnelles portées sur la figure II-4 avec une classe dominante la classe D qui représente près de 57,60%.

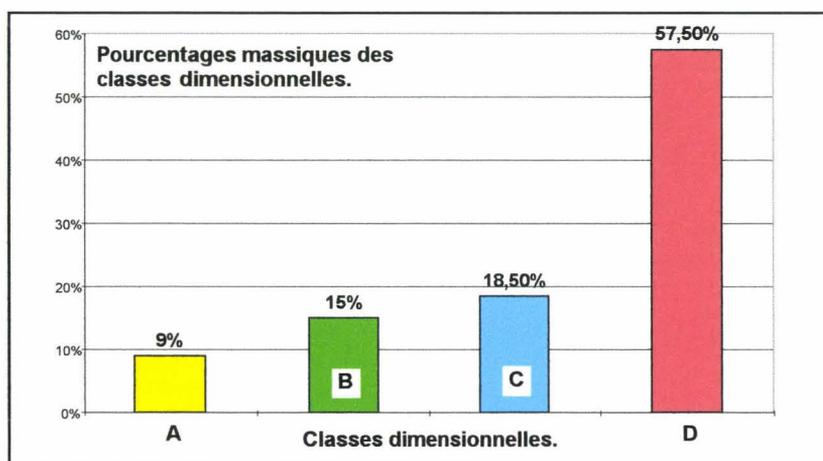


Figure II-4: Répartition massique des classes dimensionnelles.

## 2.1 Caractérisation et reconstruction dimensionnelle:

Les quatre classes et les modes de ces classes prévus par la déconvolution ont bien été obtenus (tableau AII-1 en annexe I), compte tenu de la technique d'obtention . Les distributions de A, B, C correspondent à des populations monodispersées. La classe D présente un étalement important, caractéristique d'un matériau polydispersé.

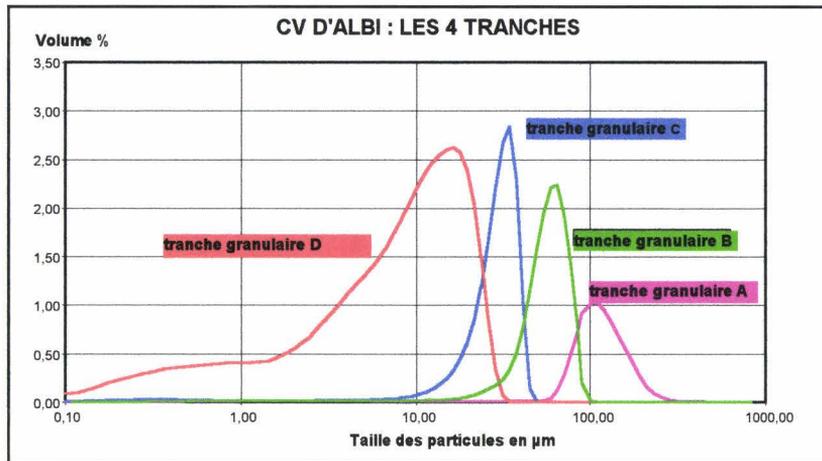


Figure II-5: Les 4 classes dimensionnelles.

La distribution granulométrique de la cendre volante brute de la figure II-5 et la distribution reconstituée à partir des quatre classes dimensionnelles se superposent correctement. Les quatre classes dimensionnelles y prennent tout naturellement leur place comme le montre la figure II-6.

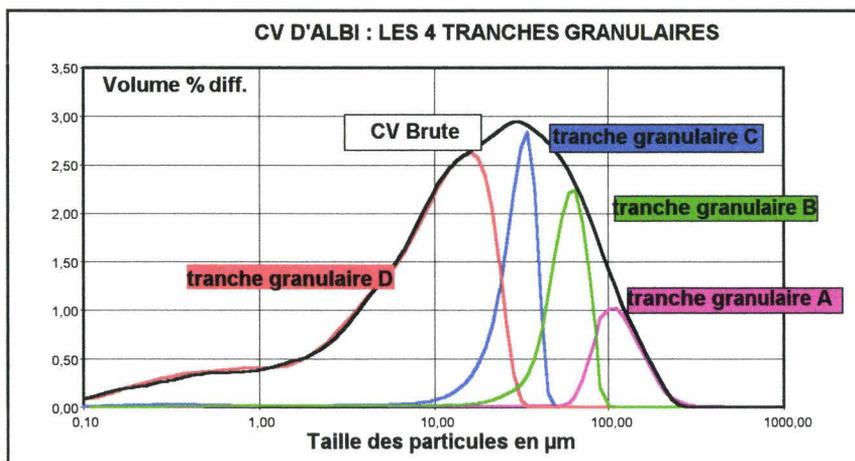


Figure II-6: les 4 populations dimensionnelles constitutives de la CV.

## 2.2 Caractérisation et reconstruction densimétrique:

La densité réelle des cendres volantes est une des rares constantes physiques à ne pas être normalisée. Compte tenu de la différence de densités qui existe entre les phases susceptibles d'être présentes (quartz : 2,65, verre : 2,5 à 2,7, mullite : 3,03, carbone : 1,2 à 2,0 sans compter la magnétite : 4,5 à 5,1) il était utile de lui consacrer un peu plus d'attention. Nous l'avons mesurée pour les fractions obtenues, la figure II-7 présente les résultats obtenus.

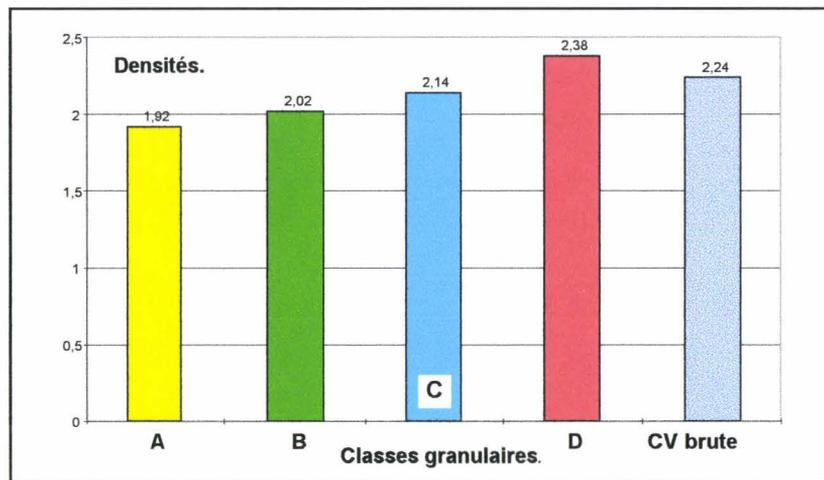


Figure II-7: Densités des classes dimensionnelles et de la CV brute.

Même si ce n'est que légèrement, la densité varie peu etr dans le sens inverse de la dimension (tableau AII-2 en annexe I).

La densité globale reconstituée à partir des densités des fractions et de leurs poids permet de retrouver la densité mesurée comme le montre la figure II-8 (tableau AII-3 en annexe I).

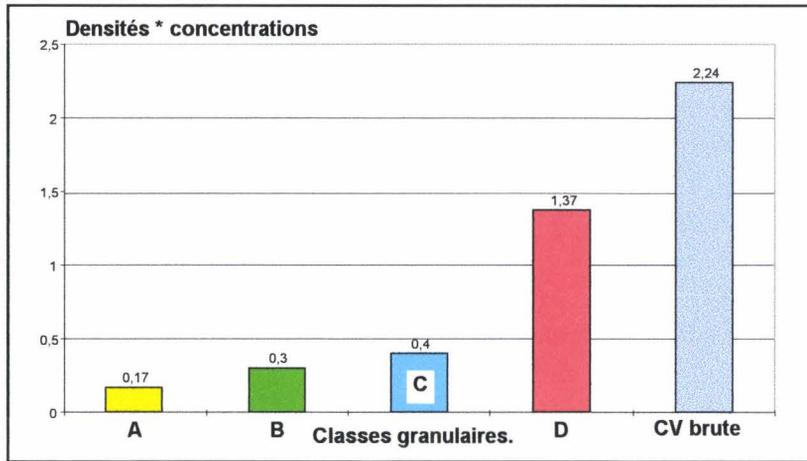


Figure II-8: Contribution des classes dimensionnelles à la reconstruction de la densité.

La densité ne semblait pas être une valeur présentant des effets de contraste avec la dimension.

### **2.3 Caractérisation et reconstruction surfacique:**

L'activité chimique ayant été toujours reliée à la surface de la cendre volante par la plupart des auteurs nous lui avons accordé une attention toute particulière. Compte tenu des résultats qui avaient été obtenus par **M.A. Minoux [15]** pour la cendre volante et qui n'avaient pas montré de corrélation entre les réactivités de produits issus du broyage et de la sélection, nous avons même redoublé d'attention. Tout comme M.A. Minoux, nous avons tenté de mesurer la surface par plusieurs techniques :

- la surface Blaine,
- la surface BET,
- l'aire massique déduite de la granularité.

### 2.3.1 Surface Blaine

Dans les cendres volantes c'est celle qui est la plus souvent mesurée. Les résultats sont portés sur la figure II-9 (tableau AII-4 en annexe I).

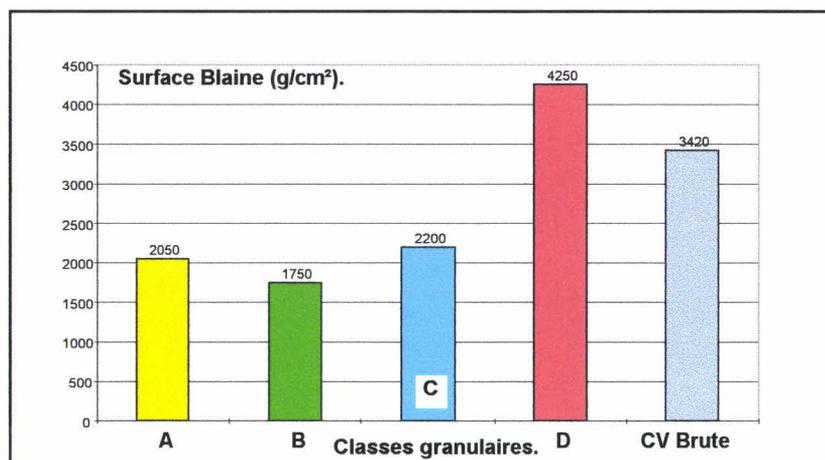


Figure II-9: Surfaces Blaine des classes dimensionnelles et de la CV brute.

Un fait majeur ressort de ces mesures. Il concerne la valeur de la classe A, plus élevée que celle qui était attendue. On verra que la surface Blaine de la classe A ( refus au tamis de  $80\mu\text{m}$ ) est due aux imbrûlés qui sont très poreux. La surface BET (figure II.11 p.35) qui prend aussi en compte les anfractuosités confirme cette idée. Ces écarts importants entre les classes vont cependant être lissés par leurs poids respectifs. La figure II-10 montre la reconstruction de la surface (tableau AII-5 en annexe I). On obtient des valeurs ( $3\ 300\ \text{cm}^2/\text{g}$ ) qui sont très voisines de celle déterminée sur la cendre volante réelle ( $3\ 420\ \text{cm}^2/\text{g}$ ). Cette valeur peut être attribuée, comme nous le verrons plus loin, à la tortuosité des particules et au principe de mesure de la surface Blaine basée sur la perméabilité. La valeur nettement plus élevée de la classe D confirme son étalement granulaire et sa population polydispersée.

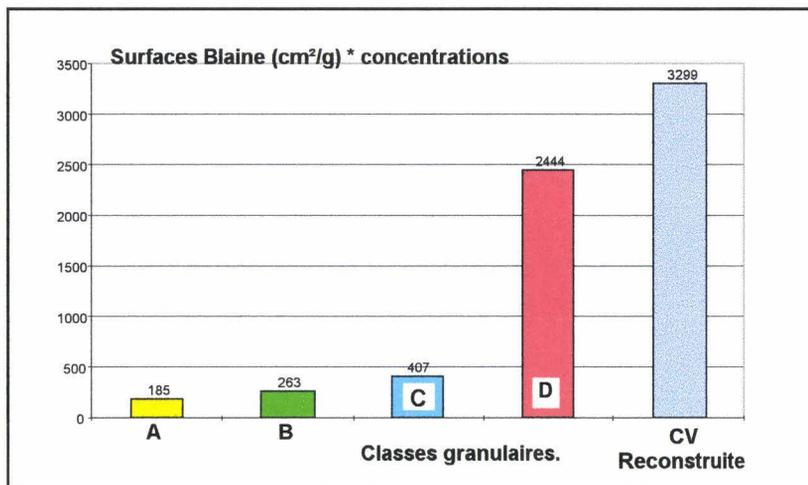


Figure II-10: Contribution des surfaces Blaine à la reconstruction de la CV.

### 2.3.2 Surface BET

La surface BET est la mesure idéale pour connaître la surface totale. Au-dessous du mètre-carré par gramme elle est souvent imprécise. Nous avons mesuré cette surface et les résultats sont portés sur la figure II-11 (tableau AII-6 en annexe I).

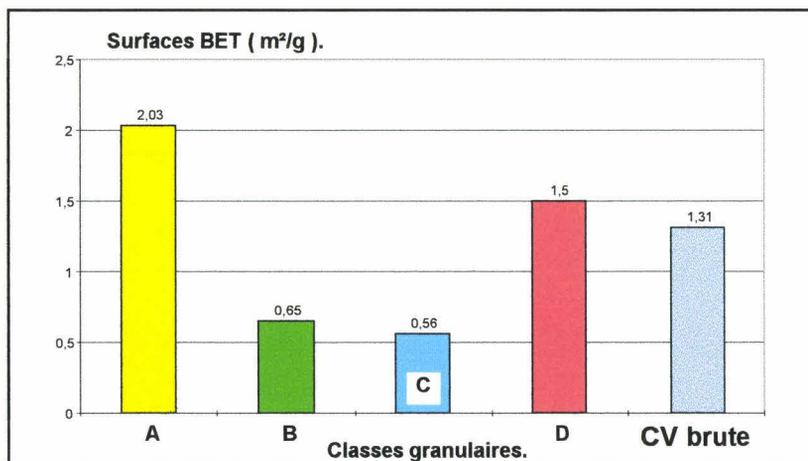


Figure II-11: Surfaces BET des classes dimensionnelles.

Les valeurs obtenues dépassent la valeur du  $m^2/g$ . Le résultat le plus notable reste cependant la surface spécifique élevée obtenue pour la classe granulaire A.

Là aussi lorsque l'on rapporte la surface BET au poids et que l'on reconstruit la surface de la cendre volante, la primauté de la classe D se confirme comme le montre la figure II-12 (tableau AII-7 en annexe I).

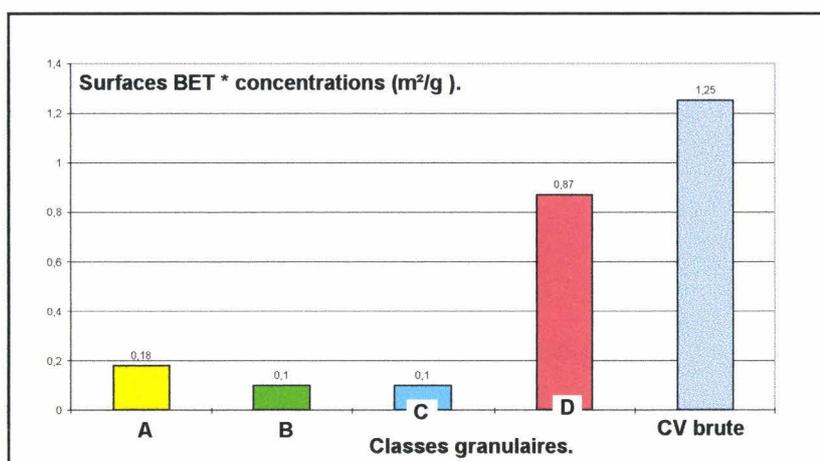


Figure II-12: Contribution des classes dimensionnelles à la reconstruction de la surface BET.

Les valeurs voisines trouvées, 1,27 par reconstruction et 1,31 mesurée, lissent complètement les différences.

### 2.3.3 Aire massique

Elle est déduite de la courbe granulaire par calcul et peut être rapprochée de la surface Blaine, à la tortuosité près, puisque le principe granulométrique de calcul suppose l'existence de sphères équivalentes.

La figure II-13 présente les résultats obtenus (tableau AII-8 en annexe I).

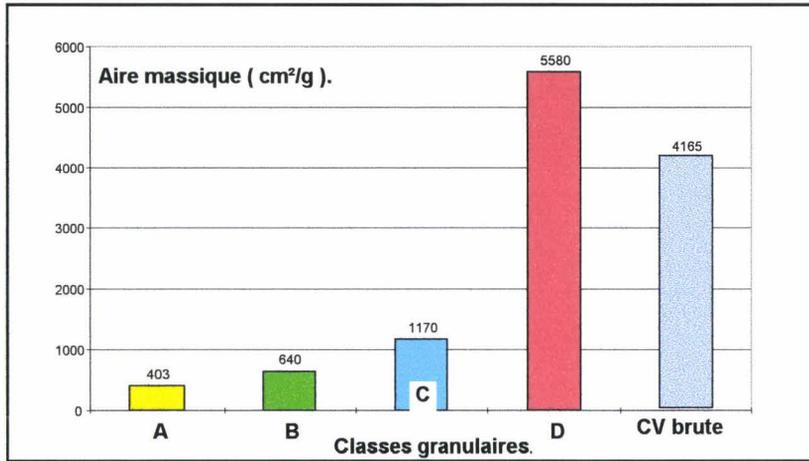


Figure II-13: Aires massiques des classes dimensionnelles de départ.

L'aire massique de la classe A est cette fois ci conforme à la logique du classement de tailles obtenu par tamisage. On peut se demander à juste titre si cette valeur et celle obtenue par Blaine ne sont pas plus qualifiées pour obtenir un véritable coefficient de tortuosité.

Là aussi si l'on reconstruit l'aire massique de la cendre totale à partir des poids (figure II-14), on retrouve, plus que la primauté, l'hégémonie de la classe D qui représente près de 90 % de la surface totale (tableau AII-9 en annexe I). Les valeurs expérimentales (4 165 cm<sup>2</sup>/g) reconstituées (3 560cm<sup>2</sup>/g) restent relativement voisines.

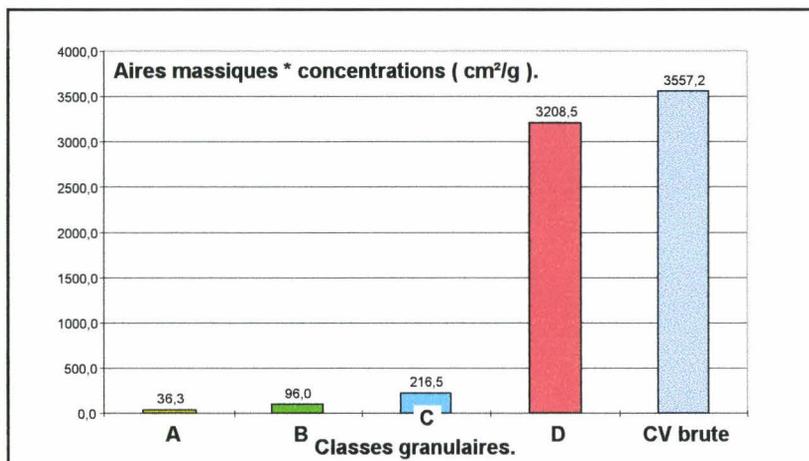


Figure II-14: Contribution des classes dimensionnelles à l'aire massique.

## 2.4 La surface: un paramètre difficile à choisir:

La comparaison des rapports Surface BET/Aire Massique pour des classes dimensionnelles (figureII-15) montre la spécificité de la classe A (tableau AII-10 en annexe I),.

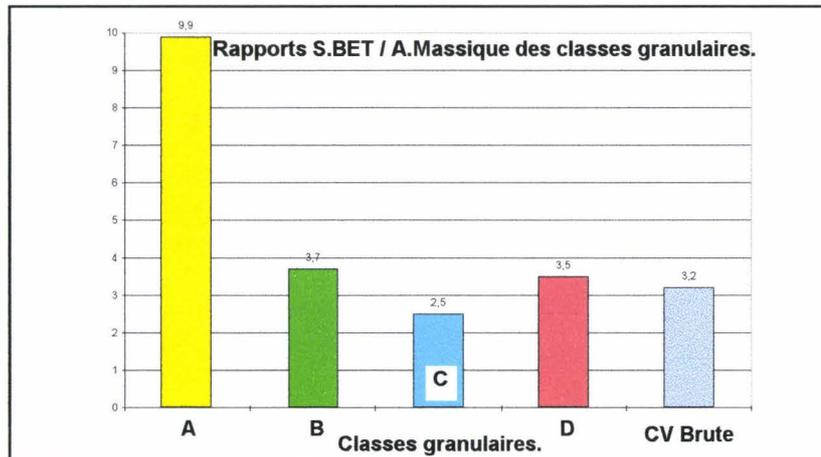


Figure II-15: Rapport S.BET / A.Massique des classes dimensionnelles.

Il n'est pas étonnant alors que l'élimination des particules grossières supérieures à 40 microns contribue à une régularisation de la cendre volante. Par ailleurs de nombreux auteurs ont confronté la valeur de la surface BET à l'aire massique et ont attribué ces différences à un coefficient de forme. La valeur obtenue (9,9) ne permet plus cette attribution. Cette valeur ne peut s'expliquer, comme nous le verrons plus loin, que par la présence des imbrûlés en quantité importante. Cette quantité importante a souvent échappé à la sagacité des expérimentateurs en raison de leur fragilité et de leur capacité à se diviser sous de faibles contraintes. M.A. Minoux l'avait déjà signalé et même démontré. Il faut voir là le résultat des précautions que nous avons prises pour obtenir nos classes dimensionnelles sans rupture des particules.

Ce rapport Surface BET/Aire Massique est si élevé que la reconstruction n'arrive pas à masquer les différences comme le montre la figure II-16. Il s'agit là peut-être d'un indice pertinent qui permettrait de déceler la présence des imbrûlés (tableau AII-11 en annexe I),.

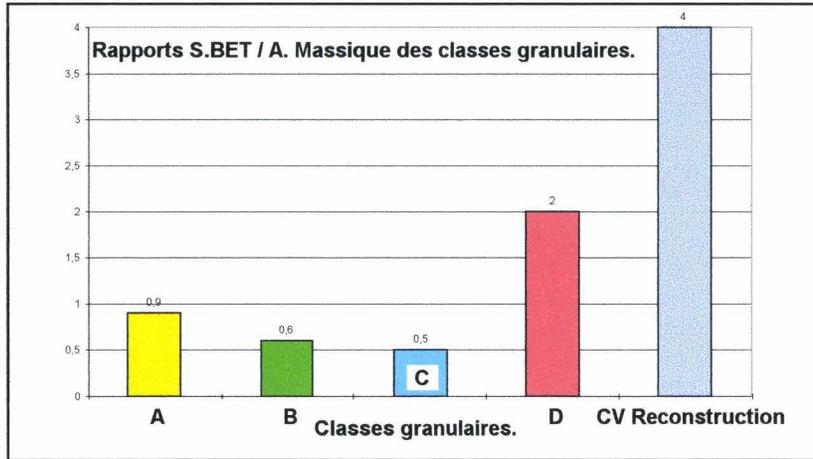


Figure II-16: Contribution des rapports S.BET / A.Massique à la reconstruction de la CV.

La surface, caractéristique fondamentale de l'activité chimique, doit donc être entourée d'une analyse approfondie. Cette surface reste très sensible à la fois au poids des populations et à la teneur des imbrûlés comme le montre la figure II-17.

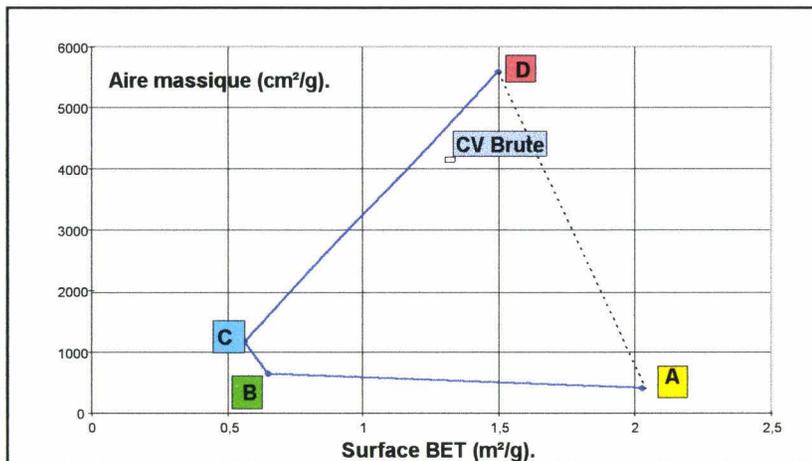


Figure II-17: Relation aire massique - Surface BET.

Les valeurs de la surface de la cendre volante brute vont dépendre à la fois de la finesse, du poids, de la fraction majoritaire et de la teneur des imbrûlés. Elle devient une propriété complexe et il faudra s'en souvenir lorsqu'on la reliera à des propriétés chimiques ou rhéologiques.

## 2.5 Caractérisation et reconstruction chimique:

La composition chimique de la cendre volante d'Albi et de ses fractions granulaires est d'une remarquable constance comme le montre la figure II-18 (tableau AII-12 en annexe I). Toutefois, le % de la silice varie de 52% (classe A) à 44% (classe D), alors que la moyenne se situe à 44.6%,

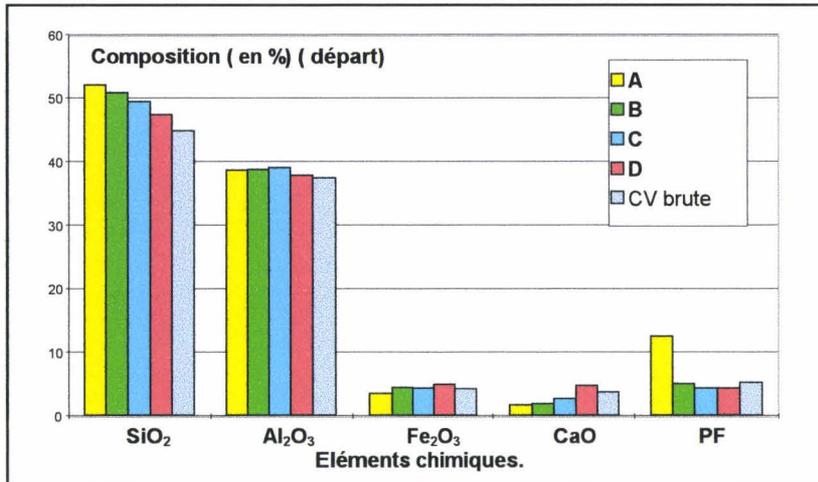


Figure II-18: Composition chimique des classes dimensionnelles de départ.

Quelques éléments de différenciation apparaissent :

- la valeur élevée de la perte au feu (13 %) de la classe A qui confirme la forte présence des imbrûlés et par là même les valeurs de surface élevée. Ces imbrûlés sont bien des particules de grosses dimensions pour la cendre volante d'Albi.
- la composition en silice varie légèrement. Elle augmente avec la dimension. Cette augmentation pourrait être reliée à l'existence de particules riches en silice (quartz) dans les fractions grossières en raison de la constante de la teneur en alumine.
- la classe la plus fine (D) est un peu plus riche en calcium.

La reconstruction de la composition est portée sur la figure II-19,(tableau AII-13 en annexe I),.

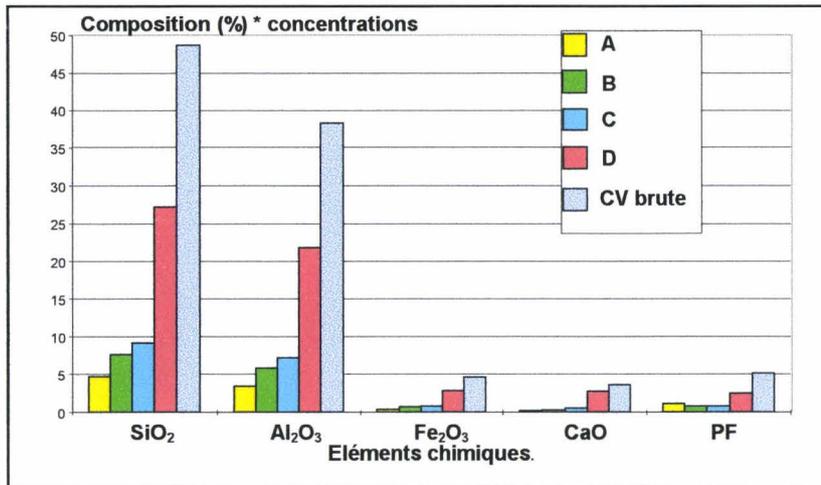


Figure II-19: Contribution des compositions chimiques des classes dimensionnelles à la reconstruction de la CV.

La contribution de la classe D lisse la totalité des différences et permet de considérer la cendre volante comme particulièrement homogène chimiquement. L'évolution de la quantité de quartz sera intéressante à suivre. Nous ne manquerons pas de le faire.

## 2.6 Caractérisation et reconstruction minéralogique:

### 2.6.1 Caractérisation de la cendre volante brute:

La figure II-20 présente les résultats obtenus par diffraction aux rayons X sur la cendre volante globale.

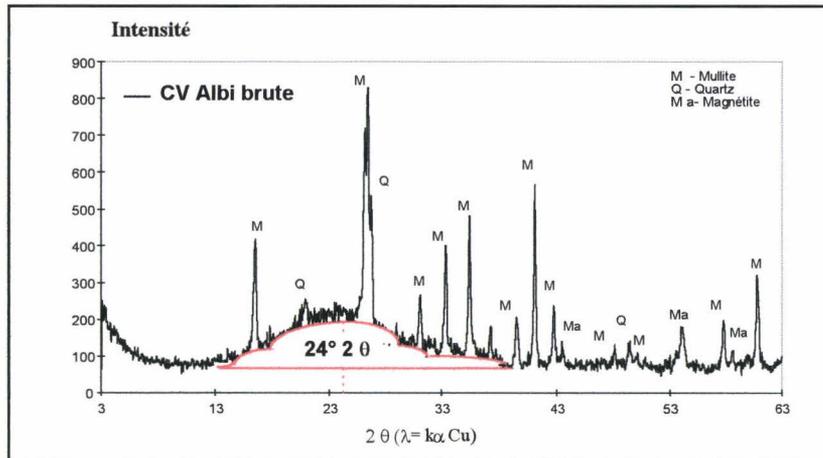


Figure II- 20: Diffractogramme de la cendre brute.

Nous avons retrouvé les résultats très souvent décrits dans la littérature. La cendre volante est constituée d'une fraction cristallisée comprenant le quartz, la mullite et la magnétite et d'une fraction amorphe représentée par l'existence d'un dôme pour les valeurs comprises entre 12 et 39° 2θ.

Cette simplicité et le poids des faits expérimentaux n'ont généralement pas suscité de commentaires particuliers. Cela mérite que l'on s'y arrête. Dans la cendre volante issue de la combustion du charbon à 1200 °C, on trouve des phases cristallisées de basse température (quartz), des phases désorganisées issues de processus de fusion suivis de refroidissements rapides et des phases cristallisées silico-alumineuses issues de processus de fusion suivis de refroidissements généralement lents.

Le moins que l'on puisse dire c'est qu'il s'agit de conditions très éloignées les unes des autres et cette coexistence méritait une discussion approfondie.

Pour approcher le comportement de la fraction minérale du charbon qui donne naissance à 1200°C à la cendre volante, on peut faire appel aux diagrammes pression/température souvent utilisés dans l'étude des équilibres et appliqués aux traitements thermiques et au métamorphisme.

### 2.6.2 le quartz

La silice se présente sous la forme de nombreuses variétés polymorphiques dont les champs de stabilité sont reportés sur la figure II-21.

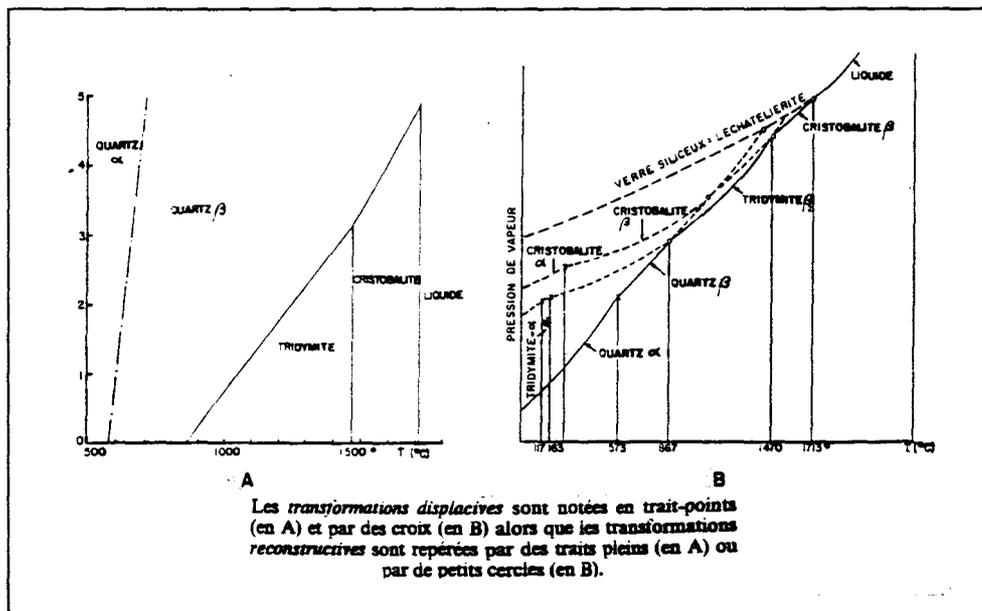


Figure II-21: Champs de stabilité de la silice (d'après Encyclopaedia Universalis [60]).

Signalons tout de suite qu'il existe deux possibilités de passage entre deux variétés polymorphiques:

- dans un premier cas, les deux variétés sont structurellement voisines et le passage de l'une à l'autre n'exige que de faibles modifications. Les transformations dites displacives sont obligatoires et se produisent quelle que soit la vitesse de refroidissement. C'est le cas de la réaction  $\text{Quartz } \alpha \rightleftharpoons \text{Quartz } \beta$ .

- dans un second cas, et lorsque les deux variétés sont structurellement différentes, le passage de l'un à l'autre est plus difficile et n'est plus obligatoire. Dans les transformations reconstructives, l'espèce de haute température pourra alors se substituer à l'état métastable si

le refroidissement est rapide. C'est le cas de la forme tridymite  $\beta$  qui ne donne pas le quartz  $\beta$  au refroidissement, mais la tridymite  $\alpha$ .

La présence du quartz dans la cendre volante peut s'expliquer par un retard très important à la transformation qui devrait avoir lieu à 867 °C (on serait dans le cas d'une transformation reconstructive). Ce retard important peut s'expliquer aussi par un effet de taille qui limite le transport de la chaleur et un facteur temps de séjour faible dans la chaudière.

La présence de quartz dans la cendre volante peut aussi s'expliquer par la succession des équilibres qui confirme deux transformations reconstructives:



Cette succession est peu probable, la tridymite  $\alpha$ , formée à basse température, n'ayant jamais été signalée dans les cendres volantes.

L'évolution de la quantité de quartz sera intéressante à suivre. Nous ne manquerons pas de le faire. D'ores et déjà, on peut avancer l'idée que c'est un minéral totalement hérité.

### 2.6.3 la mullite

La présence de mullite à 1200°C et à basse pression, équivalente de la sillimanite et de l'andalousite est par contre tout à fait compatible avec les diagrammes notamment celui du métamorphisme (Figure II-22).

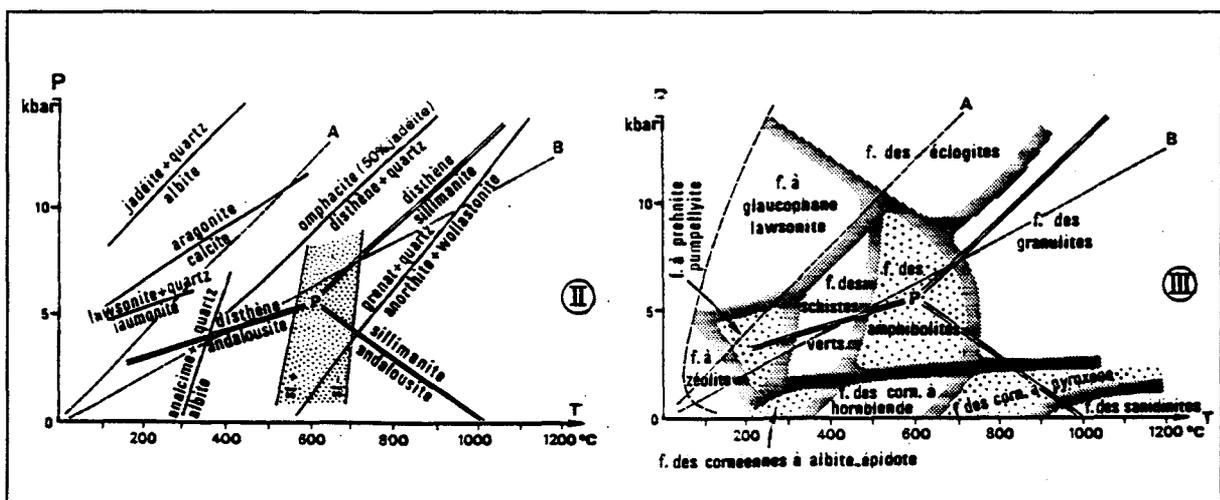


Figure II-22: Métamorphisme (d'après A.Foucault et J.F.Raoult [61] page 198).

La cristallisation de la mullite exige des températures de synthèse élevées, des temps de séjour courts ou des vitesses de refroidissements lentes selon la composition en silice et alumine

lorsque les produits de départ sont les constituants de base. La figure II-23 présente le diagramme  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  classique des procédés céramurgiques.

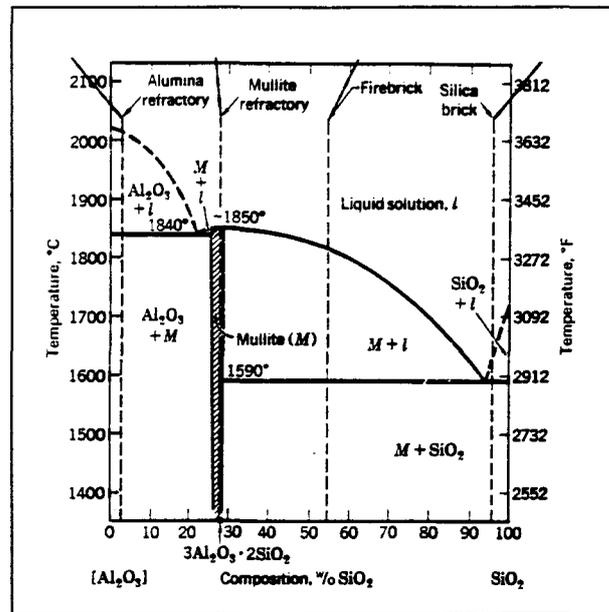


Figure II-23: Diagramme  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (d'après W. F. Smith [62] page 89).

Signalons tout de suite que la cristallisation de la mullite peut-être plus rapide grâce à des matières premières de choix, notamment la kaolinite.

#### 2.6.4 Les structures désorganisées:

Elles sont elles aussi conformes au diagramme de fusion des composés matériels silico-alumineux (figure II-24), la température des gaz de combustion étant au delà de la ligne  $\gamma$  2 et  $\beta$  2 représentant la fusion d'un basalte et d'un granite (en l'absence de vapeur d'eau). Cependant leur permanence à basse température suppose des vitesses de refroidissement très rapides. Cela est généralement admis par la plupart des auteurs.

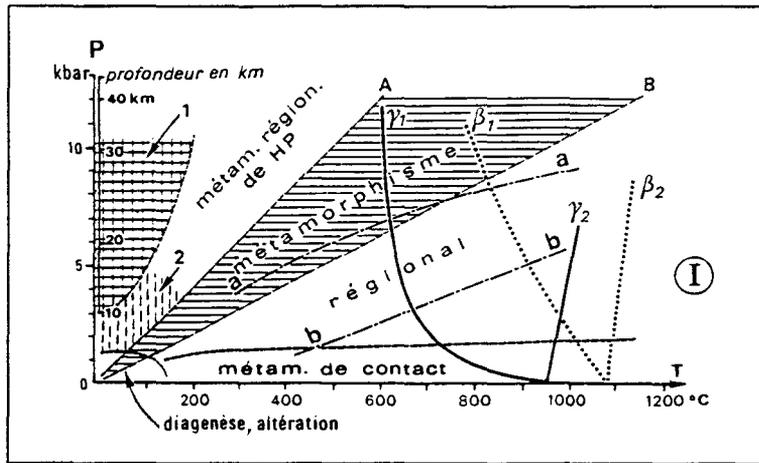


Figure II-24: Métamorphisme (d'après W. F. Smith [62] page 98).

### 2.6.5 Magnétite:

La présence de magnétite seule est tout à fait compatible avec le diagramme (Figure II-25). Elle peut l'être aussi en présence d'hématite.

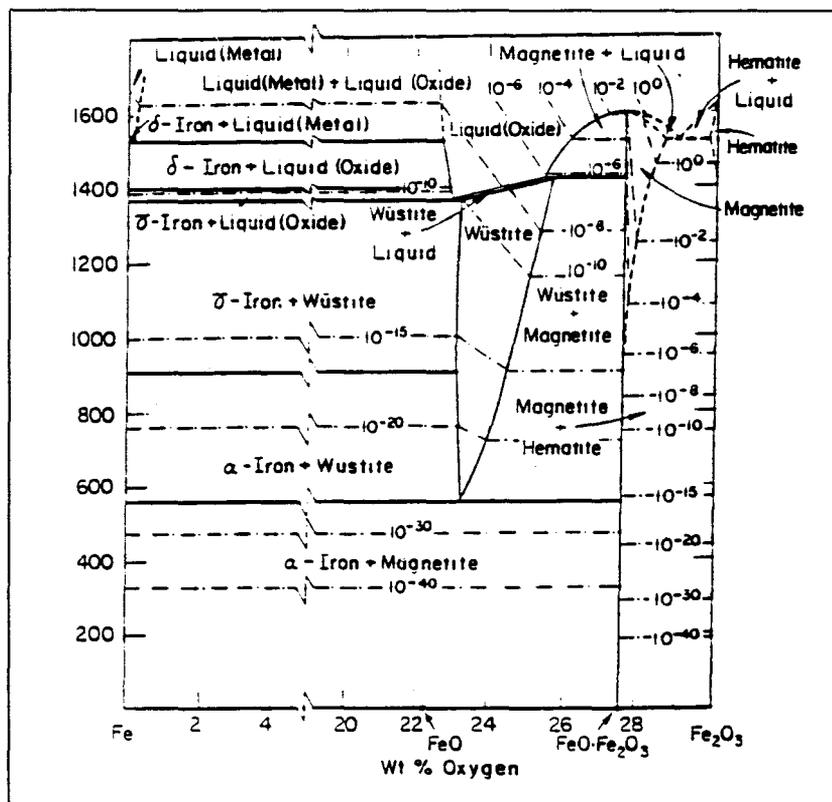
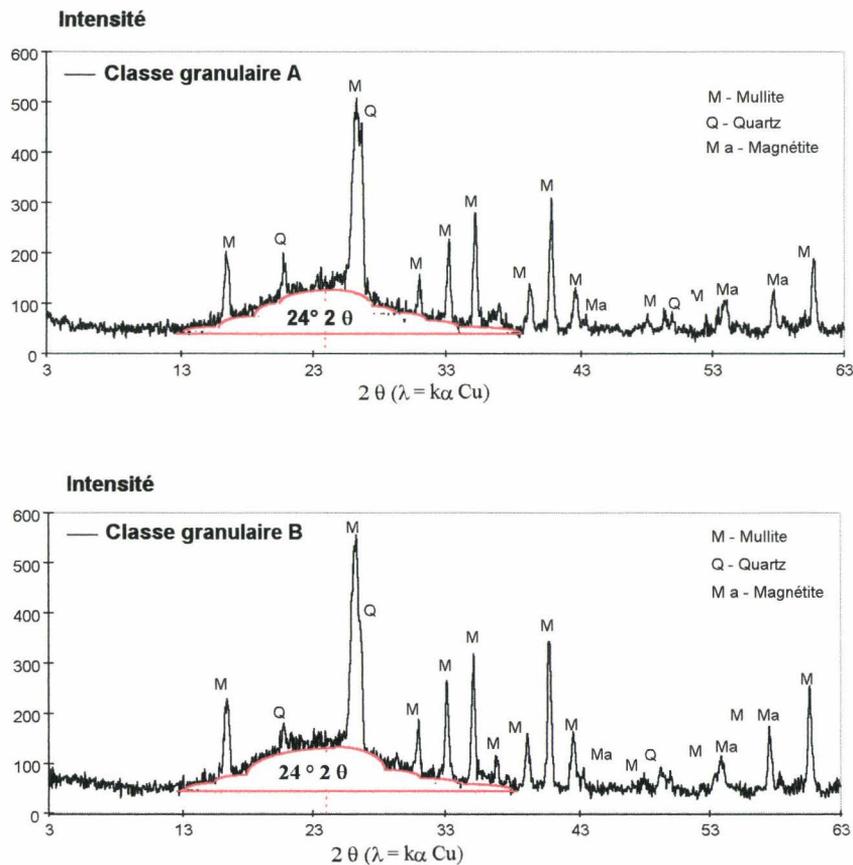


Figure II-25: Diagramme de phase du fer (d'après Encyclopaedia Universalis [63] page 387).

L'existence d'une paragenèse quartz-mullite-silico aluminates amorphes est difficilement compatible avec les paramètres couplés températures-temps. L'association quartz-verre qui suppose des temps de séjour courts est « anormale ». L'existence d'une quantité importante de mullite suppose un temps de cristallisation rapide et donc une sélection de la nature du solide qui lui donne naissance. Nous verrons l'importance de cette condition dans la dernière partie de ce mémoire. L'indice quartz (minéral hérité) / mullite (minéral néoformé), peut être un indicateur intéressant à suivre.

## 2.7 Caractérisation minéralogique des classes dimensionnelles:

L'analyse minéralogique des classes dimensionnelles (Figure II-26) permet de retrouver la paragenèse quartz, mullite, magnétite, phases amorphes et une grande similitude. A peine peut-on remarquer que la classe A est un peu plus riche en quartz et possède un dôme à l'allure très légèrement différente des classes B, C et D qui présentent quant à elles des quantités de mullite un peu plus importantes.



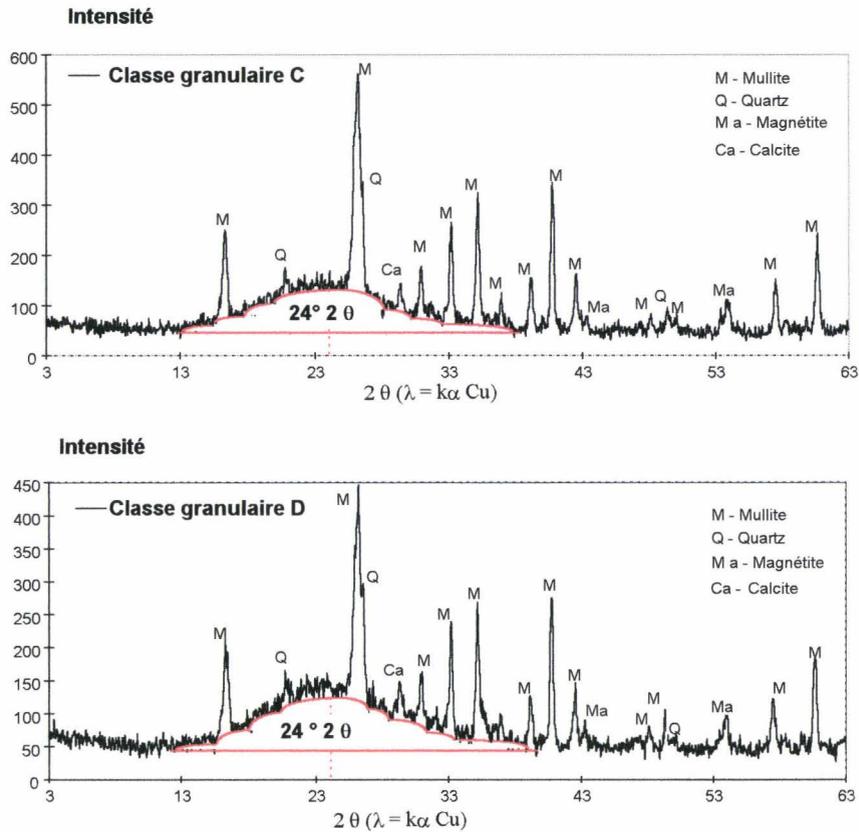


Figure II- 26: Diffractogrammes des 4 classes dimensionnelles.

La quantification des phases de la cendre volante d'Albi a été réalisée par **M.A. Minoux [15]**. Les phases cristallisées ont été dosées avec des étalons internes et le taux de verre par l'intermédiaire du calcul de la composition potentielle. Les résultats sont portés sur la figure II-27 (tableau AII-14 en annexe I) et (tableau AII-15 en annexe I),.

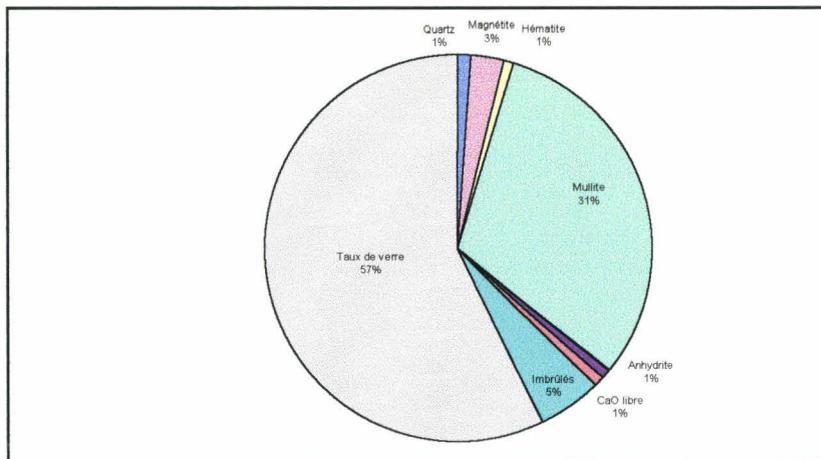


Figure II-27: Répartition phases cristallines - taux de verre de la CV.

La quantification des phases amorphes et la composition potentielle ont permis d'établir le tableau II-1 suivant (en prenant comme hypothèse la constance de la quantité de mullite : 31%) :

	Composition potentielle	Surface du dôme
CV	51,2	980
Classe A	59,6	1 024
Classe B	58,6	827
Classe C	57,4	859
Classe D	54,1	886

Tableau II-1: Surfaces des dômes vitreux des fractions granulaires de la CV.

Ces valeurs obtenues pour les taux de verre de la cendre volante sont légèrement plus faibles que celles déterminées par **M.A.Minoux [15]**. Celles des fractions granulaires se différencient légèrement. Les classes A, B et C présentent des valeurs un peu plus élevées. Les taux de mullite sont aussi un peu plus élevés dans les classes B, C et D. Cela peut paraître incohérent, mais nous verrons dans la dernière partie l'importance de cette observation. De la même façon la classe D, la plus fine, présente des valeurs de taux de verre un peu plus faibles. La faible dimension des particules qui la composent la prédisposait pourtant à la trempe. Là aussi, cela peut paraître incohérent, mais nous verrons dans la dernière partie l'importance de cette observation.

Comme **Laquapellerie [17]** et **M.A. Minoux [15]**, nous n'avons pas pu relier les surfaces des dômes au taux de verre. La classe A présentait des valeurs nettement plus élevées et comme nous l'avons déjà signalé un dôme d'une géométrie particulière. Cette classe A était aussi celle qui possédait les quantités les plus importantes d'imbrûlés. Un traitement par calcination à une température de 450 °C, suivi d'une analyse de cristallographie portée sur la figure II-28 ont permis de constater une nette diminution du dôme et le retour à une allure plus classique.

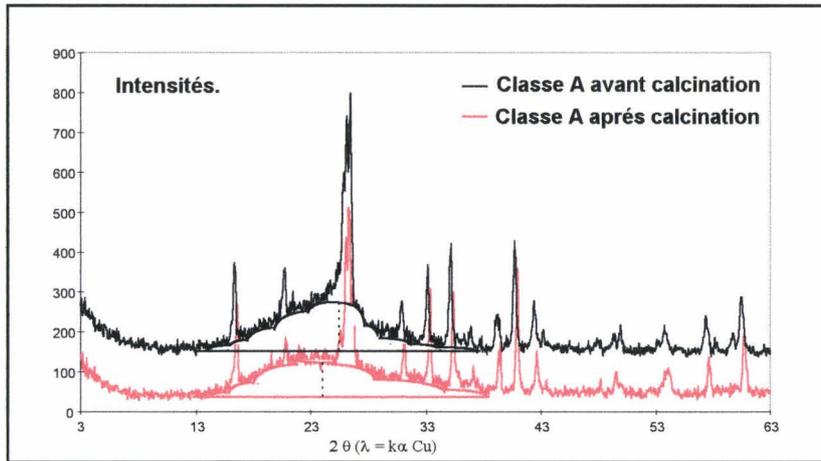


Figure II-28: Diffractogramme de la classe A après calcination.

Puisque la température de calcination à 450 °C ne modifie guère le spectre de raies, la diminution de la surface du dôme peut être attribuée au départ des imbrûlés et donc à des structures carbonées désorganisées présentes dans les cendres.

### 3. RECONSTRUCTION DE LA CV D'ALBI

Encore une fois, mais on n'insistera jamais suffisamment, la reconstruction de la cendre volante à partir des caractéristiques des classes et de leurs poids respectifs présentée dans les figures II-29 et II-30 atténue fortement les différences. Le poids de la classe D est tel que la cendre volante brute présente les caractéristiques de la classe D. Les petites différences observées ont été souvent attribuées à la variabilité et à l'échantillonnage.

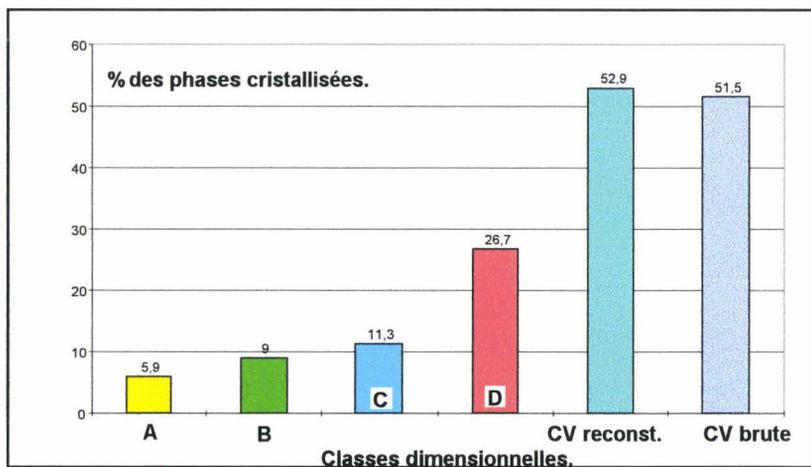


Figure II- 29: Contribution des phases cristallisées à la reconstruction de la CV.

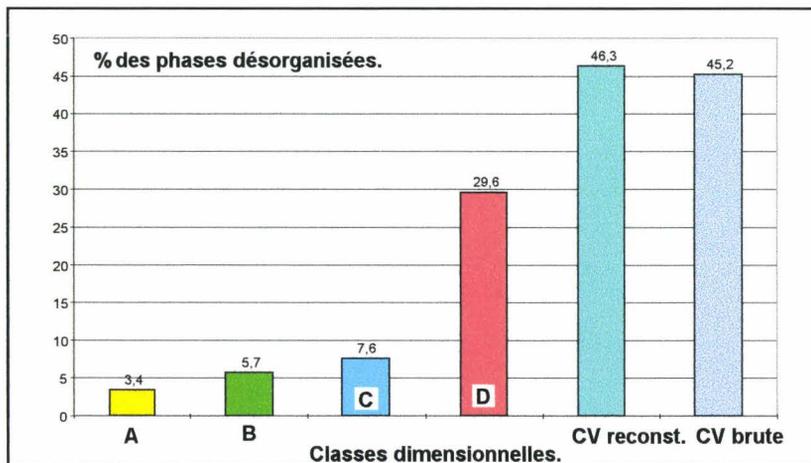


Figure II- 30: Contribution des phases amorphes à la reconstruction de la CV.

## **4. CARACTERISATION ET RECONSTRUCTION MORPHOLOGIQUE**

La quantification de la contribution rhéologique souvent attribuée à la forme sphérique des particules (effet roulement à billes), nécessitait une méthode de caractérisation qualitative et quantitative des particules. Après l'observation classique des particules au microscope, une approche micrographique sur sections polies, à l'aide du microscope métallographique a été proposée et mise au point par M.A.Minoux [15]. Elle a permis de mettre en évidence pour les cendres silico-alumineuses cinq types de grains en fonction de leurs microstructures. On reprendra ci-dessous cette typologie *in extenso*.

### **4.1 Type I : Sphères pleines et sphères creuses**

*Il regroupe tous les grains de géométrie sphérique. Cette morphologie est souvent invoquée pour expliquer l'amélioration de la maniabilité obtenue avec les cendres volantes. On trouve par ordre d'importance:*

- des sphères pleines,*
- des sphères creuses.*

*Il s'agit de grains dont la taille varie de un à quelques dizaines de microns. Ils se caractérisent par un faible pouvoir réflecteur (teinte grise). Ils ne polarisent pas la lumière et sont isotropes ou cubiques avec des réflexions internes sans teinte caractéristique: il s'agit de grains vitreux.*

### **4.2 Type II :Grains alvéolaires**

*Il est constitué de grains « vésiculeux » ou « spongieux », nous dirons alvéolaires. Le nombre et la taille des vésicules de ces particules sont variables. Ces grains sont parfois polyphasés. La taille de ces particules varie de quelques microns à quelques centaines de microns. Leur faible pouvoir réflecteur et leur isotropie montrent qu'il s'agit là encore de verres. Pour les grains polyphasés, les différentes phases n'ont pu être identifiées précisément à cause de leurs faibles dimensions et des réflexions internes qui masquent leur éventuelle anisotropie. Ce type de grain est celui qui est souvent invoqué pour expliquer les fortes demandes en eau et les consommations d'adjuvants.*

### **4.3 Type III : Oxydes métalliques**

*Il est composé de grains présentant un pouvoir réflecteur élevé par rapport aux deux classes précédentes (éclat métallique gris avec une pointe de brunâtre) et une isotropie. Il s'agit de la magnétite, remplacée parfois par de l'hématite (de couleur blanche et anisotrope avec des réflexions internes rouges) suivant les plans de clivages (pseudomorphose en martite) ou sur les bordures. Ces magnétites de section arrondie présentent des structures lamellaires dendritiques ou « framboïdales ». Ces structures sont caractéristiques d'un refroidissement rapide.*

### **4.4 Type IV : Quartz et Corindon**

*Il est composé de tous les grains massifs à contours plus ou moins réguliers et de grande taille (supérieur à 200 microns). On distingue parmi ces grains:*

- de la mullite caractérisée par sa couleur grise, son faible pouvoir réflecteur, un mauvais poli et une réflexion interne blanche et très intense qui masque l'anisotropie,*
- du quartz qui se caractérise par une couleur grise et un très faible pouvoir réflecteur. La faible anisotropie est masquée par des réflexions internes claires,*
- du corindon qui se caractérise par un très mauvais poli, en raison de sa dureté élevée, un faible pouvoir réflecteur et des réflexions internes très intenses.*

### **4.5 Type V : les imbrûlés**

*Il regroupe les structures feuilletées ou vésiculaires présentant une couleur gris-brun-jaune, un pléochroïsme très fort (en transparence : phénomène d'absorption sélective de la lumière polarisée par les minéraux), un pouvoir réflecteur plus élevé que les autres types de grains et une anisotropie extrêmement forte. Il s'agit là de carbone. Quelquefois ces particules sont de grande taille (supérieure à 200 microns).*

*Ces grains se caractérisent par une forte porosité interne et ouverte très supérieure à celle des autres grains.*

Les résultats de l'analyse typologique avaient été aussi rapprochés de l'analyse des distributions granulaires. Des correspondances avaient été établies avec les modes de populations (figureII-31).

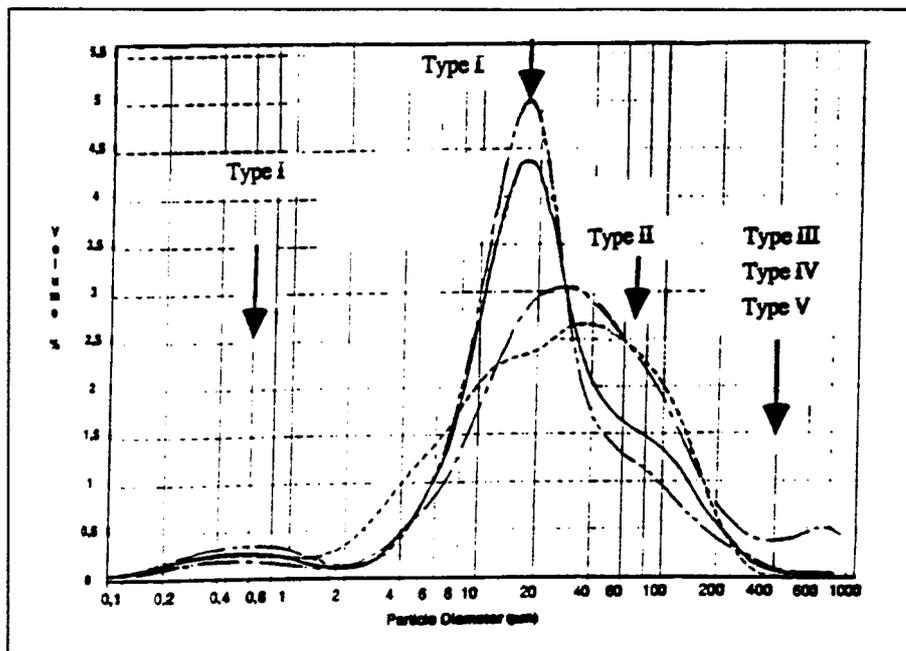


Figure II- 31: Répartition des familles granulaires (Thèse de M.A.Minoux [15] page 27).

Ces corrélations trouvaient essentiellement leur base dans les mécanismes de fusion-sphéronisation-trempe, généralement avancés pour expliquer les formes singulières des particules (Fisher G.L.[ 64], Natusch D.F.S.[65]). Dans tous ces mécanismes, la diminution des tailles jouait un rôle particulier.

Les observations que nous avons effectuées nous ont permis de constituer l'atlas photographique présenté en annexe. On y retrouve la plupart des descriptions morphologiques classiques que nous avons réunis sous le vocable de morphotypes ( pages 5 à 7 pour la cendre brute et de la page 8 à 17 pour les classes dimensionnelles) et les types de particules décrits par M.A. Minoux sous le vocable tomomorphotypes (pages 27 à 38).

Deux faits majeurs et nouveaux ont été mis en évidence:

- il n'a pas été possible d'effectuer de correspondance totale entre les types de particules et les modes de population. Les classes dimensionnelles sont constituées de tous types de particules même si on observe toujours que le nombre de particules sphériques augmente lorsque la dimension diminue.

La dimension ne semble pas être le critère unique de fractionnement et de répartition dans les classes. Bien évidemment comme on le verra plus tard, la densité interviendra.

- le second fait réside dans la présence, à l'intérieur des particules, d'inclusions de matière particulièrement visible pour les particules de grande dimension que l'on peut voir aux pages 32 et 34 de l'atlas photographique.

La présence d'inclusions dont il faudra examiner la nature de manière approfondie et signalée pour la première fois, suppose pour la formation des cendres volantes des mécanismes plus complexes que ceux de la simple fusion - expansion - sphéronisation.

#### **4.6 reconstruction tomo-morphologique:**

Nous avons d'abord procédé à un comptage sur les quatre classes dimensionnelles. 8000 particules ont été comptées. Bien évidemment, le comptage effectué au microscope se trouvait limité par le pouvoir de résolution de l'appareil. La taille moyenne des particules comptées étant de 18 microns et la taille de celles qui n'ont pu être comptées étant de 4 microns, seule la classe D était affectée dans la reconstruction qui ne pouvait être complète.

Pour avoir une idée de la cendre volante globale, il était nécessaire d'effectuer un comptage supplémentaire avec un outil ayant un pouvoir de résolution plus élevé. La distribution granulaire nous a permis d'estimer le pourcentage de la classe D ignoré par le comptage, soit 50%. Pour caractériser complètement la cendre volante, il fallait effectuer au microscope électronique à balayage un comptage de 200.000 particules inférieures à 10 microns. Il nous a paru plus raisonnable d'extrapoler le comptage grâce au calcul des volumes respectifs à partir de la distribution granulaire.

#### 4.7 Reconstruction en nombre de la cendre volante brute

Elle est portée sur la figure II-32 et montre la prédominance des particules de type I.

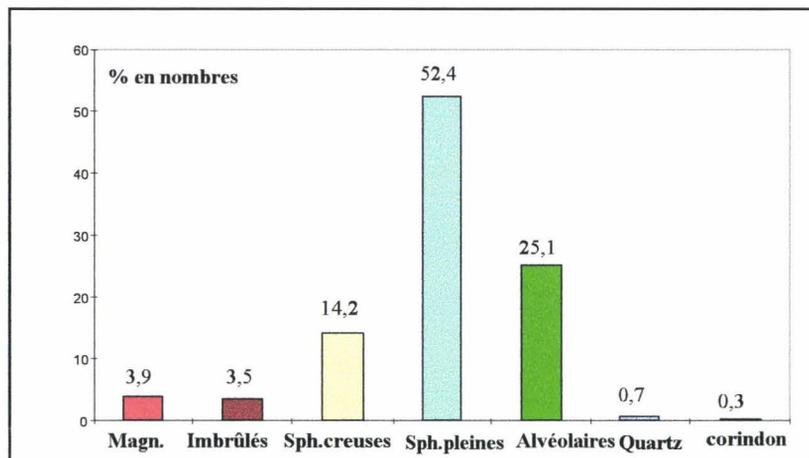


Figure II-32: Répartition en nombre des familles de grains.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par **M.A.Minoux** [15] est portée dans le tableau ci-dessous:

	Type I	Type II	Type III	Type IV	Type V
M.A.Minoux	32	38	1	8	21
Nos résultats	66.56	25.13	3.89	8	3.5

Tableau II- 2: Corrélation avec les résultats de **M.A.Minoux**.

Les différences peuvent être aisément expliquées:

- dans la méthode utilisée par **M.A.Minoux**, la classe D, la plus riche en particules de type I est la plus élevée en poids, avait été occultée à 50%. On voit ici tout l'intérêt de l'extrapolation à partir de la distribution granulaire, même si le résultat reste approché,

- les particules de cendres volantes très fragiles sont très sensibles au mode d'obtention et les phénomènes d'attrition ont tendance à multiplier leur nombre.

L'affectation des particules comptées et extrapolées dans les classes dimensionnelles présentée à la figure II-33 permet d'abord de montrer la prépondérance des particules sphériques. Cette affectation permet surtout de montrer que la dimension n'est pas un critère permettant le classement morphologique. Dans toutes les classes, tous les types restent représentés même si on observe davantage de particules sphériques dans les fines. Là aussi, un fractionnement à 40 microns permet de régulariser la morphologie des fines et d'augmenter leur quantité comme l'a montré le procédé de sélection.

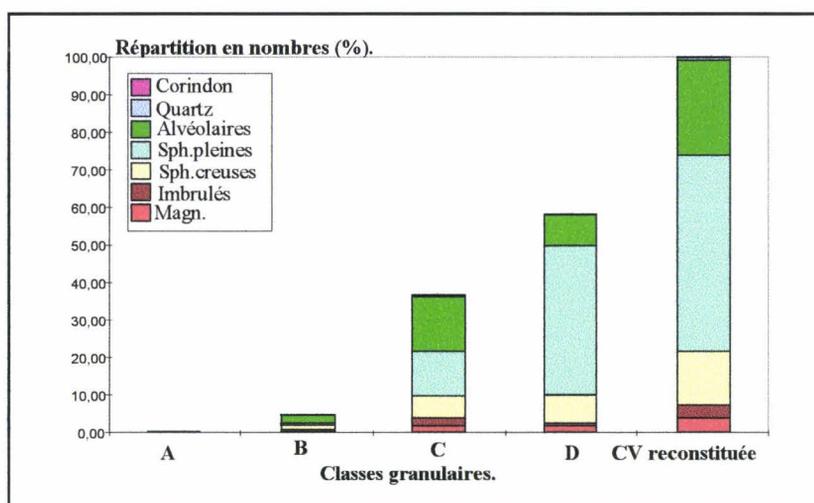


Figure II-33: Répartition en nombre des familles de grains dans les classes dimensionnelles.

On comprend mieux maintenant les très forts contrastes donnés par le comptage typologique dans les cendres volantes et qui ont été imputés à la technique d'analyse dans un premier temps. Il faut voir là l'influence conjointe de la distribution granulaire, de la dimension de coupure et de la nature de la cendre volante.

#### 4.8 Reconstruction des surfaces:

L'assimilation de toutes les particules à des sphères a permis de reconstruire les surfaces et de les affecter aux classes dimensionnelles. Les figures II-34 et II-35 permettent d'apprécier la primauté de la classe D et des particules sphériques.

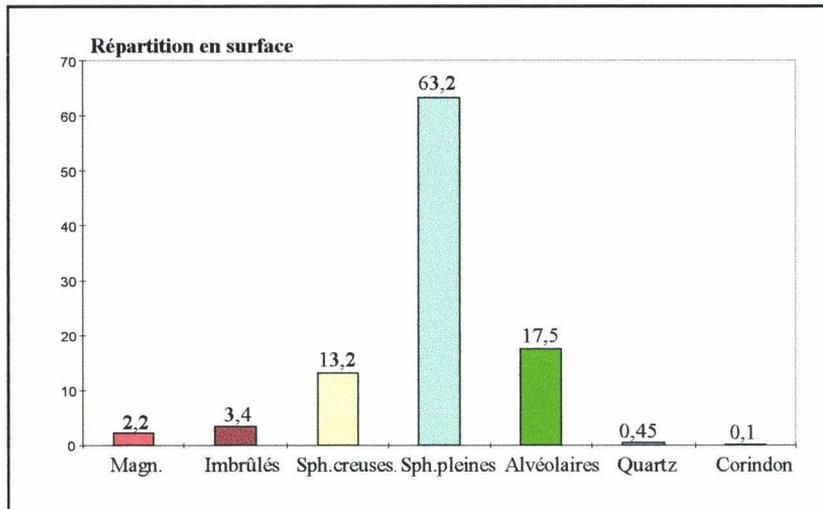


Figure II-34: Répartition en surface des familles de grains.

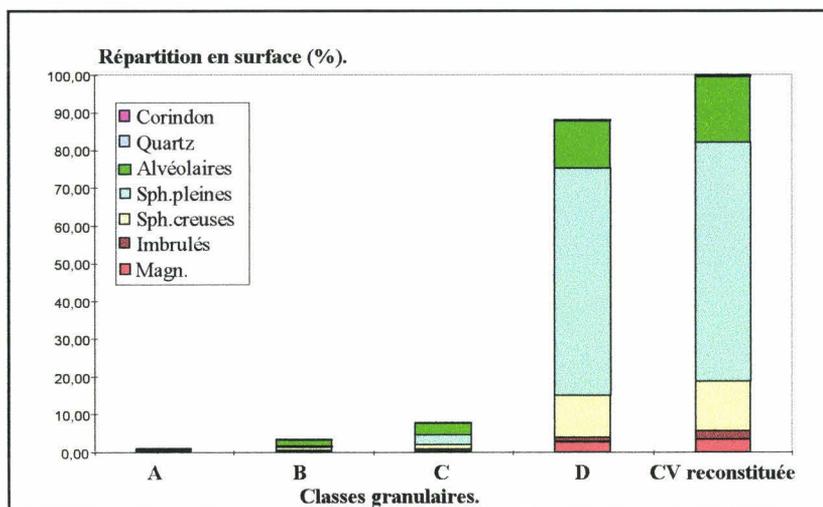


Figure II-35: Répartition en surface des familles de grains dans les classes dimensionnelles.

Le plus important reste tout de même le rapprochement saisissant que l'on peut faire entre la figure II-35 et la figure II-14 représentant l'aire massique. L'analyse typologique et l'extrapolation effectuée sur les petites particules semblent être toutes les deux pertinentes.

#### 4.9 Reconstruction des volumes:

A partir de la dimension et de la surface, il était aisé de passer au volume. Les figures II-36 et II-37 présentent les résultats obtenus.

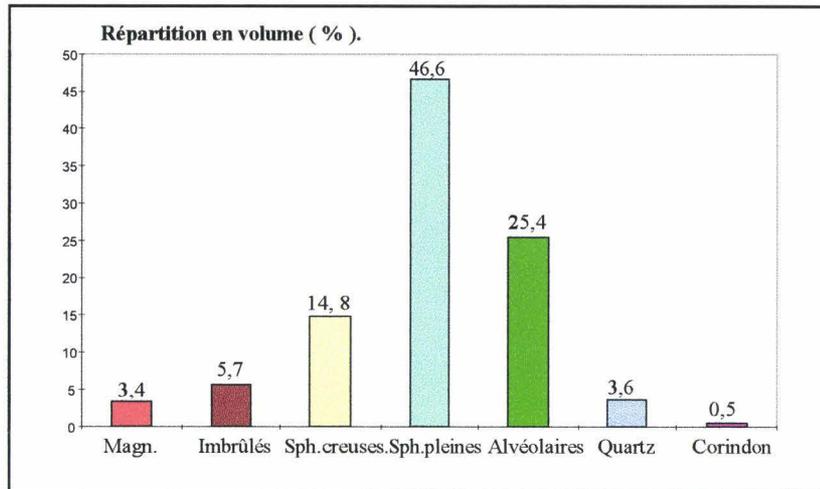


Figure II-36: Répartition en volume des familles de grains.

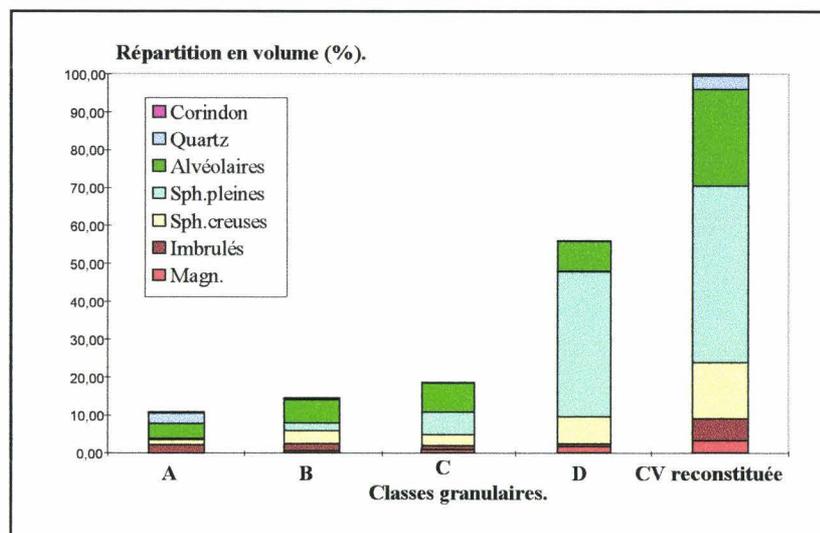


Figure II-37: Reconstruction en volume des familles de grains dans les classes dimensionnelles.

L'enrichissement en particules sphériques des classes D et à contrario celui des particules d'autres types dans les classes de dimensions plus élevées, modifie notablement l'influence volumique. Les particules de type I voient leur impact diminuer au profit des particules alvéolaires. La contribution surfacique que l'on peut relier à l'activité chimique et la contribution volumique que l'on peut relier à l'activité physique, seront des contributions qui peuvent varier d'une manière notable. Bien évidemment, une coupure à 40 microns, qui élimine les classes les plus riches en particules alvéolaires lissera cette différence. Tout logiquement aussi, les modes de manutention influenceront notablement sur la taille des imbrûlés et leurs composantes volumiques et surfaciques et ce, en fonction de leurs quantités. La cendre volante est bien un matériau complexe où la part des contributions sera toujours complexe à évaluer.

#### **4.10 Reconstruction en poids:**

A partir des mesures de densités, nous avons pu reconstruire les contributions massiques des types de grains et le poids des classes dimensionnelles: les résultats sont portés sur les figures II-38 et II-39 .

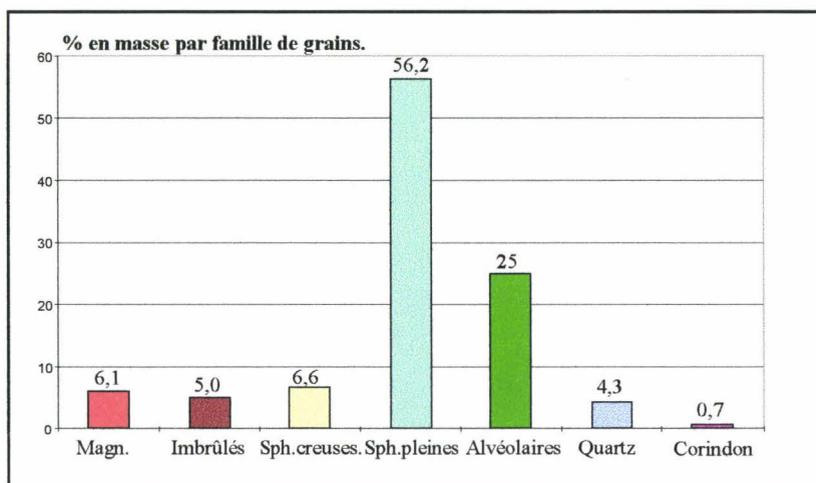


Figure II- 38: Reconstruction en masse par famille de grains dans les classes dimensionnelles.

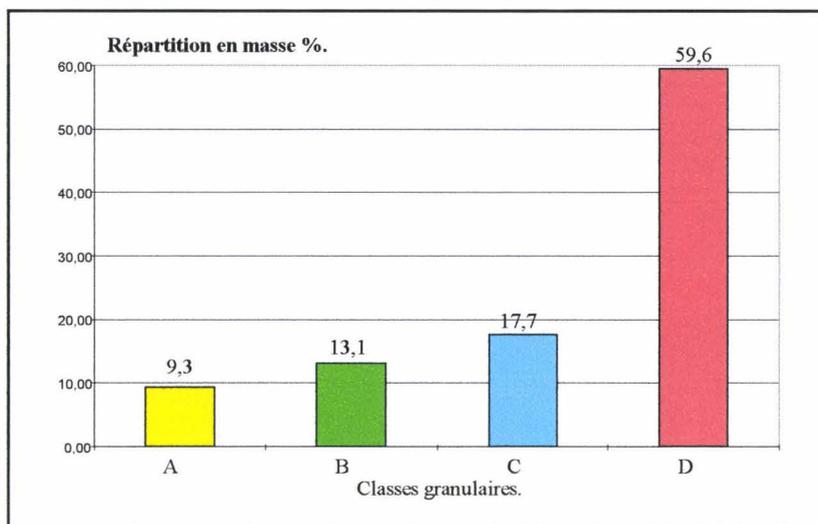


Figure II-39: Répartition en masse reconstituée des familles de grains.

Là aussi, le rapprochement de cette répartition avec la répartition des masses des classes obtenues par tamisage (reportée sur la figure II-40) ci-dessous est saisissante.

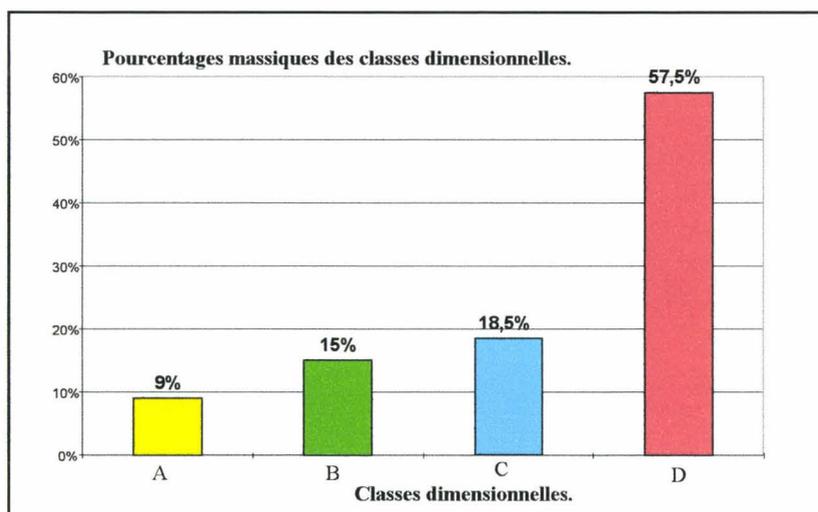


Figure II-40: Répartition massique réelle des classes dimensionnelles.

## CONCLUSIONS

L'analyse typologique, effectuée avec les précautions qui s'imposent, a permis de reconstruire la plupart des propriétés de la cendre volante: surface, volume, forme, masse, avec une concordance qui nous a même quelquefois surpris. Cette concordance a nécessité à côté d'une bonne connaissance de la distribution des populations, une bonne connaissance du type de particules. Hélas, la dimension seule, ne permet pas de les concentrer suffisamment pour pouvoir les étudier plus à loisir. Il était utile de disposer de propriétés supplémentaires pour élever la concentration de ces particules et mieux les étudier.

Puisque les propriétés chimiques étaient d'une remarquable opacité et les caractéristiques minéralogiques d'une remarquable constance, nous nous sommes tournés vers des propriétés physiques : densité et susceptibilité magnétique.

## CHAPITRE III

# FRACTIONNEMENT DIMENSIONNEL, DENSIMETRIQUE et MAGNETIQUE. CARACTERISATIONS et RECONSTRUCTION.

### 1. INTRODUCTION:

La dimension ne s'est pas révélé être une propriété physique pour concentrer et récupérer les populations. L'analyse minéralogique et tomomorphologique laissent deviner l'existence d'un spectre densimétrique beaucoup plus large: particules ferriques (4.5 à 5.1), quartz (2.65), verre (2.5 à 2.7), mullite (3.03), carbone (1.2 à 2.0).

Par ailleurs, de nombreux auteurs dont **Hemmings [73]**, ont signalé l'existence d'un spectre densimétrique très large de 0.8 à plus de 4. Cette existence a même permis de mettre en oeuvre des procédés de récupération de particules creuses par simple lagunage et leur commercialisation comme substituts de billes creuses fabriquées industriellement (**Ruckebusch J.M.[86]**).

Il y avait donc intérêt à utiliser l'existence de ce spectre densimétrique large que l'on pouvait heureusement coupler à un spectre de susceptibilité magnétique.

A vrai dire, nous avons simplement donné une réalité au programme de recherche proposé par **A.Jarrige** dès 1971, que nous reproduisons ci-dessous in extenso et en partie.

#### **Problèmes scientifiques non résolus relatifs aux cendres volantes (d'après A.Jarrige)**

I.- *Etude analytique générale des cendres* (cendres de foyer, cendres volantes, cendres fondues) de diverses origines. Examen de différentes sortes de minéraux qui les composent. Séparation ou concentration de ces minéraux dans certaines fractions, et en exploitant les facteurs d'hétérogénéité physique.

### 1.1 Flow Sheet de traitement des cendres volantes:

Conformément aux procédures minéralurgiques, nous avons établi un diagramme de traitement (diagramme d'écoulement de matière), comportant 3 opérations unitaires étagées de manière à élever les performances des opérations de séparation. La Figure III-1 présente ce synoptique.

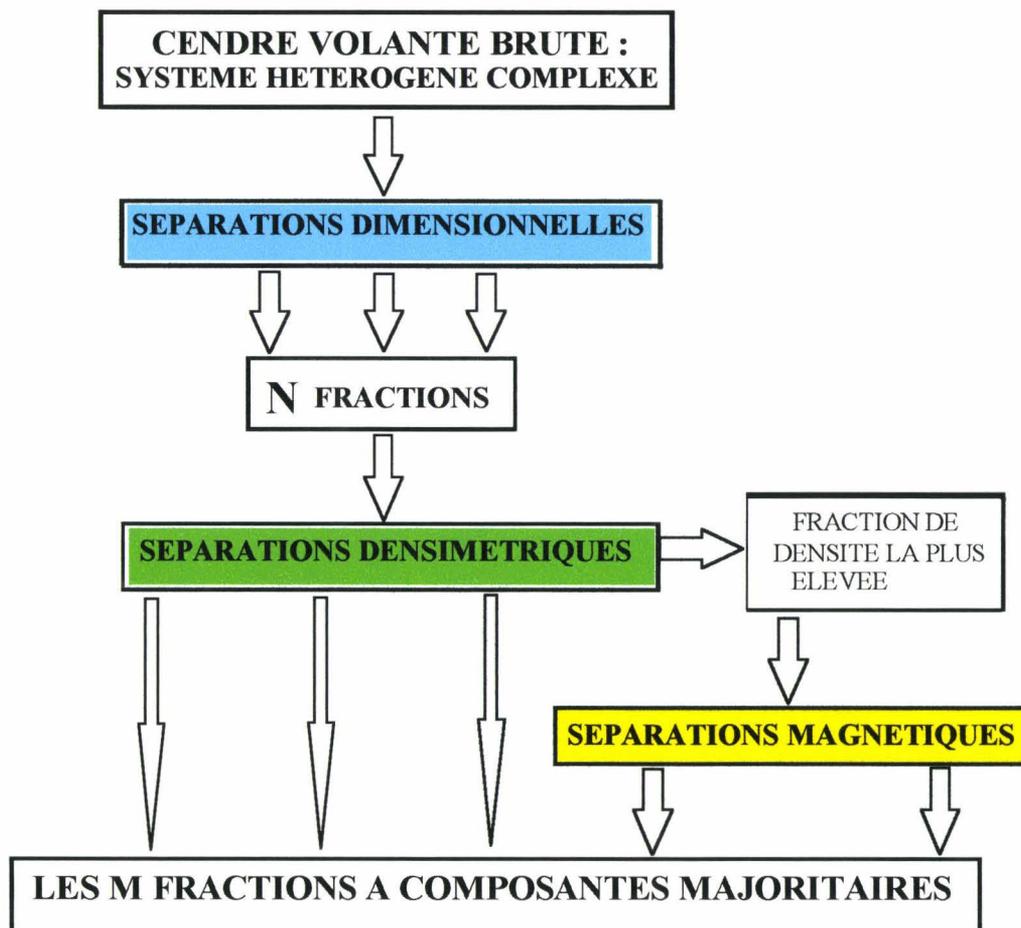


Figure III-1: Synoptique de traitement.

- Le premier étage a été consacré au fractionnement dimensionnel qui a permis les classes A, B, C, et D précédemment obtenues et étudiées,

- le second étage a permis de réaliser des séparations densimétriques sur chacune des fractions A, B, C et D. Les densités utilisées ont été choisies à priori de manière à séparer les constituants repérés.

Densités	1.2	1.8	2.9	
Nature des particules	Particules légères	Imbrûlés	Particules silico-alumineuses, quartz, verre	Mullite, particules lourdes d'oxydes de fer, corindon

- le troisième étage utilisé est une séparation magnétique qui permettait de retirer la classe très lourde de la fraction supérieure à 2.9 et d'enrichir cette fraction en composés riches en alumine: mullite et corindon.

Nous avons ainsi, pour l'ensemble de ce processus, pu obtenir vingt classes que nous avons répertoriées de la manière suivante:

- classes dimensionnelles: A,B, C, D,
- classes densimétriques: 5, 4, 3, 2,
- classe magnétique: 1.

La Figure III-2 montre le traçage de ces fractions.

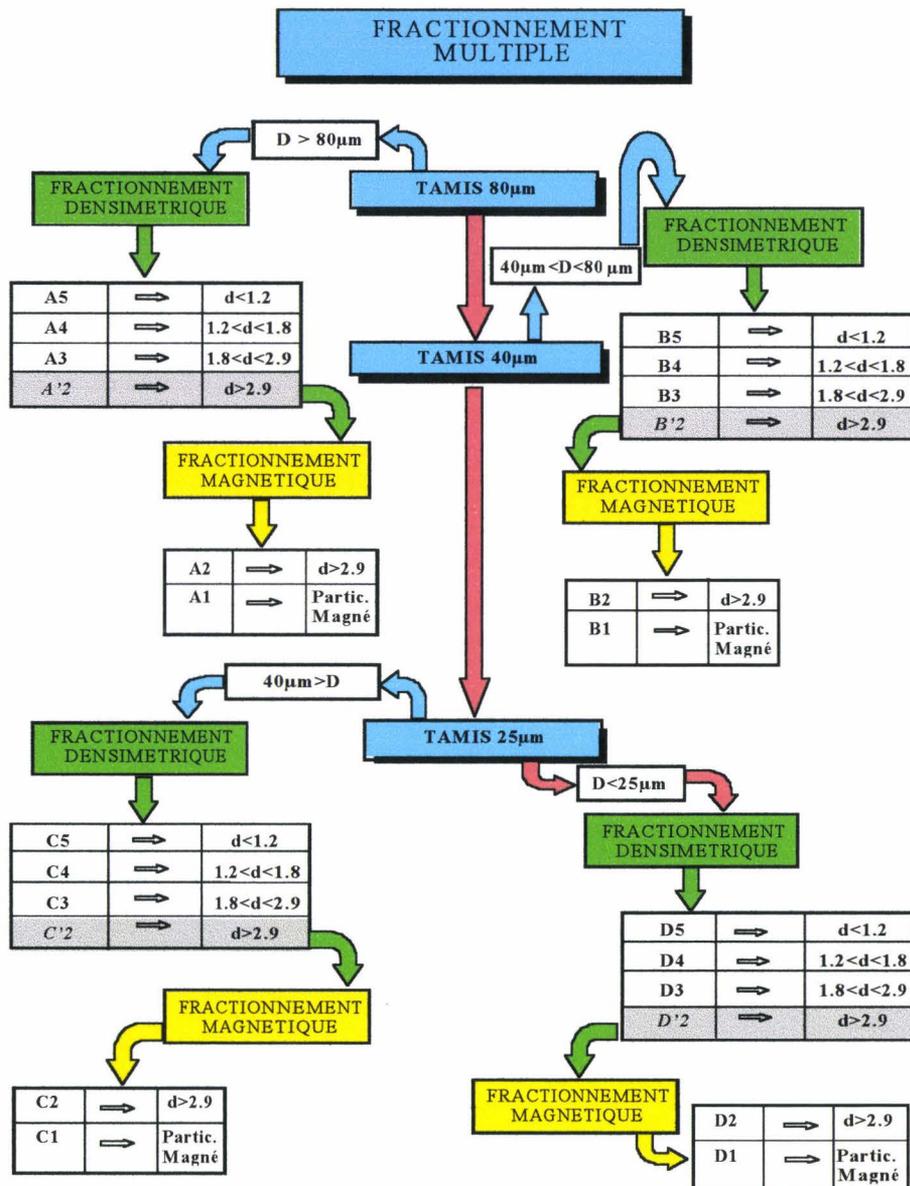


Figure III-2 : Les fractions obtenues sur la CV d'Albi.

La Figure III-3 donne la répartition en masse de la cendre volante lorsqu'elle est soumise à ce triple fractionnement.

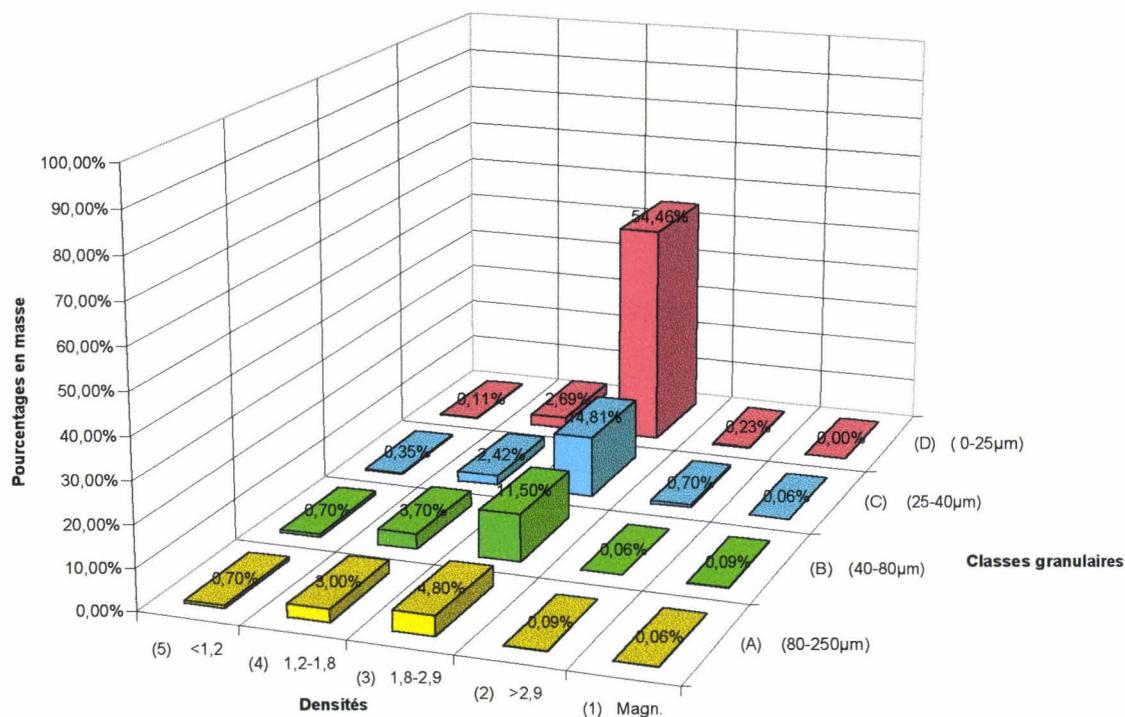


Figure III-3 : Répartition en masse de la CV d'ALBI.

Tout naturellement, la classe D est classe dominante dimensionnellement et la classe D3 (1.8-2.9) est la classe dominante densimétriquement. Le nombre de classes est symptomatiquement élevé et laisse déjà deviner la complexité de la cendre volante. L'existence de particules légères (densité inférieure à 1.2), se confirme. Mieux, elle nous a incité à redoubler d'attention. Les séparations effectuées dans l'alcool éthylique industriel où un simple lavage a permis de récupérer des particules très légères (densité inférieure à 1). Ces résultats confirment la possibilité de récupération par lagunage et autorisent à suggérer qu'une partie des cendres volantes a échappé totalement aux procédures et analyses (au moins typologique) effectuées dans l'alcool. Compte tenu de leur quantité, si les résultats globaux n'ont pas été obérés par cet artéfact, pour la connaissance et l'analyse typologique, elles ont été une lacune peut-être importante.

## 2. CARACTERISATION DIMENSIONNELLE ET RECONSTRUCTION:

La caractérisation dimensionnelle des sous classes densimétriques portée sur la Figure III-4 a permis de qualifier les opérations unitaires de fractionnement (tableau AIII-1 en annexe II). L'utilisation de liquides densimétriques différents, modifie sensiblement la courbe granulaire de la classe D. La classe D4 contribue à augmenter la population ultrafine autour de 1 micron. Ce résultats peut être attribué à des phénomènes de désagglomération.

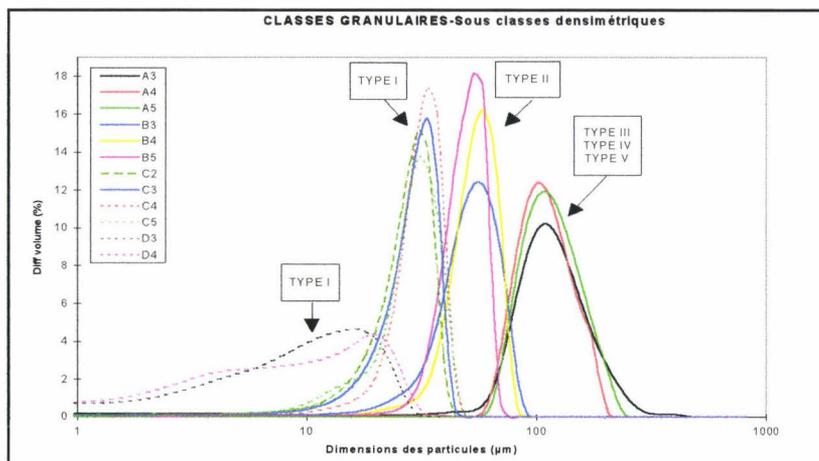


Figure III-4 : Classes granulaires - Sous classes densimétriques de la CV d'ALBI.

La reconstruction effectuée à partir de toutes les classes obtenues a permis de reconstituer les classes granulaires sous forme de 4 populations dimensionnelles différenciées par leur densité puisque cette dernière est utilisée par le granulomètre pour calculer la distribution granulaire.

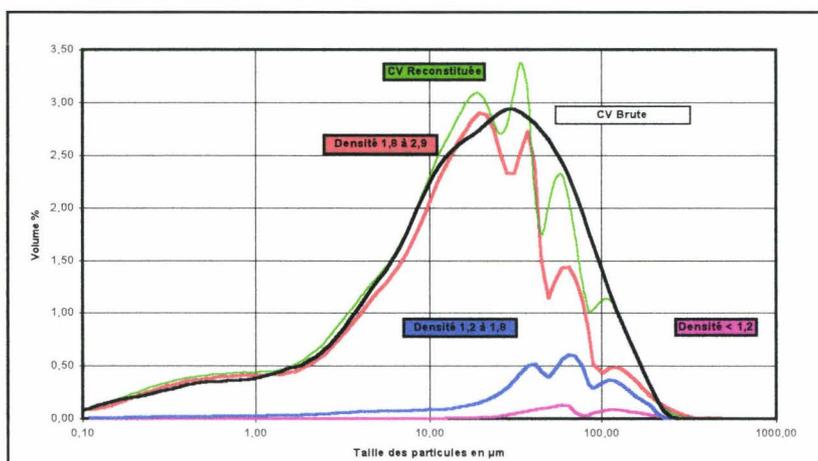


Figure III-5: Reconstruction à partir des 20 sous classes densimétriques.

La courbe globale de la cendre volante reconstruite (Figure III-5) permet de retrouver les quatre populations dimensionnelles. Ces quatre populations sont toujours plus marquées en raison de la différence de densité. La comparaison avec la cendre volante brute montre une concordance remarquable surtout si l'on se réfère à l'aire sous les courbes qui corrige l'effet de la différence de densité.

Il est vrai que dans le domaine de la métrologie des fines particules des progrès importants ont été accomplis durant ces dernières décennies.

### **3. CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES CLASSES DENSIMETRIQUES ET MAGNETIQUES:**

#### **3.1 Les densités:**

Les densités des sous classes densimétriques ont été mesurées. Un véritable spectre continu de densité a été obtenu comme le montre la Figure III-6 ci dessous (tableau AIII-2 en annexe II),. La reconstruction de la densité globale a donné des valeurs proches (2.29) de la cendre volante de départ (2.24). On peut en conclure que les sous classes densimétriques restent encore des mélanges de plusieurs constituants. S'il y a concentration, la séparation des constituants purs est impossible. Si on veut bien se rappeler que la densité des classes A, B, C, D varie entre 1.92 et 2.38, on voit bien que les valeurs moyennes cahent une grande variabilité.

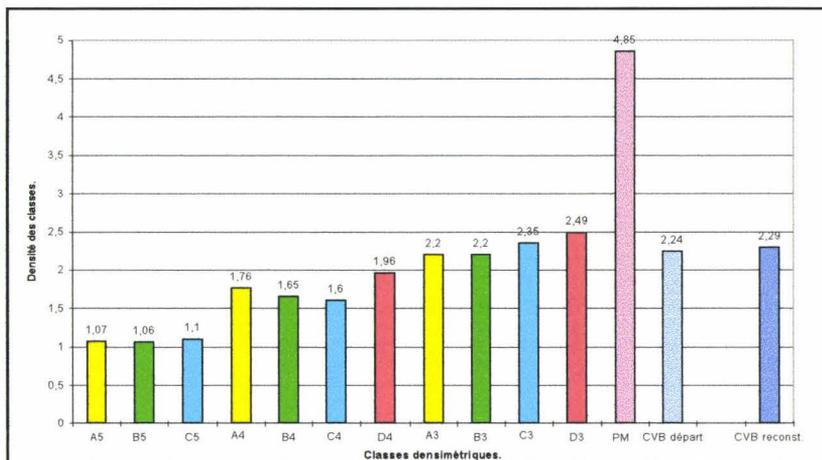


Figure III-6: Densités des classes de départ et CV reconstituée.

### 3.2 Les surfaces:

La variabilité des densités est accompagnée de la variabilité des surfaces comme le montre la Figure III-7 (tableau AIII-2 en annexe II), . Les classes légères (C5 et D4) présentent des aires massiques très élevées. Il faut y voir la conséquence de la concentration des particules centrées sur 1 micron que les courbes granulaires n'ont pas permis de présenter. Là aussi les faibles proportions de ces classes ne permettent pas aux différences de s'exprimer. La reconstruction permet de trouver des valeurs concordantes uniquement en ce qui concerne la surface BET.

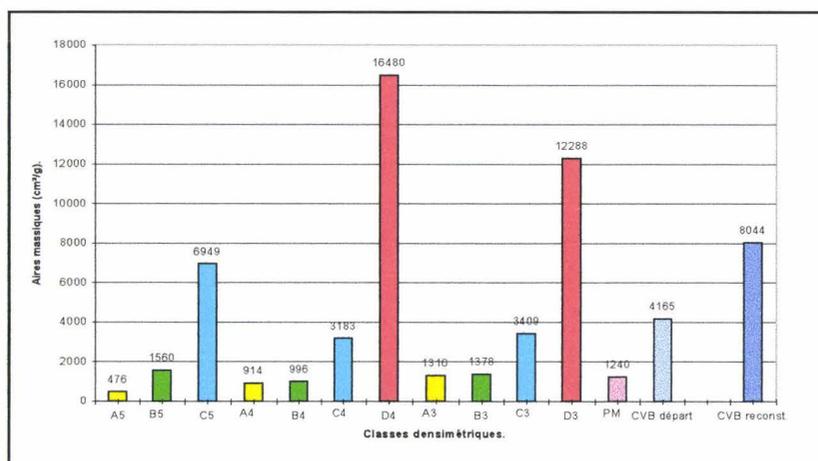


Figure III-7 : Aires massiques des classes de départ et de la CV reconstituée.

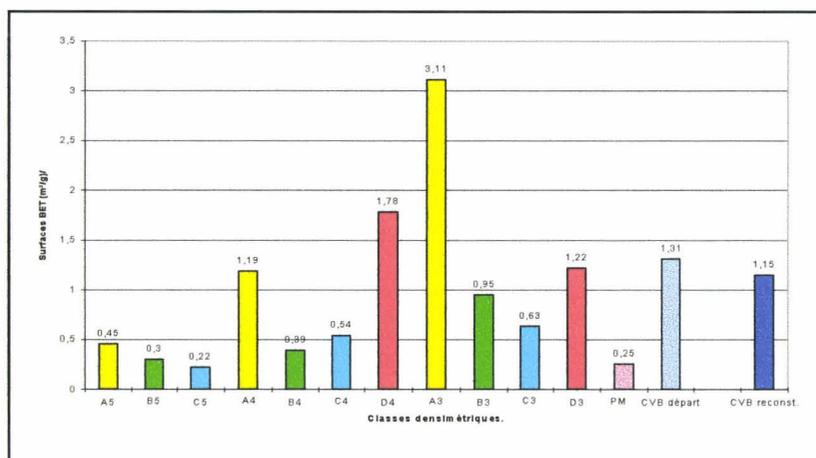


Figure III-8 : Surfaces BET des classes de départ et de la CV reconstituée.

La Figure III-8 qui concerne la surface spécifique confirme les résultats obtenus pour les classes grossières qui s'écartent nettement en raison de la teneur en imbrûlés. Des surfaces très importantes sont mises en évidence et la reconstruction donne toujours des valeurs reconstituées concordantes.

Lorsque la totalité est répartie entre les 20 classes densimétriques, la primauté de la classe D3 se confirme et une coupure à 40 microns accentue cette primauté. La Figure III-9 le démontre aisément. Seules les classes A3 et A4 continuent à s'écarter des valeurs attendues. Les écarts faibles ont toujours été attribués aux erreurs de mesure et à la variabilité de la cendre.

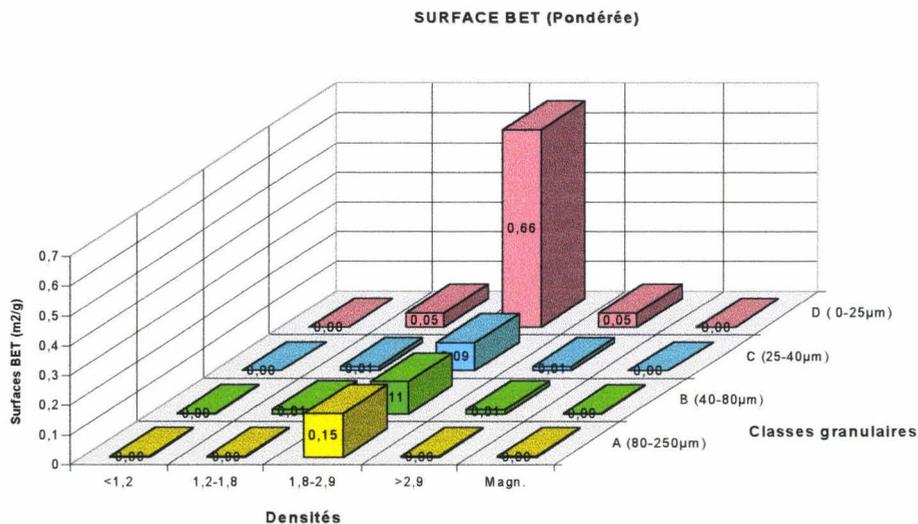


Figure III-9 : Surfaces BET pondérées de l'ensemble des fractions.

La corrélation Aire Massique - BET portée sur la Figure III-10 montre que le rapport Aire Massique / Surface BET est toujours proche de la classe D3.

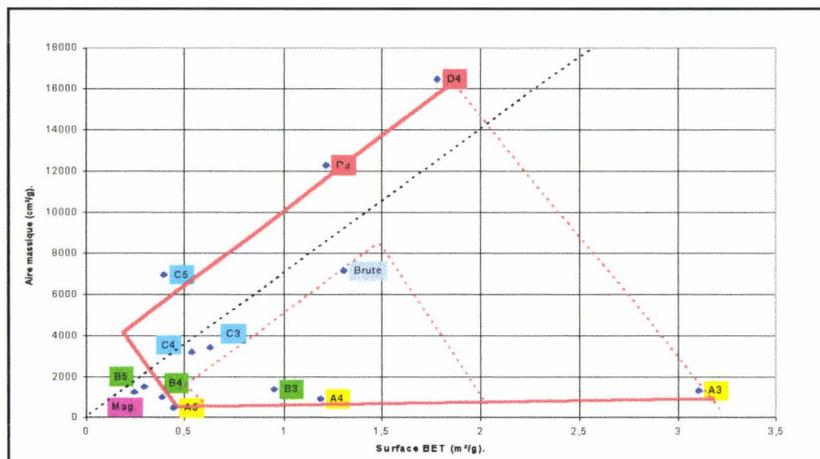


Figure III-10 : corrélation aire massique - surface BET.

Cette valeur représente en réalité le centre de gravité des poids respectifs des classes.

#### 4. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET RECONSTRUCTION:

Si les caractéristiques physiques ont montré des valeurs contrastées, la Figure III-11 atteste que la composition chimique présente une constance désespérante (tableau AIII-3 en annexe II),. Seule la présence des imbrûlés de la classe A3 toise cette monotonie.

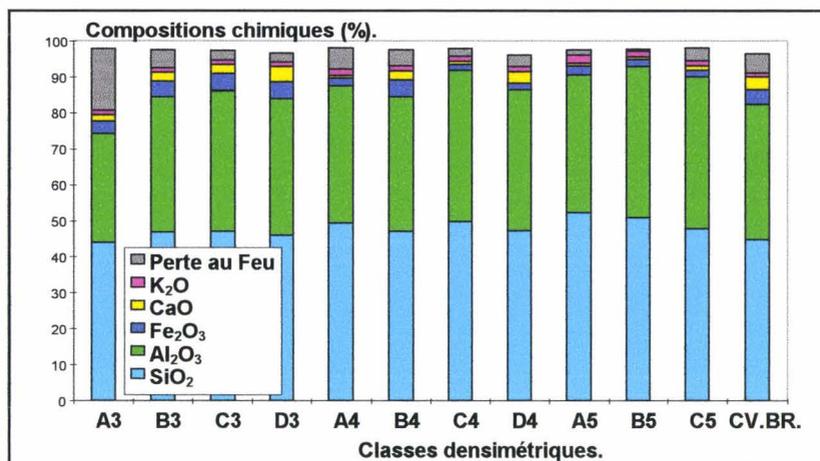


Figure III-11 : Compositions chimiques des classes densimétriques

La reconstruction des compositions chimiques portée sur la Figure III-12 donne des valeurs concordantes et met en évidence la primauté de la classe D3.

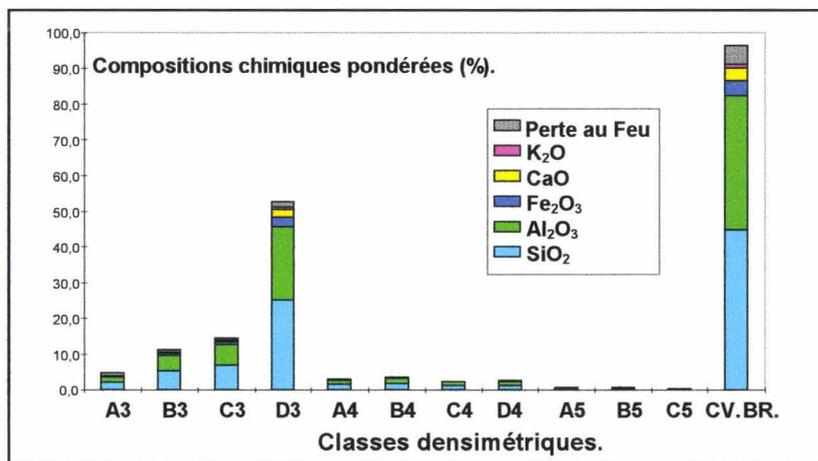


Figure III-12 : Compositions chimiques reconstituées.

Au regard de ces résultats, et en l'absence de mesures physiques portant sur ces fractions, il n'est pas étonnant que la cendre volante ait été considérée comme parfaitement homogène.

## 5. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET RECONSTRUCTION:

La conformité minéralogique n'a pas montré de différences notables. Elle est restée d'une remarquable platitude. La surface des dômes est portée sur la Figure III-13 .

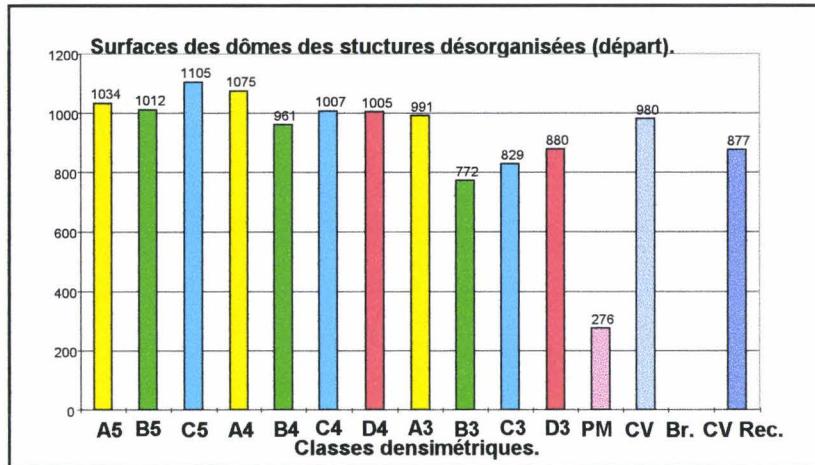


Figure III-13 : Surfaces des dômes des structures désorganisées (départ).

Quelques différences commencent à apparaître, les classes les plus importantes et les plus fines de densités comprises entre 1.8 et 2.9 (B3, C3, D3) montrent des dômes de surfaces plus faibles en relation avec la dimension.

Les particules magnétiques étaient attendues comme parfaitement cristallisées présentent elles aussi un dôme vitreux qui peut signifier que la séparation n'est pas parfaite et a entraîné des particules magnétiques ou que des phases amorphes leur sont associées.

Les classes les plus grossières attendues comme moins amorphes en raison de leur résistance relative à la trempe se révèlent plus inorganisées, en raison de la présence des imbrûlés qui participent à la construction du dôme vitreux.

Fort heureusement ces observations, dont la pertinence peut être discutée en raison des faibles écarts, seront confortées dans la troisième partie de ce mémoire et mériteraient qu'on s'y arrête.

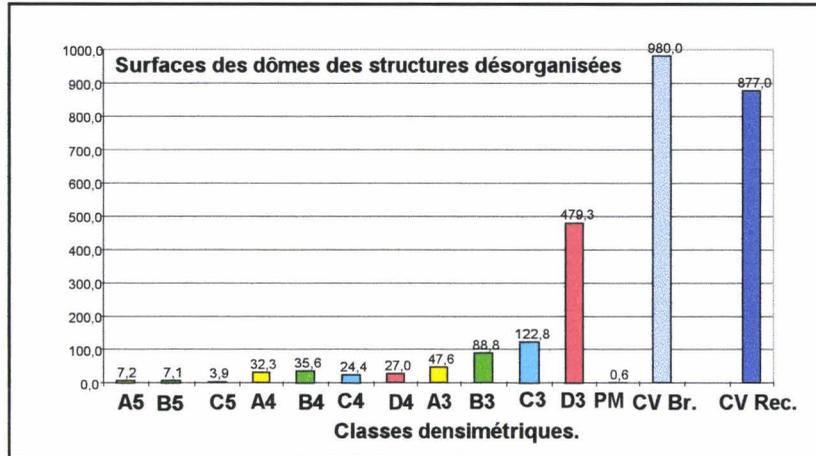


Figure III-14 : Surfaces des dômes des structures désorganisées (reconstituées).

Comme toujours, la reconstruction (Figure III-14) montre la tyrannie de la classe D3 et la valeur obtenue par la cendre volante reconstituée est légèrement inférieure à la cendre volante brute.

## 6. CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES:

La concentration des différents types morphologiques espérée par les fractionnements multiples a bien été obtenue. Les principaux morphotypes ont été rassemblés dans l'annexe photographique de la page 18 à la page 26.

Les 5 types de particules ont été retrouvées dans toutes les classes. La classe 3 (page 21 et 22) est particulièrement nette:

- densité inférieure à 1.2: très nombreuses particules sphériques, transparentes, de toutes tailles,
- densité comprise entre 1.2 et 1.8: mélange de 2 types de particules: particules sphériques transparentes et grains blancs de forme anguleuse avec des angles bien émoussés,
- densité comprise entre 1.8 et 2.9: mélange de 3 types de particules: sphériques transparentes, particules claires plus anguleuses avec des angles partiellement émoussés, et des particules d'imbrûlés,
- densité supérieure à 2.9: les particules deviennent très irrégulières avec une surface alvéolée,

- classe magnétique: grains sphériques noirs s'organisant en chapelets. Leurs surfaces se présentent sous une forme typique de circumvolutions triangulaires que l'on pourra voir à la page 24.

Le nombre de classes morphologiques, limité à quatre, cadrerait mal avec la variété des propriétés physiques notamment la densité. La morphologie seule ne pouvait expliquer la variété des comportements. Les études tomo morphologiques ont montré l'existence de plusieurs types de morphologie interne. Une étude approfondie tomo morphologique pourrait nous apporter quelques éléments complémentaires d'explication.

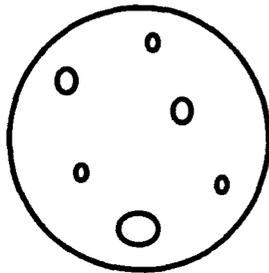
## 7. CARACTERISATION TOMO-MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE:

Les phénomènes de concentration réalisés grâce à la séparation densimétrique nous ont permis d'étudier plus finement les cinq types typologiques définis par M.A.Minoux.

### 7.1 - Type I: particules sphériques

Ce type morphologique, homogène lorsqu'il est vu de l'extérieur, a montré avec les sections polies un passage continu entre la sphère pleine et la sphère creuse légère. Nous avons tout de même pu distinguer plusieurs sous-types qui ont pour objectif de montrer la diversité.

#### 7.1.1 Le sous-type sphère pleine: (Figure III-15)



Le grain parfaitement sphérique et existe dans toutes les dimensions.  
Le nombre de particules croit lorsque la taille diminue. On peut observer quelques petites alvéoles sphériques.  
Les sphères sont souvent totalement pleines.

Figure III-16: Les sphères pleines.

L'analyse qualitative portée sur la Figure III-17 montre essentiellement la présence de silicium et d'alumine en quantité équivalente.

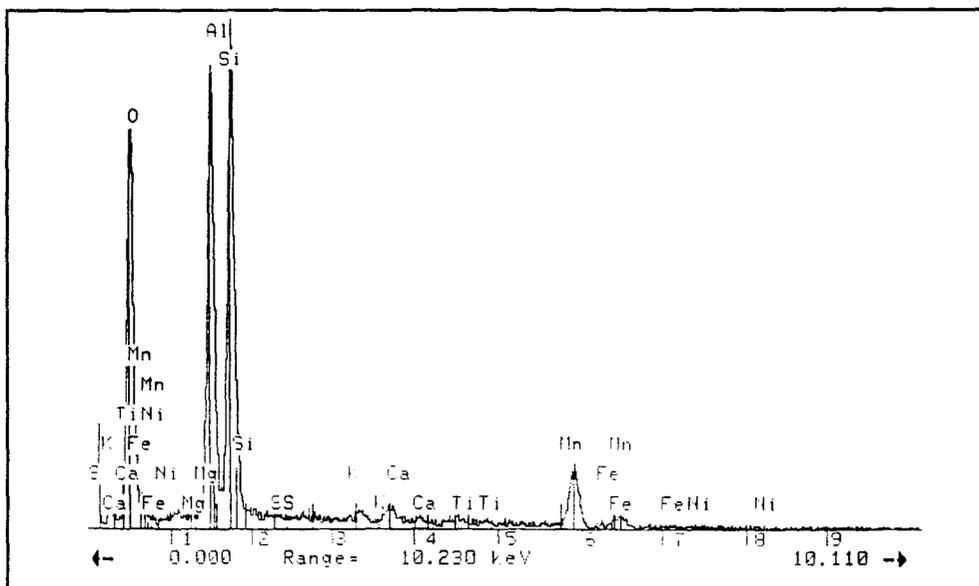


Figure III- 17 : Analyse chimique semi-quantitative des sphères pleines.

Ces sphères relèvent donc du système binaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  porté sur la Figure III-18 ci-dessous.

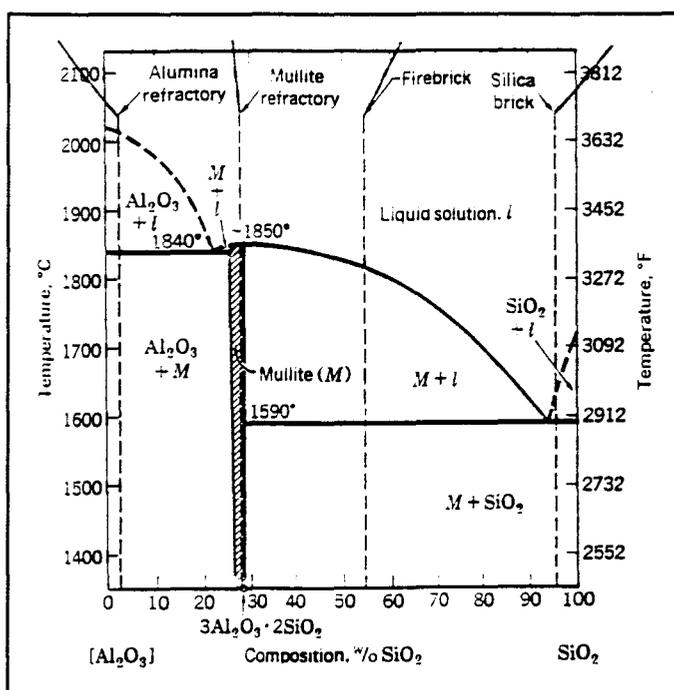


Figure III-18: Système binaire des sphères pleines.

Des observations sur lames minces ont montré la présence de silicates d'alumine et des aiguilles de mullite. On trouvera pages 41 à 44 de l'atlas photographique des observations en sections polies et lames minces (page 42) montrant même les faisceaux de mullite.

### 7.1.2 Le sous type sphères partiellement pleines schématisé ci-dessous (Figure III-19)

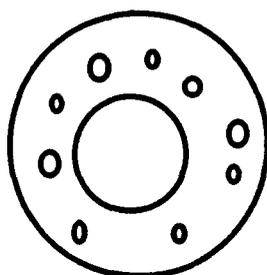


Figure III-19: Sphères partiellement pleines.

On trouvera un bel exemple à la page 43 de l'annexe photographique. Le grain est toujours sphérique et existe dans toutes les dimensions. Une alvéole sphérique de grande dimension définit une carapace généralement épaisse entraînant une variation de densité de la particule.

L'analyse chimique locale montre essentiellement du silicium et de l'alumine avec un enrichissement en silice très net. Ce type de particule relève lui aussi du système binaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  précédemment cité.

### 7.1.3 Le sous type sphères partiellement creuses (Figures III-20 et III-21)

Il a été distingué pour des raisons morphologiques et surtout chimiques. L'ensemble des illustrations est présenté dans l'annexe photographique page 46.

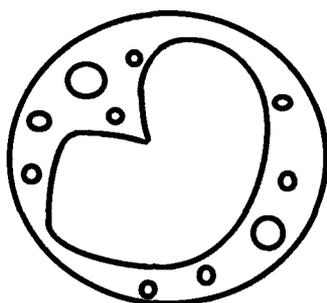


Figure III-20: Sous type sphère partiellement creuse.

Pour ces particules l'alvéole centrale devient prépondérante et a souvent une morphologie bilobée ou multilobée. On ne manquera pas de signaler une morphologie particulière avec 2 alvéoles qui altèrent la forme sphérique. On trouvera de beaux exemples à la page 46.

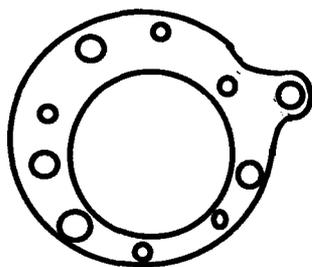
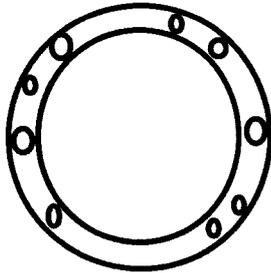


Figure III-21: Sous type sphère partiellement creuse.

Les particules se distinguent bien évidemment par leur densité plus faible mais surtout par leur composition chimique. En sus du silicium et de l'aluminium, intervient le potassium de manière systématique. Ces particules relèvent du système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .

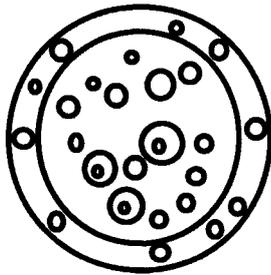
#### 7.1.4 Le sous type sphères creuses légères: (Figures III-22, III-23, III-24)

Il s'agit là de morphotypes souvent décrits sous la dénomination de cénosphères (et plérosphères lorsqu'elles sont remplies de microparticules).



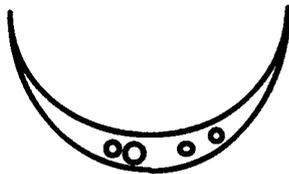
Le grain est parfaitement sphérique et se caractérise par une faible épaisseur de la carapace.  
Il existe dans toutes les dimensions.

Figure III-22: Sphères creuses légères.



Le grain présente souvent des microbilles en grand nombre, pleines ou creuses elles-mêmes qui ne peuvent que susciter la perplexité.

Figure III-23: Plérosphère.



Le grain est quelquefois hémisphérique et sa section présente une forme de croissant de lune typique que l'on trouvera pages 47 et 49.

Figure III-24: « croissant de lune ».

Outre leur densité faible, toutes ces sphères creuses présentent des compositions Si, Al, K avec un enrichissement évident en silice.

### 7.1.5 Sous type sphères creuses remplies: (Figure III-25)

De nombreuses sphères creuses présentent un nodule interne. Ce phénomène n'est d'ailleurs pas spécifique aux sphères creuses. On trouvera à la page 48 un parfait exemple de ce remplissage.

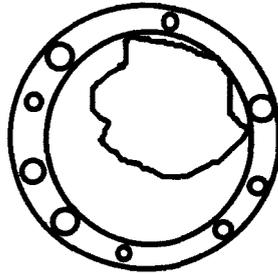


Figure III-25: Sphère creuse avec inclusion.

Les microanalyses locales portées sur les Figures III-26 et III-27, montrent une très nette différence de composition entre la carapace et le nodule.

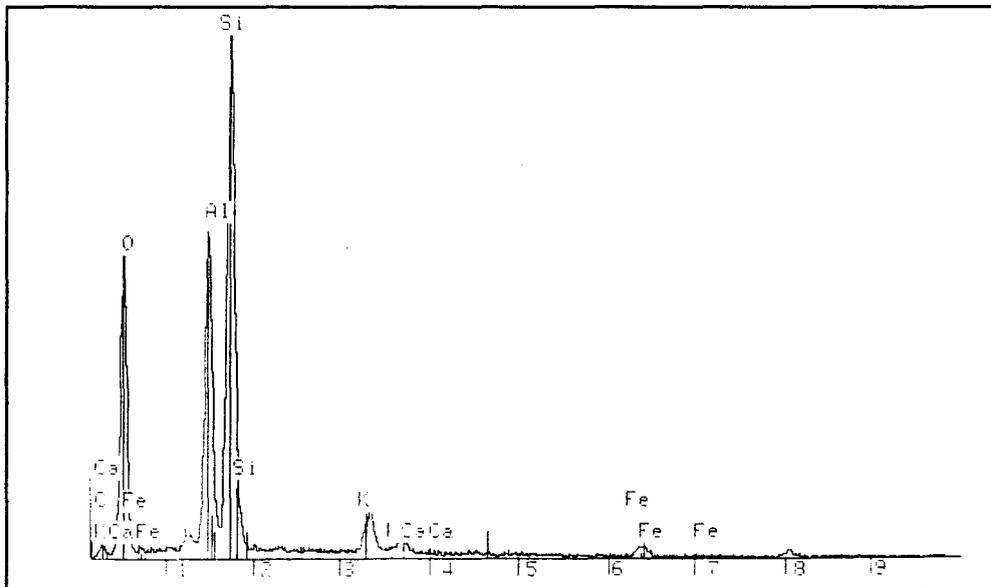


Figure III- 26: analyse qualitative des coquilles des sphères creuses.

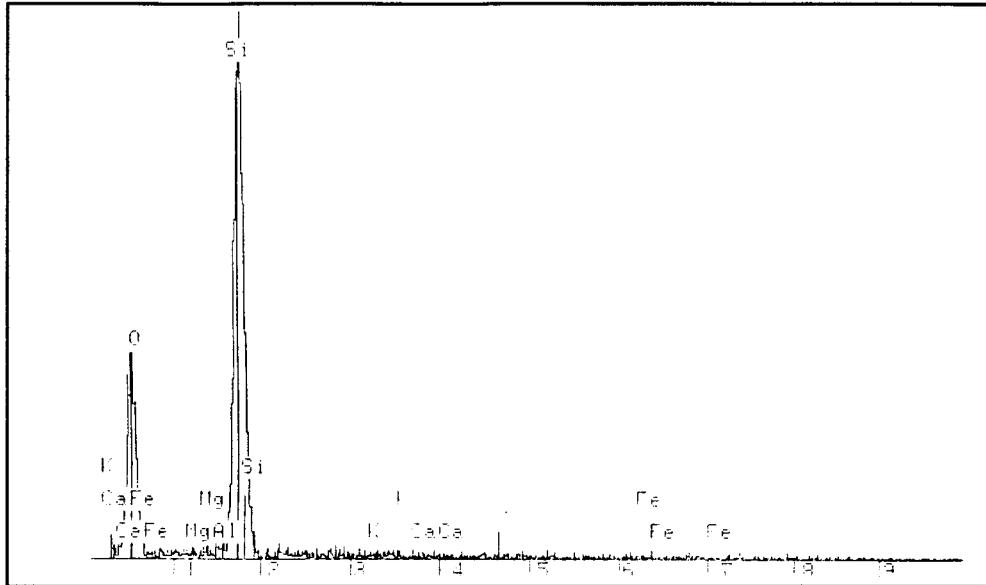


Figure III- 27 : Analyse qualitative du nodule de la sphère creuse.

Il s'agit toujours d'un nodule de silice pure. Cette variation très nette de composition et la morphologie du nodule indiquent très nettement un remplissage secondaire qui suppose l'existence préalable de la sphère creuse et une polygénisation évidente. Bien évidemment la densité de la particule s'élève et peut être confondue avec une sphère pleine.

Toutes ces particules sphériques creuses, légères, ou creuses remplies appartiennent au système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$  portée sur la Figure III-28 ci-dessous.

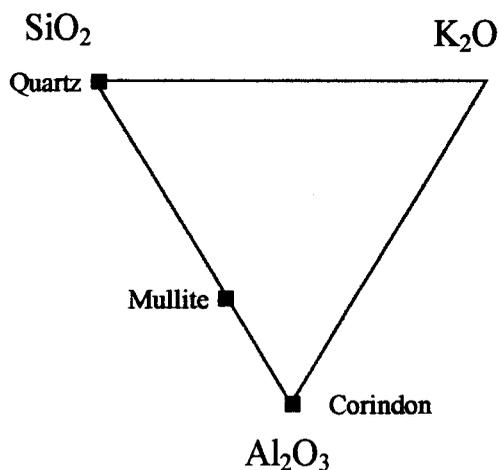


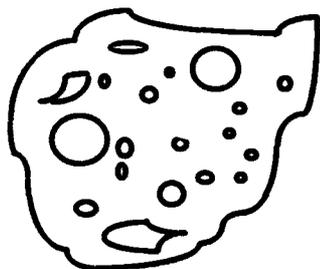
Figure III-28: Système ternaire des sphères creuses.

Elles peuvent relever de minéraux silico alumino potassiques soit primaires (feldspath, feldspathoïdes, micas blancs), soit de minéraux argileux secondaires (illites, montmorillonites, smectites...). Hélas la liste est longue.

Compte tenu des concentrations de potassium observées, il s'agit de minéraux appauvris en potassium et plutôt secondaires.

### **7.2 Type II - Particules alvéolaires: (Figure III-29)**

Le type de particules est présenté dans l'annexe photographique de la page 47 à 53. Il est schématisé sur la Figure III-29.



Le grain plus ou moins arrondi et existe dans toutes les dimensions. Il est plus fréquent dans les tranches granulaires A et B.

Figure III-29 : la famille des particules alvéolaires.

Le grain est plus ou moins arrondi et correspond à la forme plus ou moins globulaire aux angles émoussés que nous avons signalée. Ce type existe dans toutes les dimensions. Cependant les tranches granulaires grossières A et B apparaissent enrichies. Il présente de nombreuses alvéoles internes, en nombre variable et de formes multiples. Le taux de vide, et donc la densité, est très variables. Ce type de particules peut aussi appartenir à toutes les classes densimétriques.

Les microanalyses locales portées sur les Figures III-30 et III-34 montrent elles aussi une très grande variation.

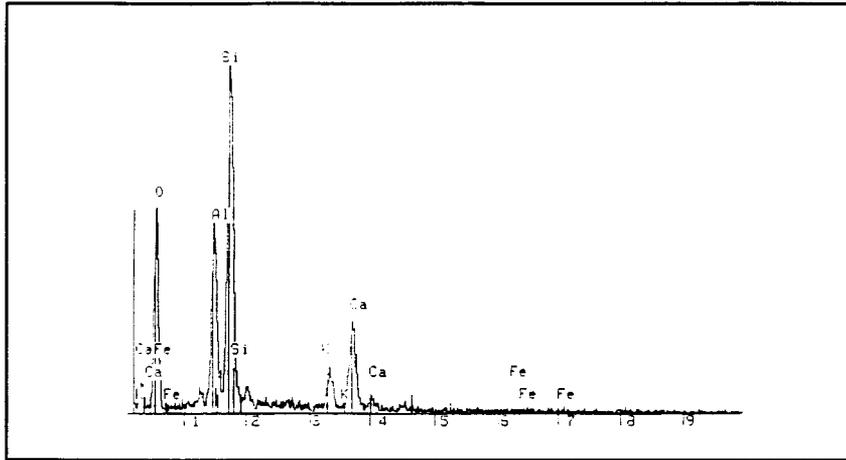


Figure III-30: Composition des particules alvéolaires.

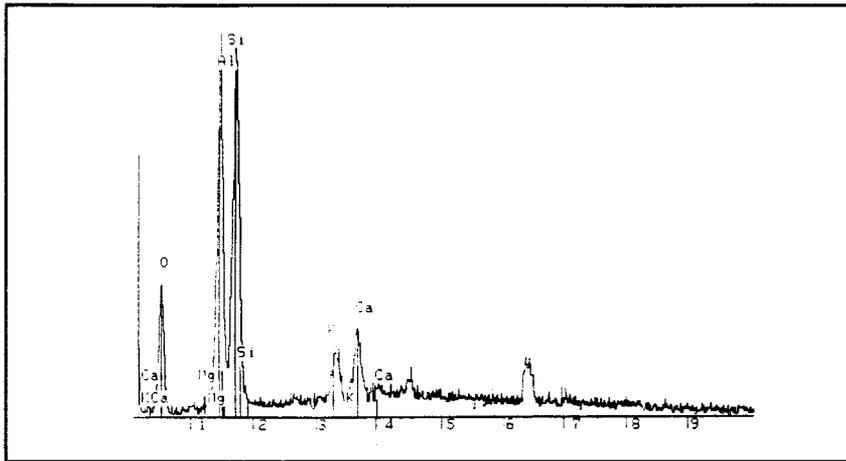


Figure III-31: Composition des particules alvéolaires.

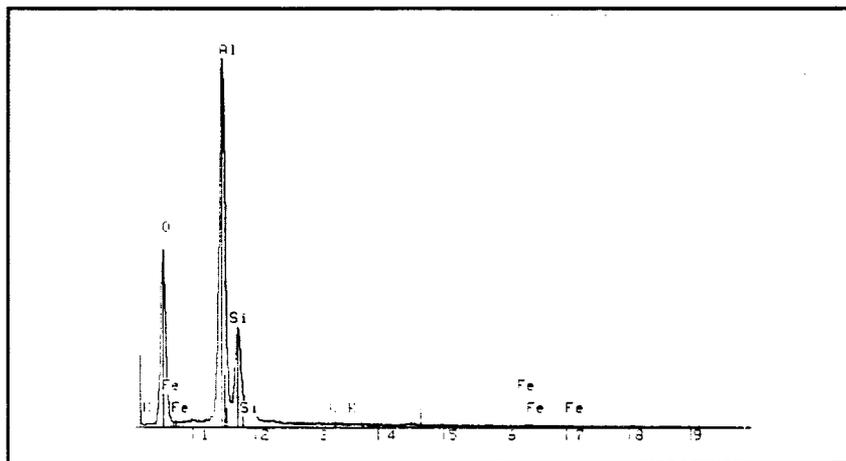


Figure III-32: Composition des particules alvéolaires.

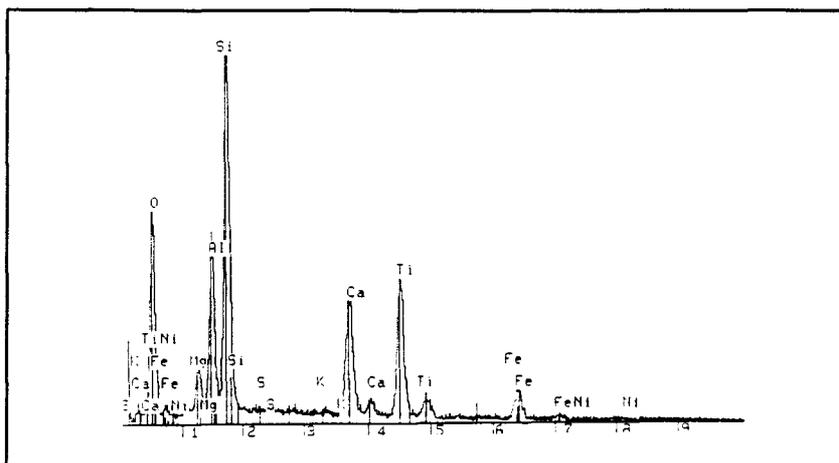


Figure III-33: Composition des particules alvéolaires.

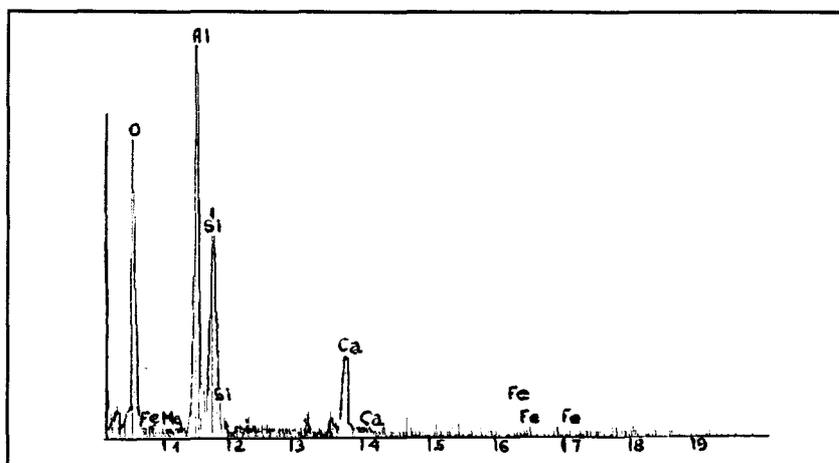


Figure III-34: Composition des particules alvéolaires.

Deux types de compositions ont été observées. La composition peut être un mélange de silice et d'alumine avec une teneur en alumine plus élevée, autrement les particules alvéolaires appartiennent au système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

La composition peut relever aussi d'un système quaternaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$  avec d'une manière systématique une prépondérance du calcium (Figure III-35).

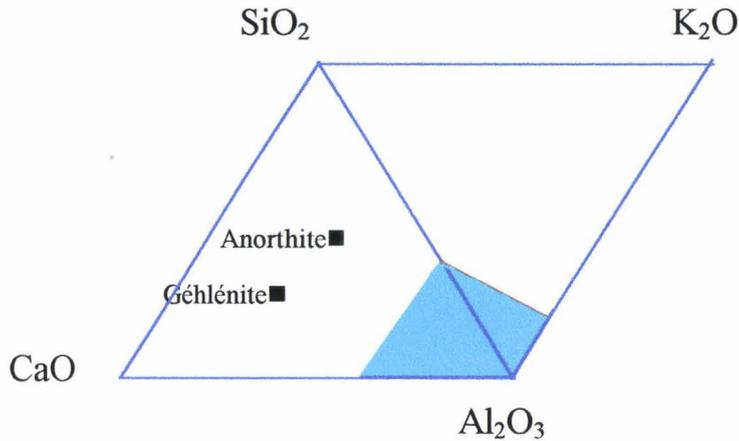


Figure III-35: Le système ternaire des particules alvéolaires.

La composition chimique de ces particules alvéolaires relèverait de deux systèmes ternaires SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO et SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>O.

Cette double appartenance ne doit pas étonner. Elle rappelle celle de l'anorthite, minéral banal des silicoaluminates de calcium (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), qui présente des solutions solides avec l'albite et l'orthose (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) et (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) autrement dit, il s'agit des feldspaths, autres minéraux banals.

Il s'agit là sans doute de composition de minéraux primaires relictuels dont il faut tenir compte. La présence de remplissage secondaire particulièrement visible renforce et même exige cette prise en compte.

Cette capacité est liée à leur forte porosité et leur induration relèvent de processus d'alumino silification des végétaux lors de la constitution du gisement ou des phénomènes diagénétiques secondaires dont il faudra bien tenir compte.

### **7.3 Type III - Les particules magnétiques**

L'efficacité de la séparation magnétique et la valeur élevée de la susceptibilité magnétique ont permis une riche moisson qui il faut le dire nous a un peu stupéfiés.

La Figure III-36 présente une vue générale de ces particules.

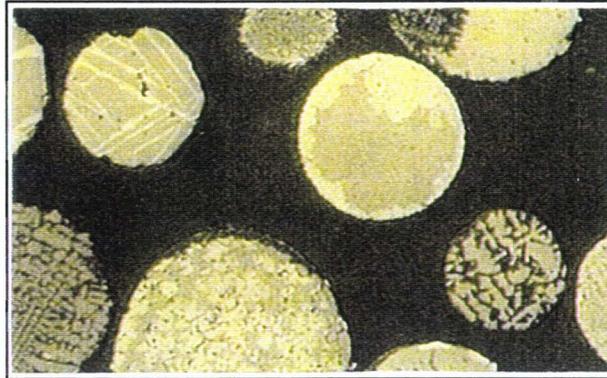
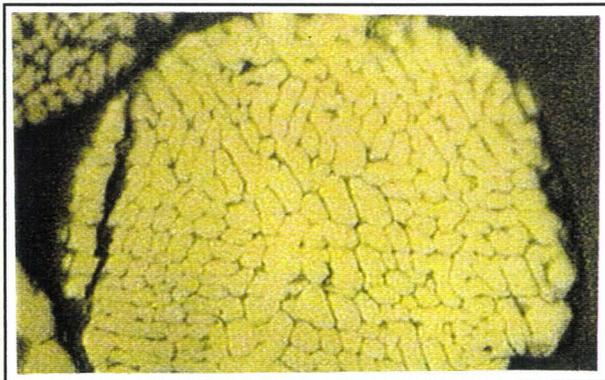


Figure III-36: Vue d'ensemble de particules magnétiques.

Encore tous les types ne sont-ils pas représentés tant la diversité est grande. On trouvera d'autres exemples dans l'atlas photographique de la page 66 à la page 71. On pourra reconnaître (page 66) des particules magnétiques creuses, des particules magnétiques alvéolaires. Nous avons tout de même tenté un classement.

- particules magnétiques monophasiques (Figure III-37)



Il s'agit pour l'essentiel de particules de magnétite. Ici la structure est granoblastique avec une nette orientation.

Figure III-37: Particule magnétique monophasique.

- particules magnétiques biphasiques

Ces particules sont un mélange de magnétite (couleur brune) et d'hématite (couleur blanche).

Ce type est représenté par les Figures III-38 et III-39 ci dessous.



L'imbrication des phases ne peut pas relever de phénomènes d'oxydo-réduction. Il s'agit là de processus de cristallisation qui relève de processus de germination croissante à partir de liquides.

Figure III-38: Particule magnétique biphasique.



Cristallisation primaire qui constitue une couche externe, structure dendritique interne, fraction vitrifiée.

Figure III-39: Particule magnétique biphasique.

#### - Particules magnétiques silico alumineuses

Elles se distinguent par leur composition chimique (Figure III-42) et leur microstructure. Les Figures III-40 et III-41 ci-dessous en donnent quelques exemples. La fraction magnétique relève de processus de cristallisation donnant des dendrites typiques surtout à l'intérieur du grain. Il s'agit d'hématite.

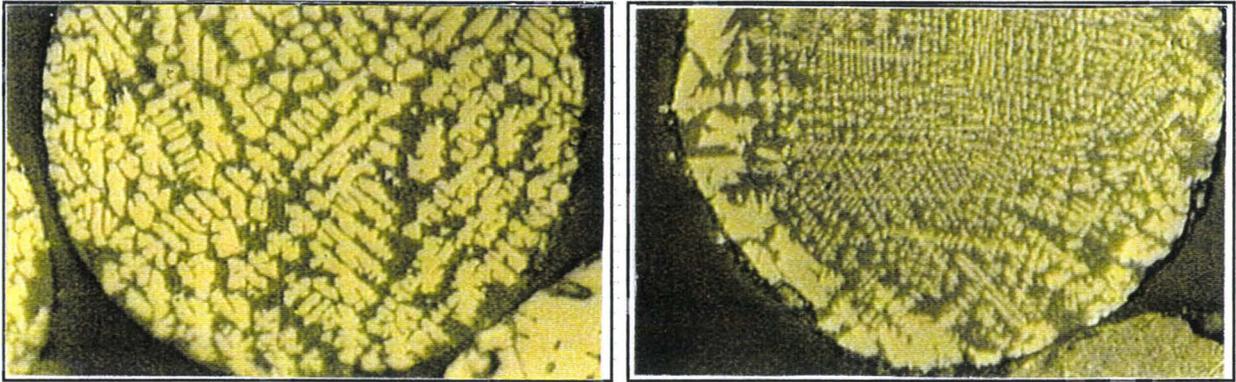


Figure III-40: Particules magnétiques silico-alumineuses.

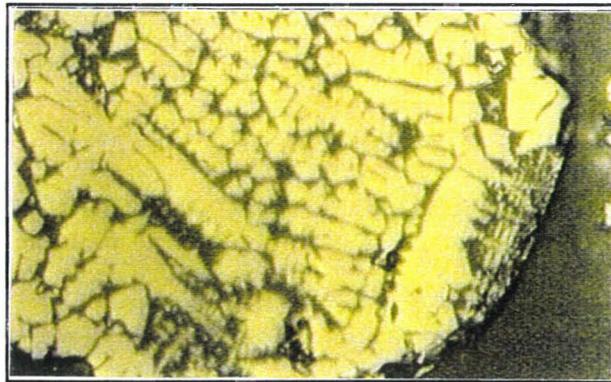


Figure III-41: Particule magnétique silico-alumineuse.

Les dendrites baignant à l'intérieur d'un verre aluminosilicaté dont la proportion peut varier de manière importante.

Les analyses semi quantitatives confirment les observations métallographiques.

La Figure III-42 présente l'analyse de particules magnétiques silico-alumineuses où le fer représente la majeure partie de la particule.

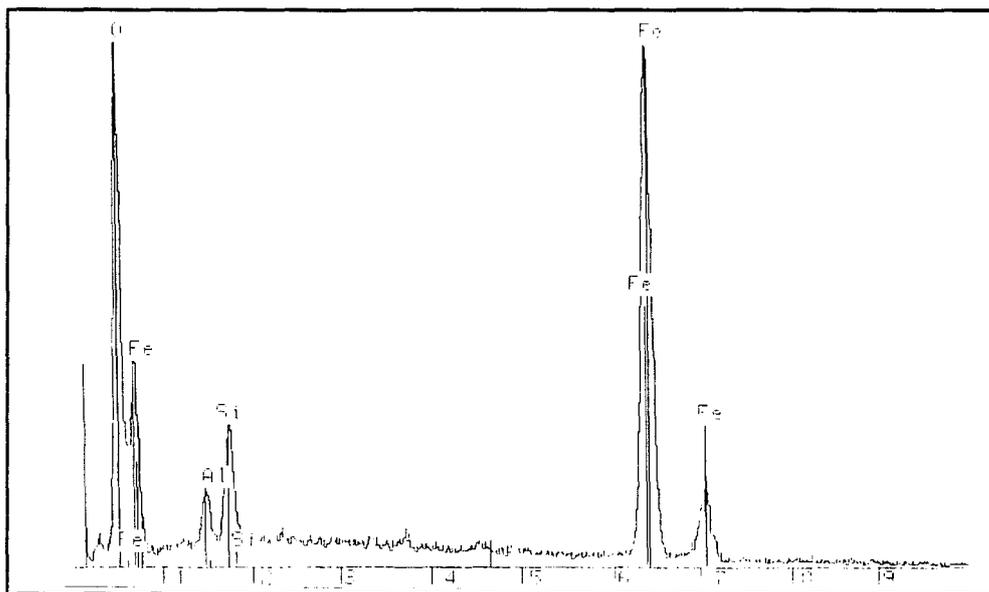


Figure III-42: Analyse semi-quantitative d'une particule magnétique silico-alumineuse.

La Figure III-43 permet de constater l'existence de particules essentiellement ferriques.

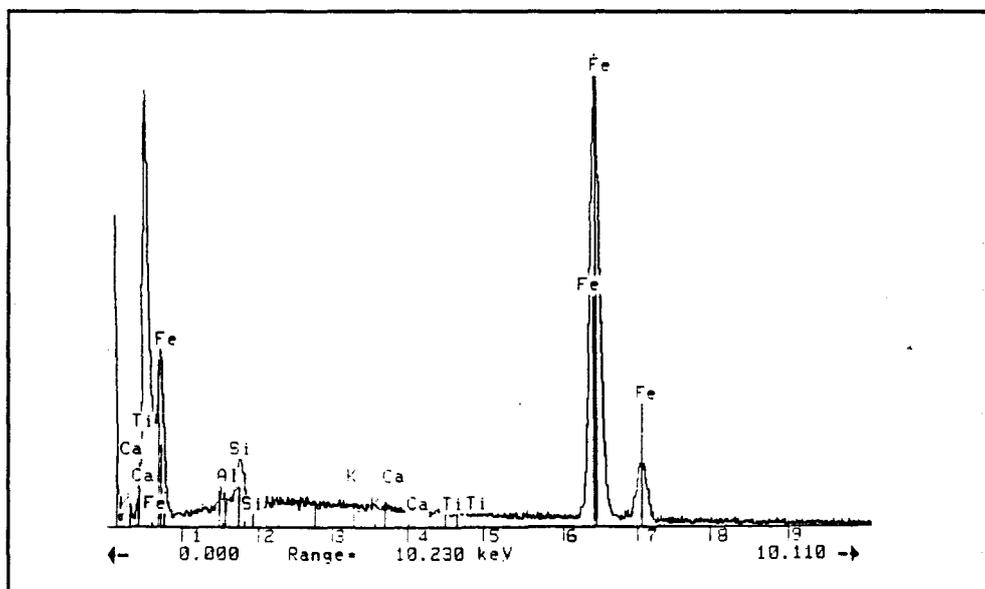


Figure III-43 : Analyse semi-quantitative d'une particule magnétique.

Les microstructures identifiées peuvent relever d'abord du diagramme FeO porté sur la Figure III-44 .

L'ensemble de ces résultats permet de définir deux catégories de particules:

- la première catégorie trouve son origine dans les minéraux aluminosilicates de fer (mica noir, biotite) particulièrement altérés et relève du système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- la seconde catégorie relevant de processus de cristallisations qui pourraient relever du système  $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  impliquant de très hautes températures (figure III-44).

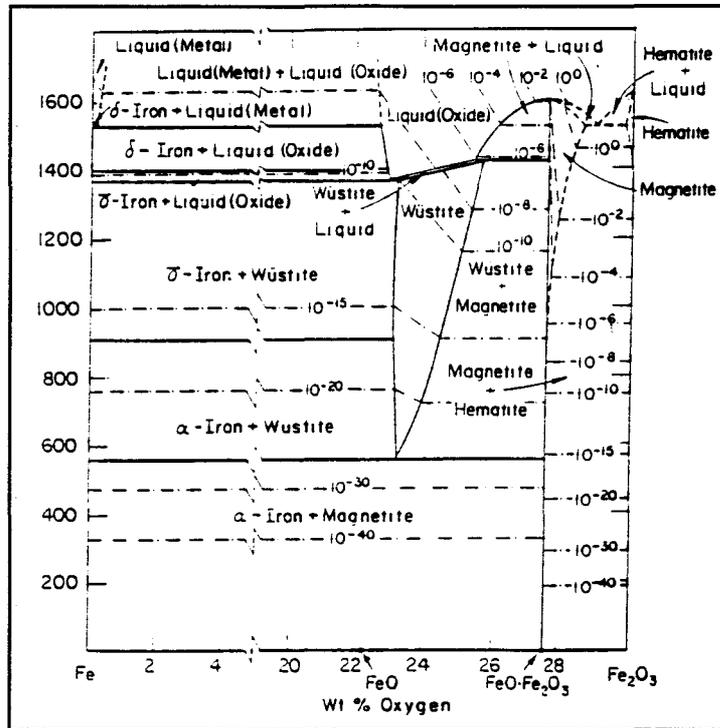


Figure III-44: Diagramme de phase du fer (d'après *Encyclopaedia Universalis* [63] page 198).

Le processus de cristallisation observé dans ces particules permettent d'expliquer les diverses microstructures et imbrications cristallisées de la magnétite et de l'hématite grâce à la modification de la composition du liquide qui leur a donné naissance.

Les températures qui ont donné naissance à ces particules sont cependant incompatibles avec les températures susceptibles de régner dans la chaudière de la centrale thermique. Pour expliquer la variété des particules magnétiques, il est nécessaire de faire appel à plusieurs apports antérieurs, à la transformation dans le foyer: minéraux altérés ou particules d'oxyde de fer. Les microstructures identifiées peuvent relever des systèmes ternaires  $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  avec une préférence pour le système  $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  qui présente des températures eutectiques ternaires compatibles avec celles qui existent dans le foyer.

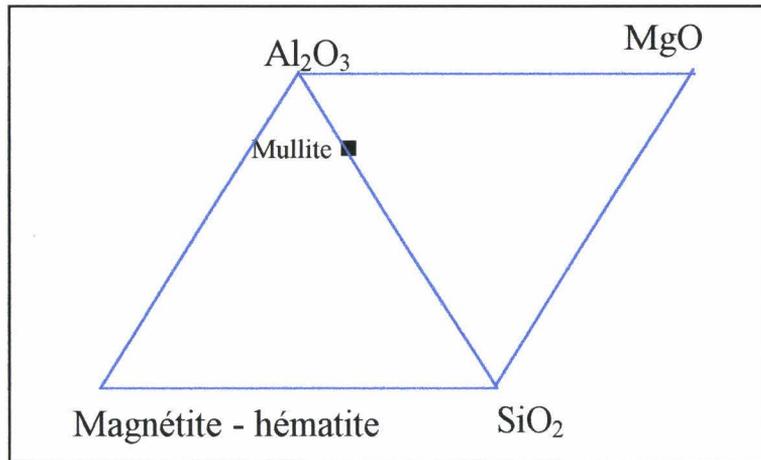


Figure III-45: Système ternaire des particules magnétiques.

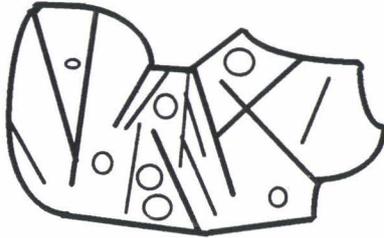
Les microstructures de particules monophasiques de magnétite pourraient dériver de l'oxydation de pyrites framboïdales (voir figure IV-2 p 104 et atlas photographique pages 89 et 90). La forme sphérique serait pour une large part antécédente et la microstructure partiellement héritée.

Encore une fois la composition de ces particules rappelle des compositions de minéraux primaires qui peuvent être des micas noirs (biotites) ou des amphiboles ferro magnésiennes et même de péridots. Il s'agirait de formes relictuelles dont il faudra tenir compte.

#### 7.4 Type IV - Particules de type IV

Deux types de particules ont été identifiées que l'on trouvera aux pages 58, 59, 60 et 61.

- les particules de corindon: (Figure III-46)



Présentes dans les classes granulaires grossières, elles se signalent par la présence d'alvéoles et de microfissures. La forme est massive.

Figure III-46: Particule de corindon.

La microstructure portée sur la Figure III-47 montre qu'il s'agit d'alumine.

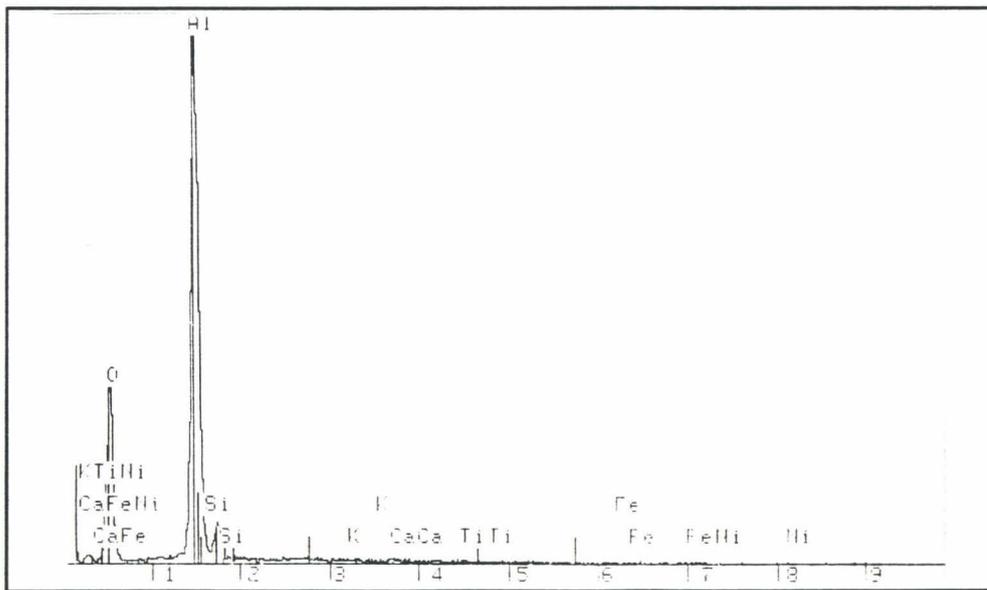


Figure III-47 : Analyse semi-quantitative d'un grain de corindon.

Ce type de particule appartenant au binaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  pourrait provenir de minéraux particulièrement riches en alumine. On peut penser à la gibbsite.

- les particules de quartz:

Présents également dans les classes grossières A et B, elles sont très nettement anguleuses et fracturées (Figure III-48).

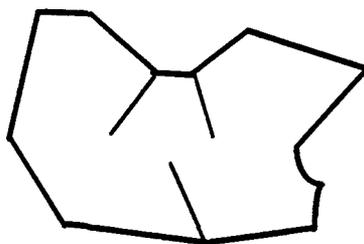


Figure III-48: Particule de quartz.

l'analyse chimique locale montre essentiellement de la silice (Figure III-49).

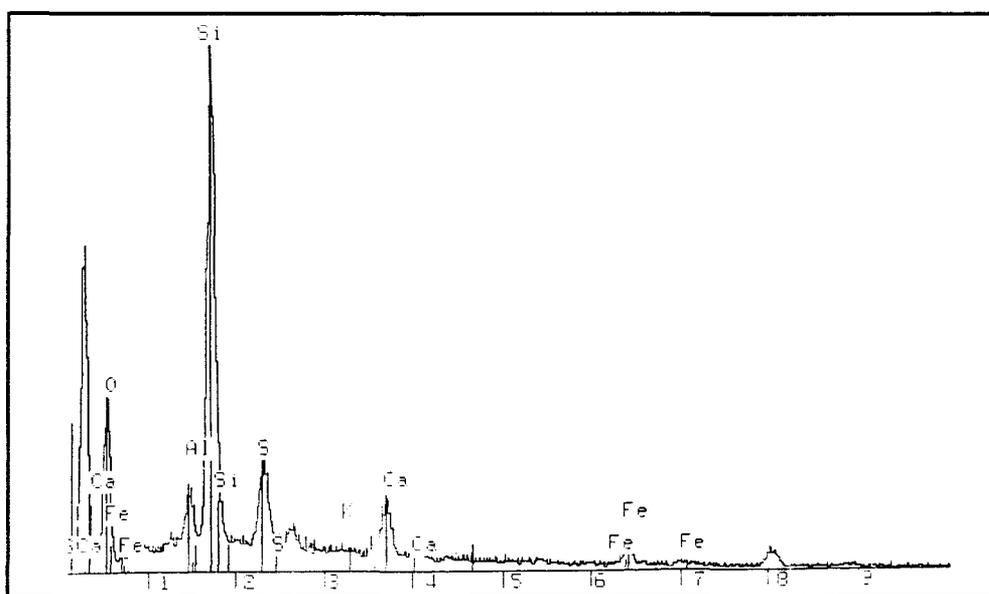


Figure III-49: Analyse semi-quantitative d'un grain de quartz.

Ces particules se signalent aussi par la présence de sulfate de calcium à la surface de ces sphères et quelquefois de CaO. Manifestement ce type de particules est un type totalement hérité.

### 7.5 Type V - Les particules imbrûlées:

Il s'agit de particules ligneuses graphitisées (Figure III-50). Deux types sont particulièrement représentés:

- des particules massives présentant un squelette de couleur beige fortement graphitisé, on trouvera à la page 72 et 74 plusieurs exemples caractéristiques. Ils doivent très certainement leur résistance à la forme du carbone,

- des particules allongées sous forme de fibres dans lesquelles apparaissent des indurations sous forme de particules qui peuvent être grossières (d'origine détritiques) ou souvent des microbilles de dimension très petite.

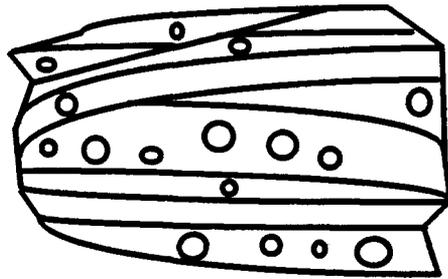


Figure III-50 : Les particules imbrûlées.

La composition chimique de ce type d'imbrûlés rappelle étrangement celles de particules alvéolaires, des particules creuses, des sphères pleines (Figure III-51).

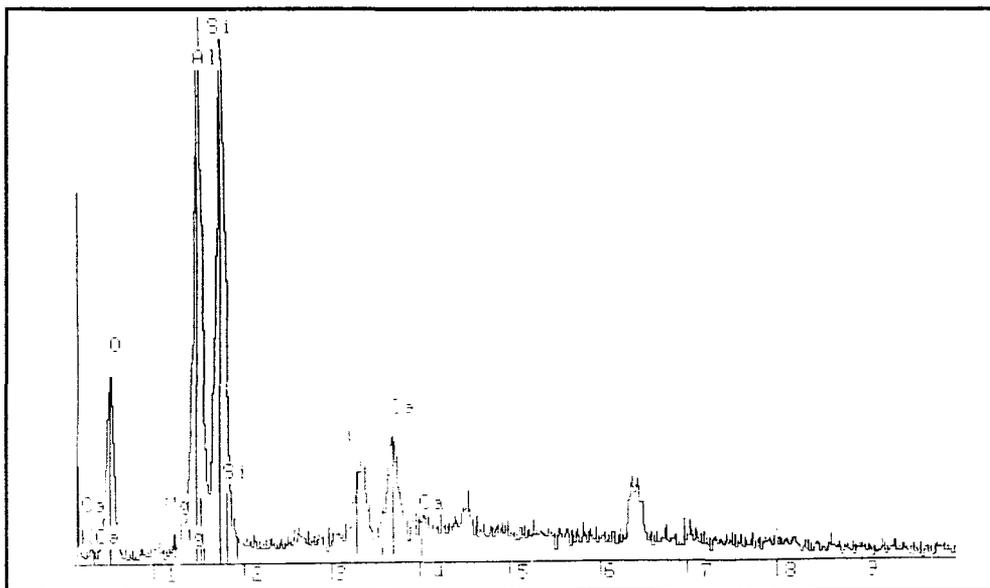


Figure III-51: Analyse chimique semi-quantitative d'un imbrûlé.

Comme on le voit le panorama physico-chimique se complique. Les particules dont on attendait une teneur exclusivement carbonée peuvent donc à la fois en raison de leur fragilité augmenter les surfaces passives chimiquement et les surfaces actives. Face à cette complexité, on comprend mieux pourquoi, il a été difficile pour **M.A.Minoux [15]**, de corréler les analyses typologiques (Figure III-52a) , les surfaces et les réactivités (Figure III-52b).

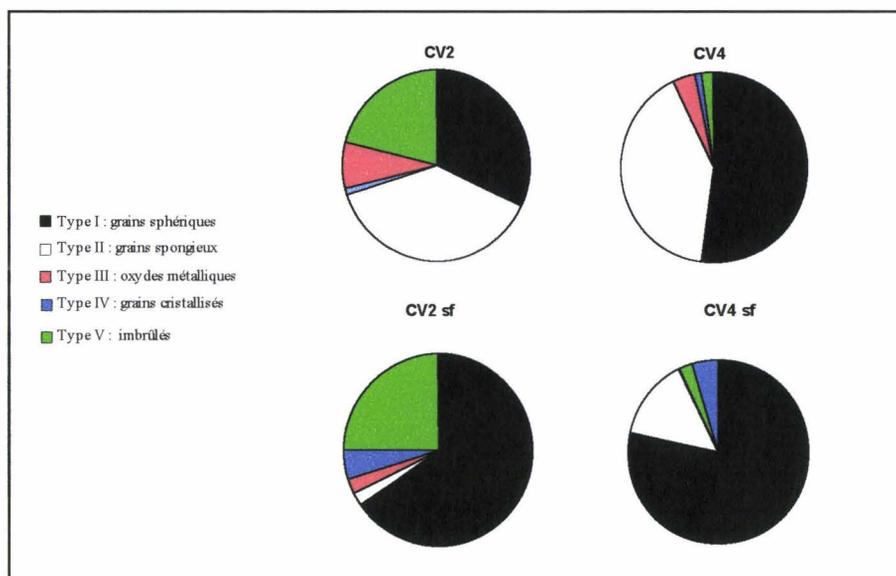


Figure III-52 a : Influence de la sélection sur le taux d'imbrûlés (d'après **M.A.Minoux [15]**).

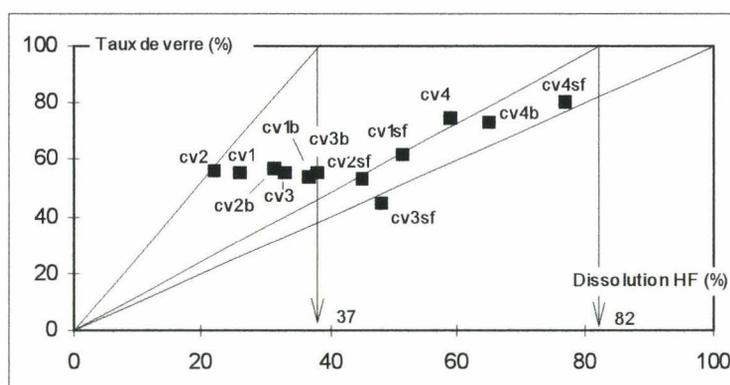


Figure III-52b: Influence de la sélection sur la réactivité (d'après **M.A.Minoux [15]**).

## CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE

A partir d'une même cendre volante, l'utilisation d'un fractionnement simple, multiple et étagé a permis d'obtenir vingt classes granulaires.

Des valeurs moyennes macroscopiques physiques et chimiques cachent l'existence de particules de compositions chimiques très variées ainsi qu'une grande diversité morphologique.

Cette diversité de compositions chimiques est totalement masquée par la prépondérance de la silice et l'alumine et par la représentation traditionnelle des cendres volantes dans le système de Keil-Rankin (Figure III-53).

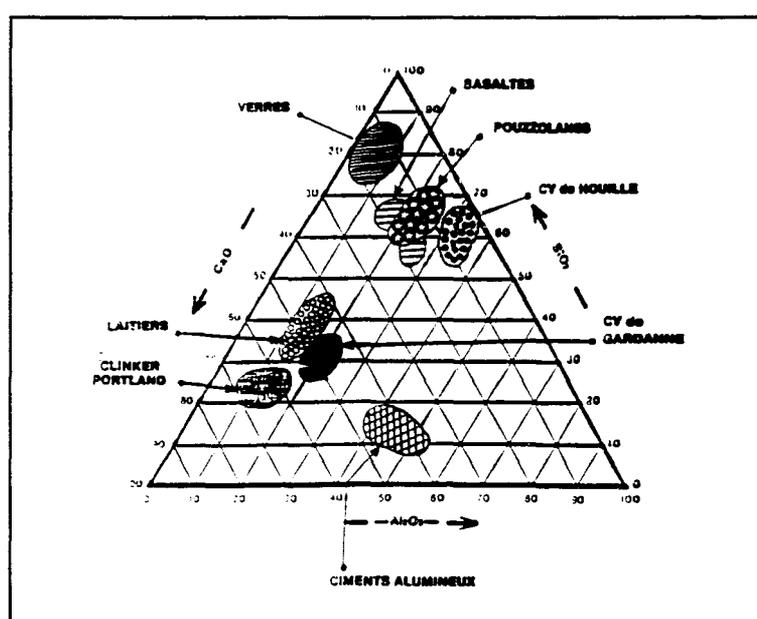


Figure III-53: Digramme ternaire de Keil-Rankin.

L'analyse chimique locale des particules a montré des compositions qui relevaient la plupart du temps du système binaire SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou des ternaires simples. L'ensemble des résultats peut être symbolisé sur un diagramme comportant des systèmes ternaires multiples permettant de représenter les phases cristallisées (quartz, mullite, magnétite, hématite, chaux libre, anhydrite, corindon). Les phases amorphes présentent une très grande variation de composition. Elles appartiennent soit au système binaire SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soit aux ternaires simples et sont figurés dans le domaine hachuré de la Figure III-54.

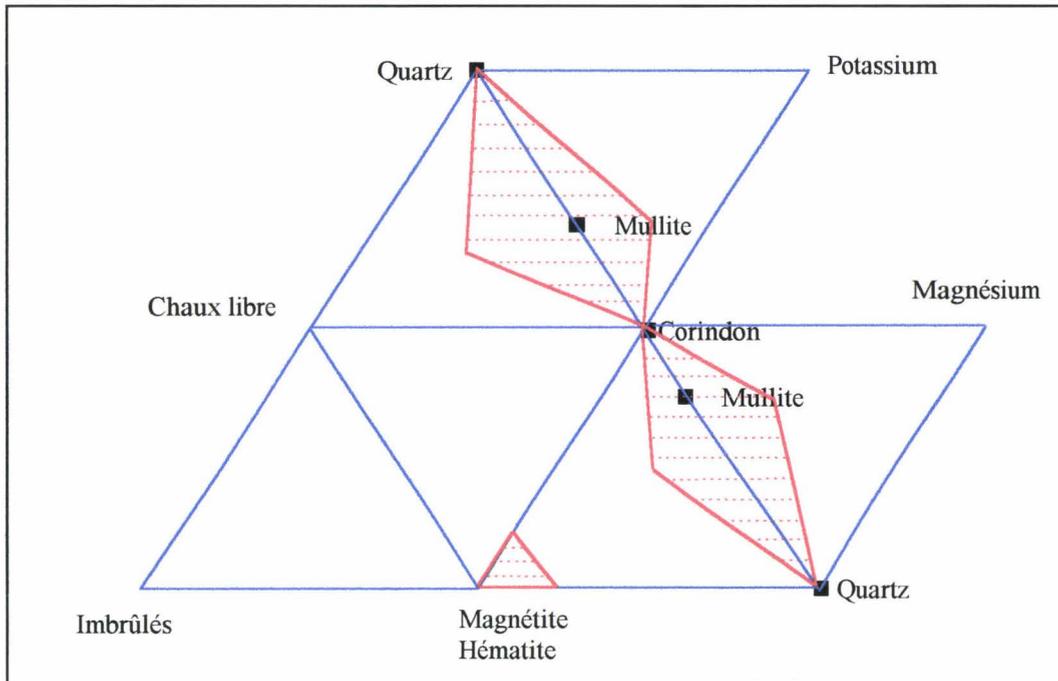


Figure III-54: Phases amorphes et cristallisées de la cendre.

La composition de ces phases amorphes présente des teneurs en oxydes métalliques qui peuvent varier notablement par rapport à leur teneur moyenne (Tableau III-1). Ces résultats rejoignent ceux de **A.Jarrige [13]**, de **C. Pelissier [68]** et de **S.Dechang [69]**.

C'est le calcium qui présente la plus grande variation. Les compositions ternaires sont en général reliées à des sphères creuses.

Composants	Composition moyenne de l'échantillon de CV en %	Composition grain par grain	Observations
SiO <sub>2</sub>	45	de 3 à 94 %	peu de grains formés de silice cristallisée
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	de 5 à 50 %	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2	de 90 à 100%	très peu de grains sans SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaO	3.6	de 0 à 18 %	beaucoup de grains sans CaO
MgO	0.9	de 0 à 5 %	beaucoup de grains sans MgO
K <sub>2</sub> O	1.1	de 1 à 5 %	beaucoup de grains avec K <sub>2</sub> O

Tableau III-1: Compositions moyennes et extrêmes dans une cendre volante (d'après **A.Jarrige [13]**).

La majeure partie des particules relèvent cependant du système binaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  et présentent des teneurs en silice et en alumine très variables qui peuvent aller du corindon à la silice. La forme des particules a pu être reliée à la composition. Les teneurs élevées en alumine donnent des particules alvéolaires, des teneurs moyennes donnent plutôt des sphères pleines.

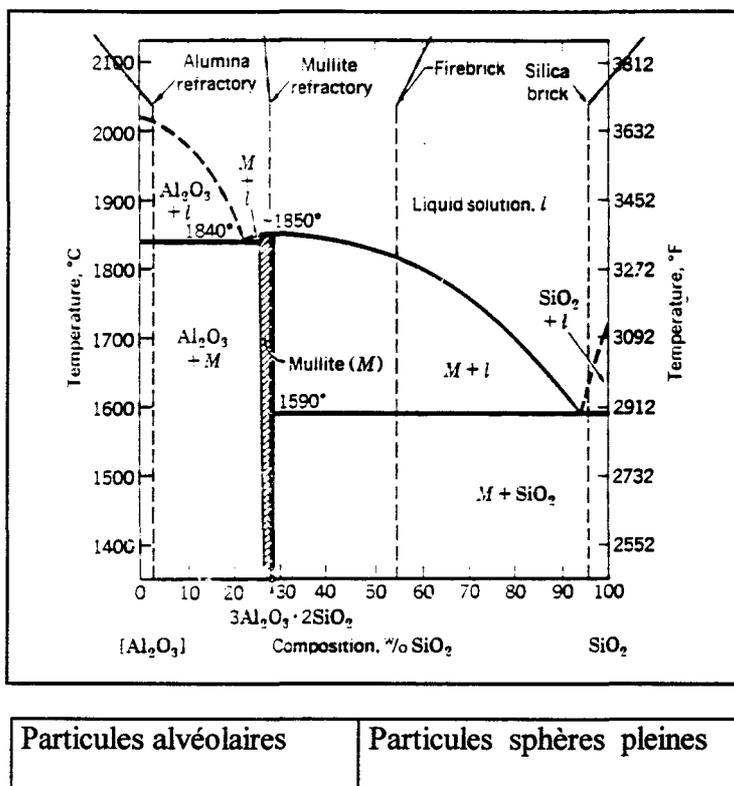


Figure III-55: Relation composition - forme des particules (d'après A.G Guy [ ] page 451).

Des analyses chimiques locales et la représentation utilisée (Voir Figure 2 page 9) éclairent d'un jour nouveau les mécanismes de formation des cendres volantes présentés par R.T. Hemmings[66], E. Raask [70], J.D. Watt et D.J. Thorne [71], basée sur le modèle fusion, expansion, sphéronisation, trempe.

La représentation adoptée permet d'offrir une place aux trois modèles en présence qui sont alors associés.

A vrai dire, comme signalé en page 13, nous nous sommes largement inspiré de la démarche de J.D. Watt et D.J. Thorne [72] et de l'articulation des principales relations corrélations, provenance, caractéristiques, propriétés, applications, présentées par A.Jarrige [13] et dont il faut encore aujourd'hui, relever la pertinence.

En raison de la longueur de ces processus, notre démarche devait prendre en compte un certain nombre de faits signalés dans la littérature. Nous en citerons trois.

L'étude des cendres volcaniques a montré l'existence de sphères creuses qui peuvent avoir pour origine les éruptions volcaniques. D'après Heikein G. [73], dans certaines conditions (explosions du type magmas phréatiques), les cendres volcaniques sont constituées de particules sphériques creuses aux caractéristiques dimensionnelles et morphologiques comparables à nos cendres silico-alumineuses. Les quelques photos extraites de son livre « Volcanic Ash » (Figure III-56) ainsi que les commentaires conservés dans leur intégralité, montrent l'étrange ressemblance entre certaines cendres volcaniques et les cendres volantes silico-alumineuses.

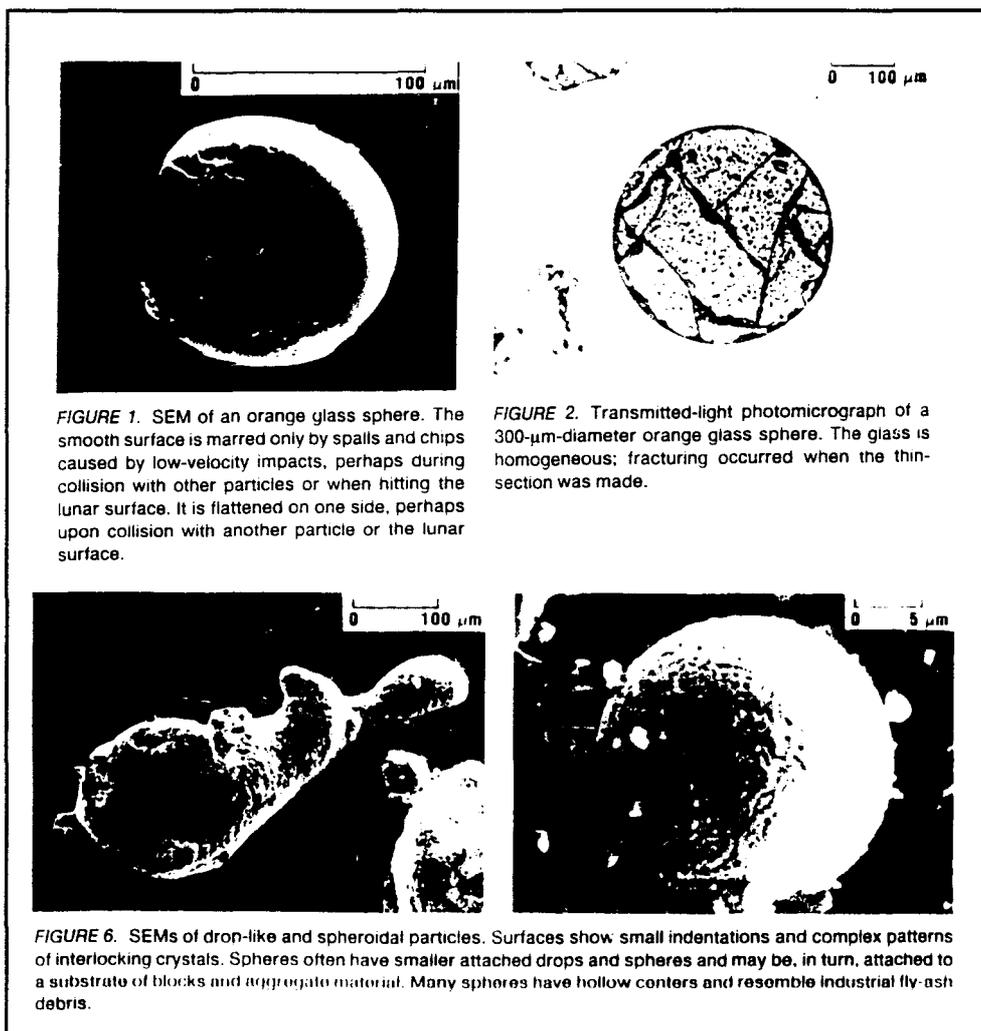


Figure III-56: Photos de particules d'origine volcanique (d'après Heikein G. [73]).

De même, Heikein G. et Lofgren G.[74], à la suite des missions d'Apollo 11 et 12 sur la lune, ont signalé que le sol de cette planète était couvert d'une multitude de particules de forme sphérique et présentant la particularité d'être légères.

Une planche photographique (Figure III-57) extraite d'un atlas sur les minéraux d'alluvions permet de constater que les particules sphériques ainsi que les particules magnétiques sont aussi décrites. Ces minéraux trouvés sur le massif des Maures (billes incolores) ou en Mayenne (nodules sphéroïdes) ressemblent elles aussi à certaines particules observées dans les cendres volantes d'Albi. On trouvera une planche photographique de minéraux similaires en page 101 de l'annexe photographique.

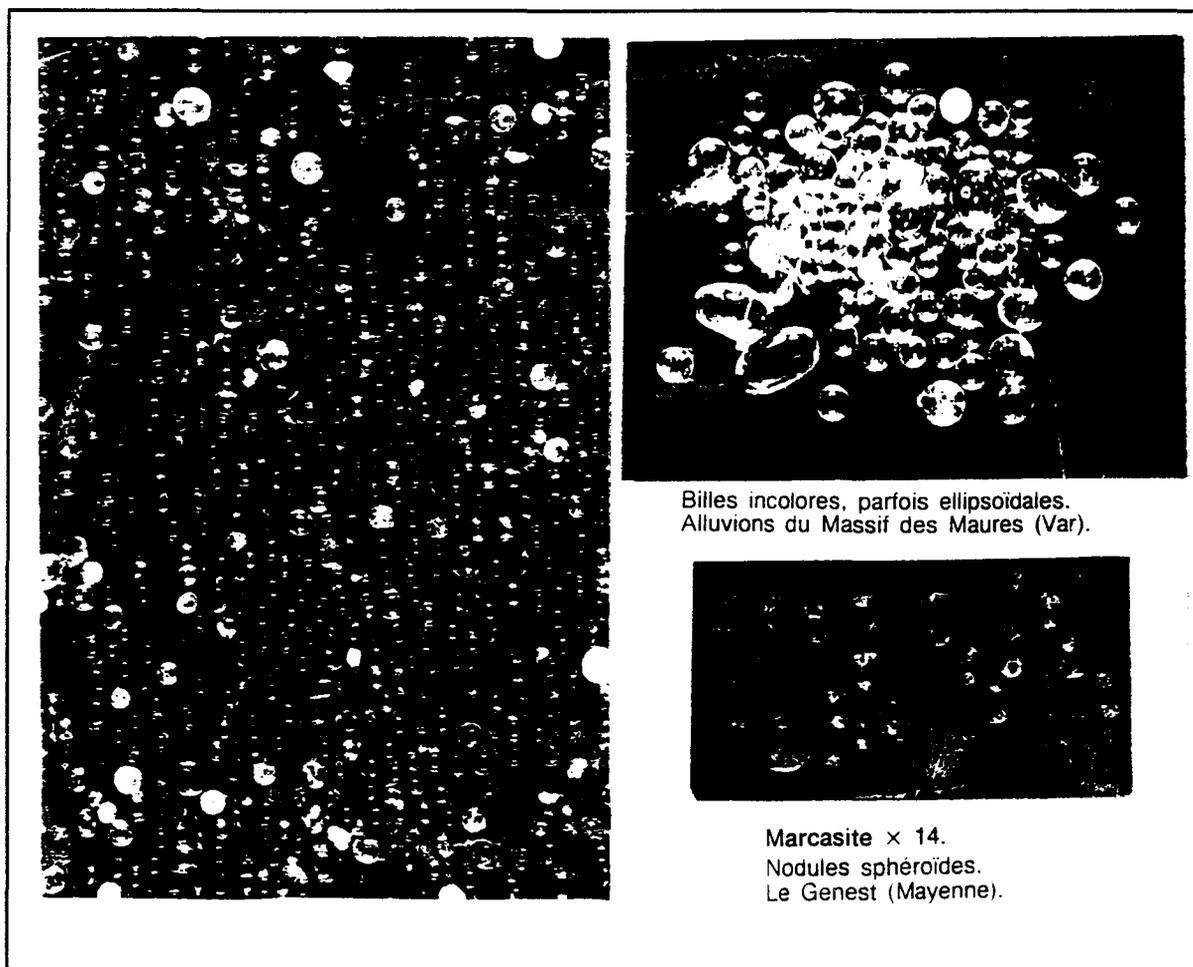


Figure III-57: photos de minéraux d'alluvions.

## **DEUXIEME PARTIE**

**CARACTERISTIQUES de la CENDRE  
VOLANTE et CARACTERISTIQUES  
GEOLOGIQUES, GITOLOGIQUES, et  
MINERALOGIQUES du CHARBON  
d'ORIGINE.**

# CHAPITRE IV

## ETUDE DU CHARBON D'ALBI.

### INTRODUCTION

Un fractionnement dimensionnel en 4 classes granulaires, nous a permis de montrer que la taille et la forme n'étaient pas des critères suffisamment sélectifs pour parvenir à concentrer des populations ayant des propriétés spécifiques identiques.

La séparation densimétrique et magnétique qui a conduit à l'obtention de 20 sous-classes renforce cette conclusion pour la densité et la propriété magnétique des particules des CV. A eux seuls, les processus de formation des CV dans la centrale thermique déjà décrits, ne peuvent expliquer la grande variabilité des formes et des compositions chimiques que nous avons observées. Une large partie de la variabilité, souvent attribuée à l'échantillonnage, au fonctionnement de la centrale, pourrait résulter de la variété des cortèges minéraux dilués dans la phase carbonée et une grande partie de la variabilité pourrait être héritée. Nous avons tenté de corréliser les éléments de géologie locaux au cortège minéral du charbon et aux produits obtenus par une simulation de traitement thermique.

### 1. METHODOLOGIE:

Nous avons choisi 4 étapes successives dans ce travail:

- dans la première partie, nous avons réuni les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance du contexte géologique du gisement de charbon d'Albi-Carmaux,

- dans la seconde, nous avons observé les charbons à l'état brut (en provenance de la « découverte de Carmaux »),

- puis dans la troisième, le charbon a été calciné à 450°C, (température < à la température de début de transformation de la kaolinite: minéral le plus souvent cité comme présent dans les charbons et le plus facilement altéré par la température),

- enfin nous les avons calcinés à 1200°C pendant 8 heures (four statique), (température moyenne dans la centrale thermique d'Albi pour calciner le charbon provenant de la mine voisine).

## 2. ENVIRONNEMENT GEOLOGIQUE DU GISEMENT D'ALBI-CARMAUX:

Le Permien des environs Quercy - Albigeois (J.J Chateauneuf. et G. Farjanel [75]).

Les affleurements des séries détritiques rapportées au Permien sont situés en bordure des reliefs de l'Albigeois et du Rouergue cristallin (Figure IV- 1). Ils recouvrent un substrat de nature variée composé d'amphibolite, de micaschiste et de gneiss, dans la vallée du Cérrou et du Dadou, mais aussi de sédiments stéphaniens à Carmaux, Réalmont et Laguëpie-Najac. Ces sédiments s'étendent très largement sous les terrains méso-cénozoïques du Quercy et de l'Albigeois.

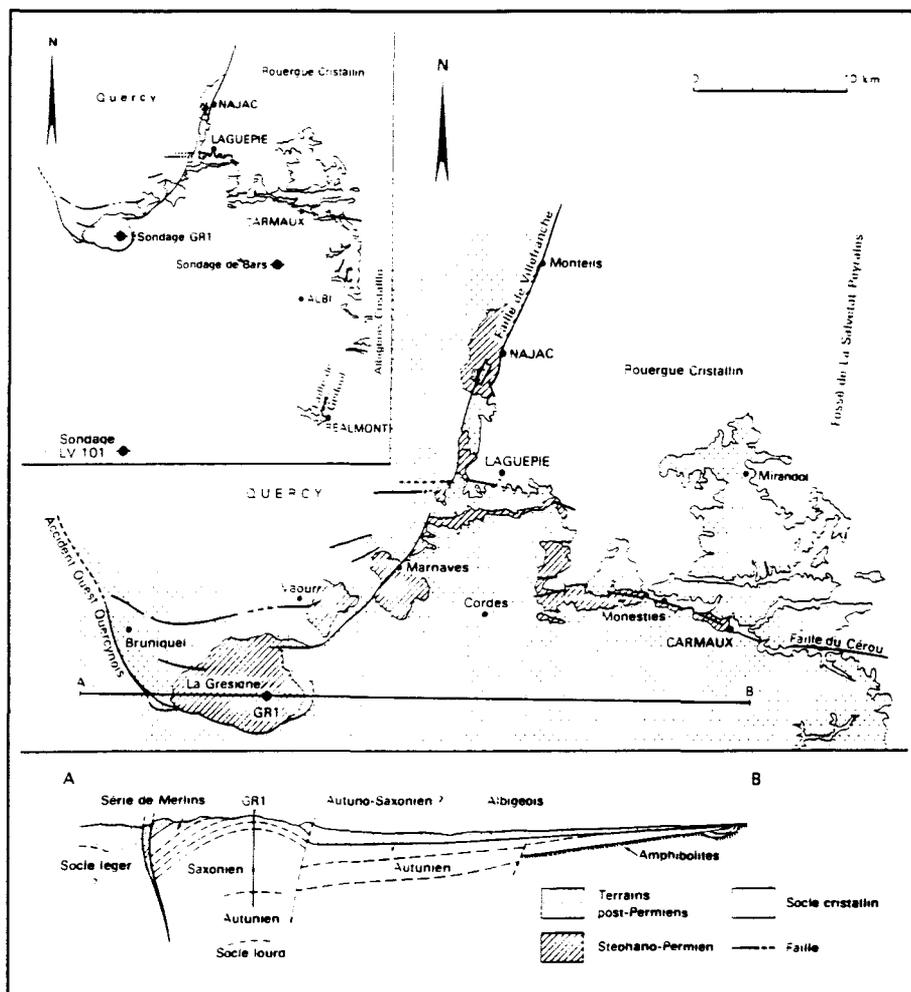


Figure IV- 1: Répartition des terrains stéphano-permien (J.J Chateauneuf. et G. Farjanel [75]).

## **2.1 Caractéristiques stratigraphiques**

### **2.1.1 Les conglomérats de base**

*Au Permien, la série détritique débute par un conglomérat généralement polygénique: gris, rose, et rouge (Autunien de base), qui remanie des éléments du Paléozoïque (galets de quartz, et en moindre proportion micaschistes et gneiss). La rubéfaction des produits détritiques apparaît anarchique et beaucoup plus intense au voisinage du substratum micaschisteux (Vallée du Cérou et Réalmont-Lavaur) qui est parfois altéré et rubéfié sur plusieurs mètres au -dessous du contact. L'analyse d'un sondage qui a traversé 150m de cette série avant d'atteindre le socle, a révélé une organisation en 3 mégaséquences construites sur le même modèle: conglomérats de base grossiers avec des imbrications « bréchiques-siliceuses » et alternances pélito-gréseuses au sommet.*

### **2.1.2 Volcanisme**

*Un autre sondage a traversé un niveau de « schistes bitumineux » coiffé par un tuf volcanique et un tuf porphyrique beige clair de 2m d'épaisseur. Ce détail peut constituer une preuve d'une activité volcanique stéphano-permienne dans la région.*

### **2.1.3 La faune et la flore**

*Au Stéphaniens les restes de végétation sont extrêmement abondants (Pecopteris, Calamites, Cordaïtes), par contre la faune est assez rare (bivalves, insectes, poissons). La flore du Permien reste riche, Callipteris en constitue un élément qui se diversifie rapidement. La faune se caractérise quant à elle par l'abondance de vertébrés (vestiges de nombreux poissons et empreintes de pas de Tétrapodes).*

### **2.1.4 Les alternances grésopélitiques**

*Elle se caractérise par une succession de bancs de grès et de pélites rouges relativement étendus latéralement (Autunien gris).*

*Les terrains peuvent être découpés en séquences métriques à base gréseuse et sommet pélitique (Lodève). Les grès à grains moyens et fins, massifs ou finement lités, souvent micacés, s'intercalent dans un ensemble de pélites grises parfois fissiles. Quelques particularités sont à signaler: minces horizons de grès et siltites carbonatées, présences de rides, de structures « flaser », de pseudonodules et de figures de glissement synsédimentaire. Cette série épaisse de 60 à 280m renferme une flore et une microflore caractéristiques de l'étage Autunien (Broutin J.[ 76]). Plus haut, dans cette succession pélito-gréseuse, même si*

*l'organisation lithologique et sédimentologique reste semblable, la présence de pélites violacées à minces horizons verdâtres, qui s'intercalent dans les pélites grises, permettent de définir une nouvelle série qualifiée d'Autunien gris et rouge. Son épaisseur est d'au moins 200m et elle peut être considérée comme un terme de transition entre la série grise et les séries rouges sus-jacentes. Cette série est pauvre en micro-flore et flore.*

### **2.1.5 Le bassin Autunien**

*La régularité dans l'organisation de l'Autunien, les différents secteurs étudiés par **Châteauneuf J.J. et Farjanel G.[ 75]**, permettent de penser que le bassin de Quercy-Grésigne-Albigeois est un seul et même grand bassin Autunien qui peut probablement se rattacher au bassin de Brive.*

*L'aire de ce bassin déborde largement les zones de remplissage Stéphanien (« inondation Autunienne ») et il existe une discordance par rapport aux sédiments du Stéphanien inférieur; néanmoins, l'Autunien semble en continuité avec le Stéphanien supérieur. Dans ce bassin, la sédimentation débute par une décharge conglomératique (100 à 200m) évoluant par saccades vers des dépôts fins (grès et pélites) caractéristiques d'une plaine inondée (lacs temporaires ou permanents) et soumise, par moments, à un régime fluvial. Progressivement l'environnement s'assèche (Autunien de transition gris et rouge) et la tendance fluviale devient prépondérante par rapport aux dépôts lacustres (Autunien rouge). Dans ce type de sédimentation, (sur de grandes étendues), les accumulations végétales sont inexistantes tout au plus quelques shales noirs riches en matières organiques.*

*La nature des argiles qui constituent la matrice des « reds-beds », confirme les changements climatiques au cours du Permien.. Ainsi les pélites rouges héritées du socle au cours du Carbonifère Supérieur (**Goloubinoff C.[ 77]**) contiennent essentiellement de la kaolinite formée en milieu tropical humide, tandis que le Permien rouge supérieur comporte de l'illite formée sous climat plus sec (**Creusot G.[78]**).*

## 2.2 Le charbon d'Albi à l'état brut:

Son examen a été réalisé grâce à des observations microscopiques effectuées la plupart du temps sur des sections polies. Nous nous sommes intéressés essentiellement au cortège minéral.

Nous avons tout d'abord retrouvé de nombreux grains, regroupés sous forme de « nids », constitués de pyrite framboïdale et de forme parfaitement sphérique (Figure IV-2 ).

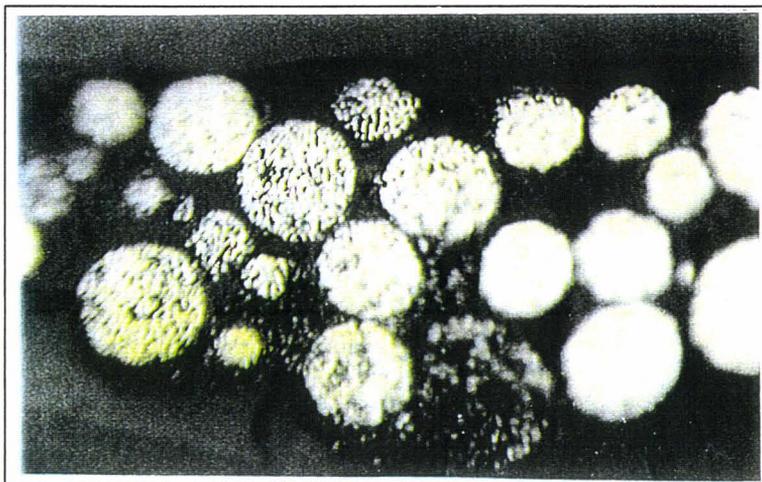


Figure IV- 2: Pyrite framboïdale observée dans le charbon brut.

A notre très grande surprise, nous avons surtout retrouvé la totalité des sept types tomomorphologiques identifiés dans les cendres volantes:

- les particules sphériques pleines (Figure IV-3 ),



Figure IV- 3: Particule sphérique pleine observée dans le charbon brut.

- des particules sphériques creuses (Figure IV-4 ),



Figure IV- 4: Particule sphérique creuse observée dans le charbon brut.

- des particules sphériques à nodule interne (**Atlas Photographique** page 79 photo 1 et analyse qualitative correspondant au noyau interne), et figures IV-5 et IV-6.

- des particules alvéolaires (**Atlas Photographique** page 79 photo 3),

- des particules magnétiques (**Atlas Photographique** pages 80 et 81), avec une particularité sur la **photo 3** de la page 81: particules magnétiques contenant des micro-billes dont certaines sont creuses.

On retrouve donc dans le charbon des particules identiques à celles observées dans les CV.

Les analyses semi-quantitatives de ces particules nous montrent que leur composition est semblable aux sphères creuses des cendres volantes: Si, Al, K et un peu de fer.

Leur attaque par acide fluorhydrique dilué (HF), (planche photographique: **Atlas Photographique** page 86), indique que l'ossature externe de ces grains creux est tout à fait identique à celle des CV (planche photographique: **Atlas Photographique** page 87), attaquée dans les mêmes conditions.

Ces observations ne sont pas spécifiques au charbon d'Albi. Des examens similaires effectués sur d'autres charbons montrent l'existence de ces particules (travaux de thèse de **D.Ferrand [52]**).

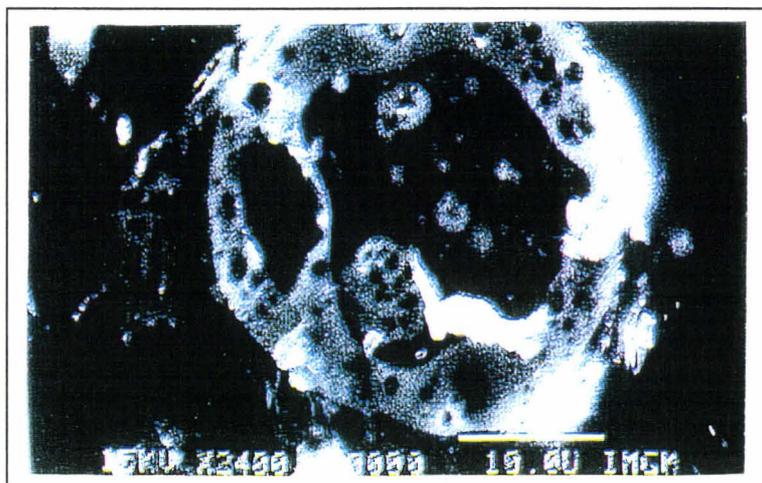


Figure IV- 5: Particule sphérique observée dans le charbon brut.

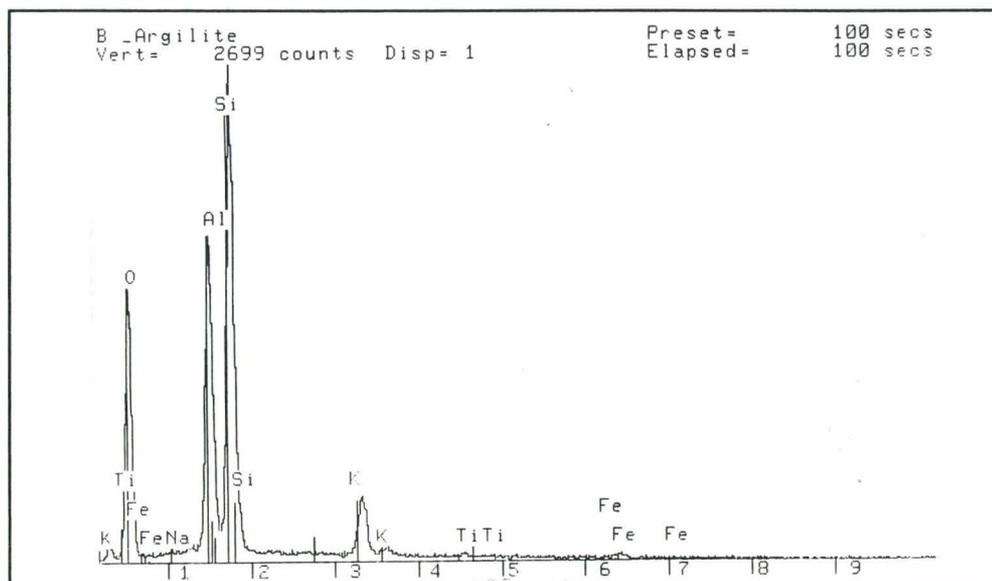


Figure IV- 6 : Analyse semi-quantitative de la coquille d'une sphère creuse du charbon.

### 2.3 Le charbon d'Albi calciné à 450°C

La calcination du charbon et de ses divers constituants à 450°C pendant 10 heures a permis d'éliminer la fraction carbonée et de récupérer les minéraux présents sans trop les modifier de façon significative.

L'analyse minéralogique est portée sur la Figure IV-7. A 450°C, le cortège minéral est composé de quartz, de muscovite mal cristallisée (ou d'illite), de kaolinite et un dôme vitreux.

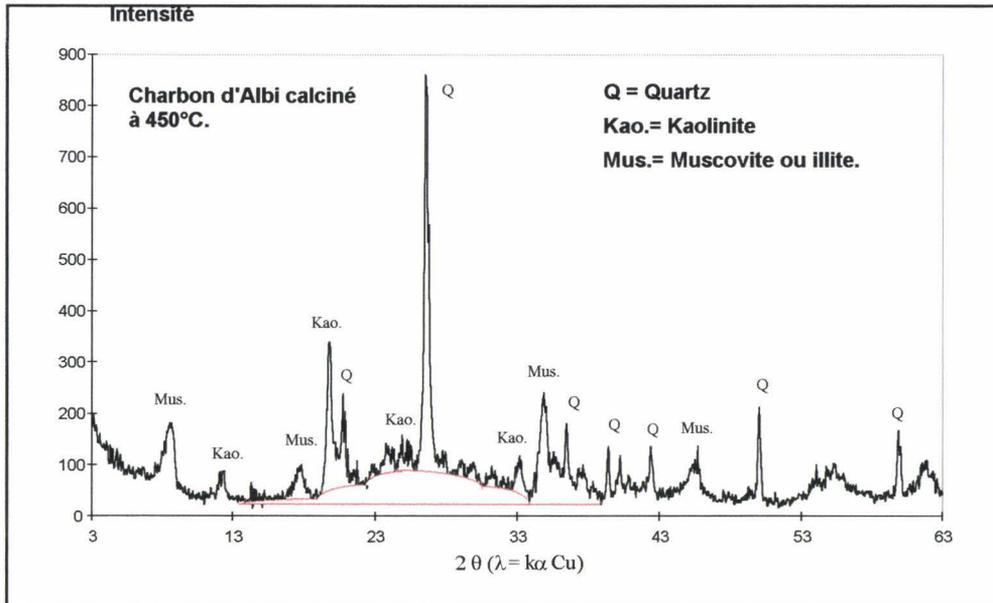
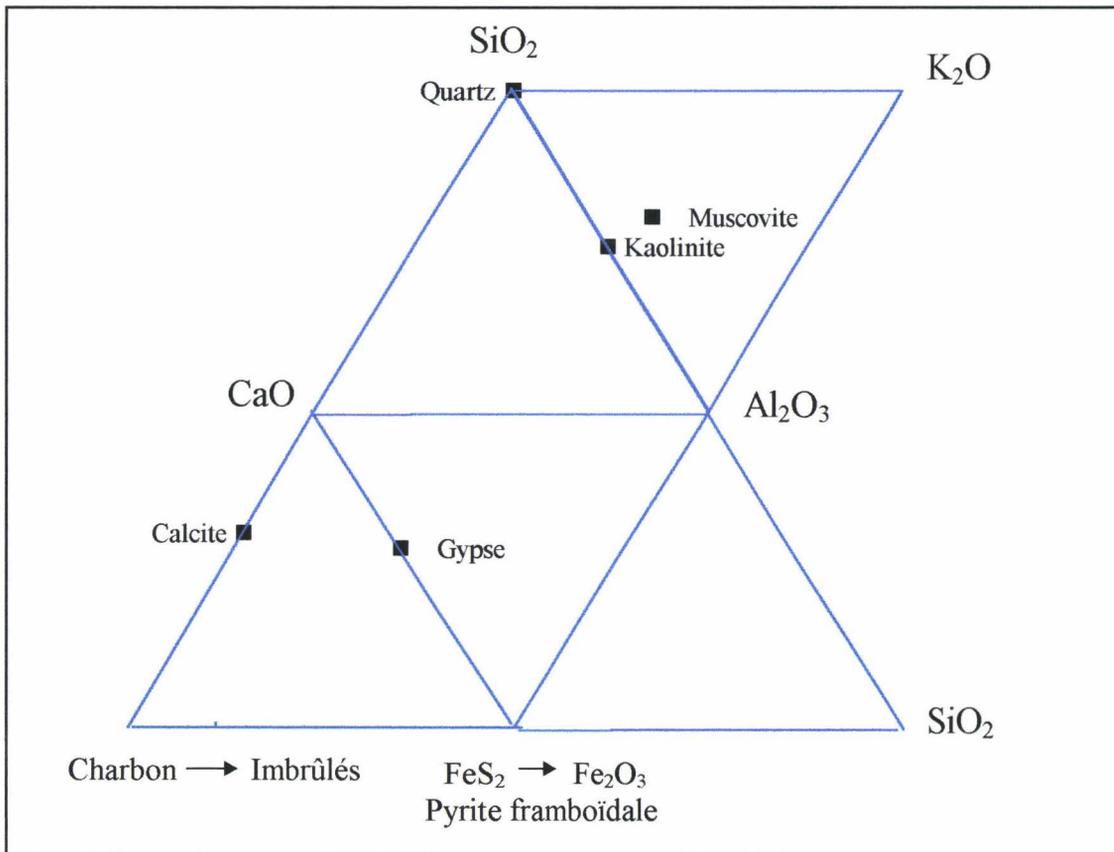


Figure IV- 7: Diffractogramme du charbon d'Albi calciné à 450°C.

Ce cortège appartient en grande partie au système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$  et au système Carbone - Pyrite - Calcite que nous avons représentés dans la Figure IV-8.



Les sections polies et lames minces des résidus sont regroupées dans l' **Atlas Photographique** aux pages **89** à **93**. où on peut faire les observations suivantes:

- Les particules métalliques de formes sphériques sont souvent des pyrites framboïdales (photos 1 et 2 **Atlas Photographique** page **89** ). On les trouve concentrées dans la matrice charbonneuse (photo 3 **Atlas Photographique** page **90** ),

- L'association lamellaire de magnétite et d'hématite se rencontre aussi fréquemment dans des particules pseudo-sphériques ( photo 2 **Atlas Photographique** page **90** ) ou dans des particules plus anguleuses (conséquence possible du broyage : photo 1 **Atlas Photographique** page **90** ),

- les associations pélitiques (minéraux argileux micacés) constituent en grande partie le cortège minéral. Ces associations sont généralement kaolinisées et vermiculées. On observe nettement l'exfoliation en vermicules à la page **92** de l' **Atlas Photographique**,

- le quartz est nettement visible, on le retrouve en association avec les pélites (**Atlas Photographique** page **91** ),

- la présence de sphères creuses s'observe nettement pages 92 et 93 de l' Atlas Photographique. A cette température, elles ne peuvent être attribuées au traitement thermique,

- le résidu de calcination à 450°C est de couleur rouge. Cette coloration peut être attribuée aux box works (cavités correspondantes à des anciens minéraux dissous. En général des sulfures plus ou moins ferrifères laissant des oxydes dans les cavités ), remplis d'oxydes de fer: hématite, goethite et limonite. Les oxydes, notamment les oxydes hydratés ne peuvent être attribués à des réactions d'oxydation mais à des paléaltérations liées à la constitution du gisement.

#### **2.4 Le charbon d'Albi calciné à 1200°C**

Le traitement thermique appliqué aux minéraux présents dans le charbon d'origine est un cycle constitué d'une montée en température (à 10°C/mn), puis d'une calcination pendant 8 heures à 1200°C, et enfin d'un refroidissement jusqu'à température ambiante avec une rampe de 20°C/mn.

Le résidu obtenu est d'aspect différent d'une CV: sa couleur est rougeâtre, mais les observations microscopiques montrent que l'on y retrouve des particules semblables:

-les grains de quartz sont fracturés par l'effet thermique, les argiles se déhydroxylisent, s'expansent et montrent des cristallisations de mullite,

- des particules magnétiques de formes arrondies, voire sphériques sont aussi présentes dans cette cendre,

- associée à la magnétite sous forme lamellaire, l'hématite se retrouve dans tous ces grains,

- des sphères creuses de taille variable ( de quelques microns à plus de 100 microns) ont été observées dans cette cendre.

Les caractérisations par diffraction aux rayons X du charbon calciné à 1200°C montrent deux phases cristallisées: le quartz en faible quantité et la mullite en quantité importante. Parallèlement, un dôme vitreux apparaît. La Figure IV-9 présente ce diffractogramme.

A 1200°C, le cortège minéralogique s'est donc transformé, la muscovite a disparu, une nouvelle phase a cristallisé. Les phases disparues ont laissé la place à une phase désordonnée: le « verre » qu'il faut identifier et localiser et bien évidemment qu'il faut relier à la kaolinite et à

la muscovite (ou à l'illite). La cendre volante semble relever alors du binaire simple  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure IV-10).

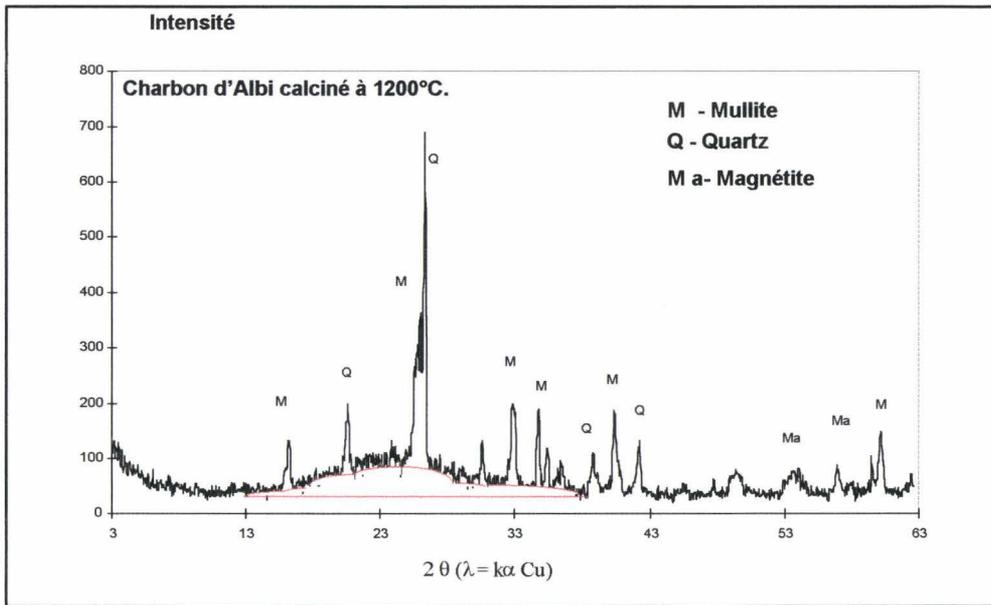


Figure IV- 9: Diffractogramme du charbon d'Albi calciné à 1200°C.

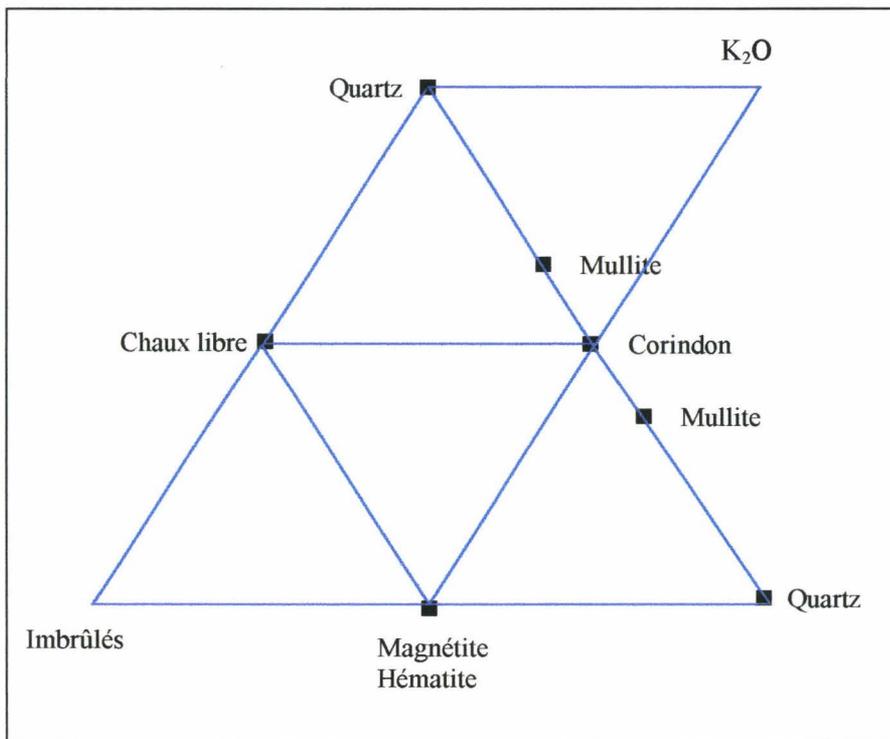


Figure IV- 10: Diagrammes ternaires multiples du charbon d'Albi après calcination à 1200°C.

## CONCLUSIONS

Pour le charbon d'Albi, nous avons pu corréler le cortège minéral du charbon constitué pour l'essentiel de l'association quartz - kaolinite - muscovite, aux constituants minéralogiques d'une cendre volante constituée pour l'essentiel de l'association quartz - mullite - verre.

Au passage, et à notre très grande surprise, nous avons mis en évidence tous les types tomomorphologiques d'une cendre volante dans le charbon d'origine et mis ainsi en exergue une part d'héritage. La Figure IV-11 permet de reconstituer le long processus qui va du contexte géologique au charbon et enfin à la cendre volante.

<b>MINERALOGIE DES ZONES D'APPORT</b>					<b>Géologie</b>
<b>PELITES PERMIENNES</b>					<b>Gitologie</b>
Quartz	Pyrite	Kaolinite		Muscovite	<b>Charbon</b>
<b>transformations dans le foyer</b>					
Quartz	Magnétite	Mullite	« Verre » Si-Al	« Verre » Si-Al-K	<b>Cendre Volante</b>
<b>Phases cristallisées</b>			Phase « vitreuse »		

Figure IV- 11: Du charbon à la cendre volante d'Albi.

Si on retrouve bien la composition de la cendre volante, on ne peut plus parler de taux de verre, ou même du verre comme une phase unique . Compte tenu de la largeur du domaine, le dôme vitreux recouvre un large spectre de phases « désorganisées » et opacifie la lecture du système.

# CHAPITRE V

## CORTEGE MINERAL DES CHARBONS.

### TRAITEMENTS THERMIQUES

#### 1. LE CORTEGE MINERAL DES CHARBONS:

Les résultats obtenus sur le cortège minéral spécifique du charbon d'Albi pouvaient-ils être étendus à tous les minéraux susceptibles d'exister dans les charbons ? Une simulation par des minéraux naturels pouvait répondre à cette question.

Par une calcination dans un plasma froid d'oxygène à une température d'environ 110°C (LTA: Low Temperature Ashing), **M.Randoux et G Platbrood [79]** ont identifié et quantifié les constituants minéraux retrouvés intacts. D'après ces 2 auteurs, les 9 phases les plus couramment rencontrées dans les charbons sont:

- l'illite (Il) :  $(K,Na,Ca)_{1.36} (Al,Mg)_{4.17} (Si,Al)_8 (O,OH)_{24}$
- la muscovite (Ms):  $6 SiO_2 \ 3Al_2 O_3 \ K_2O$
- la kaolinite (Ka):  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
- la pyrite (Py):  $FeS_2$
- le quartz (Si):  $SiO_2$
- le gypse (Gy):  $CaSO_4.2H_2O$
- la calcite (Ca):  $CaCO_3$
- la dolomite (Do):  $CaMg (CO_3)_2$
- la sidérite (Si):  $FeCO_3$ .

Ces deux auteurs signalent avec raison, que l'erreur d'analyse par diffraction X est plus importante que pour l'analyse élémentaire. En effet, les phases identifiées dans les cendres n'ont pas toujours une structure cristallographique bien définie notamment dans les silicates.

Le Tableau V-1 montre les difficultés qu'il y a à relier les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques des cendres de différents charbons (M.Randoux et G Platbrood [79]). Une large partie est sous la forme d'un verre qui peut représenter près de 90% de la cendre dans des cas extrêmes.

Un traitement thermique simulé à 1200°C à partir de minéraux choisis par leur présence fréquente dans les charbons pourrait permettre d'établir ces relations.

<i>Mineralogical composition of crystalline fraction (% by wt.) and relation to pozzolanic properties</i>									
Sample	Quartz	Mullite	Magnetite	Haematite	Other cryst. components	Carbon	% of total less carbon	Pozzolanic properties*	
PJ/189	6.5	35	5	<1	<1	2	48	68	
PJ/190	4.5	13	3	<1	<3	3	22	74	
PJ/191	4	22	<1	<1	<3	4	29	—	
PJ/192	1	9	<1	<1	<1	20	13	61	
PJ/194	6	26	<1	<1	<5	3	34	70	
1	1	3	3	5	<5	<1	16	Good	
2	4	12	5	3	<1	5	25.5	Good	
3	1	<1	9	4	<2	2	17	Good	
4	<1	5	30	7	<1	6	47	Poor	
5	3	3	4	8	<2	14	20.5	Poor	
6	4	16	<1	1	<1	19	27	Poor	
7	2	6	18	7	<1	5	36	Good	
<i>Chemical composition of glass fraction (% by wt.) and relation to pozzolanic properties</i>									
Sample	% of glass	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	(Na,K)O	MgO	SO <sub>3</sub> <sup>±</sup>	Pozzolanic properties*
PJ/189	52	64.5	12	6	10	3	4	1	68
PJ/190	78	51	22.5	8	7.5	7	2	2	74
PJ/191	71	53	16	15	9	4	2.5	1	—
PJ/192	87	60.5	22.5	4.5	5.5	6	0.5	0.5	61
PJ/194	66	51	8	15	14	6.5	4	1.5	70
2	74.5	60	28	10	1.5	0	0.5	0	Good
5	79.5	47.5	34	10	7.5	0	1	0.5	Poor
6	73	59.5	23.5	10	1.5	3.5	0.5	0.5	Poor
7	64	51.5	26	1.5	13	2.5	2.5	2.5	Good

Tableau V-1: Composition élémentaire et minéralogique de quelques cendres ( d'après M.Randoux et G Platbrood [79]).

## 2. CORTEGE MINERAL ET TRAITEMENT THERMIQUE A 1200°C:

Nous avons procédé au traitement thermique d'un large éventail de minéraux: quartz,kaolinite, muscovite, illite, smectite et gibbsite. Le cycle de traitement thermique est identique à celui qui a été utilisé pour le traitement du charbon d'Albi.

## 2.1 Traitement thermique du quartz

Pour cet essai, nous avons utilisé un sable siliceux (Sifrac) dont les principales caractéristiques dimensionnelles sont portées dans le Tableau V-2.

d10 ( $\mu\text{m}$ )	d25 ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d75 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )
260	299	356	427	500

Tableau V-2: Caractéristiques dimensionnelles du sable siliceux..

Les deux diffractogrammes (Figure V-3 et V-4 ) correspondent respectivement au quartz de départ et au quartz traité à 1200°C. Aucune modification n'a été mise en évidence. Dans le Tableau V- 3, nous donnons les caractéristiques dimensionnelles finales: aucune modification significative de taille n'est à remarquer.

d10 ( $\mu\text{m}$ )	d25 ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d75 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )
254	297	358	433	510

Tableau V- 3: Caractéristiques dimensionnelles du sable siliceux traité à 1200°C.

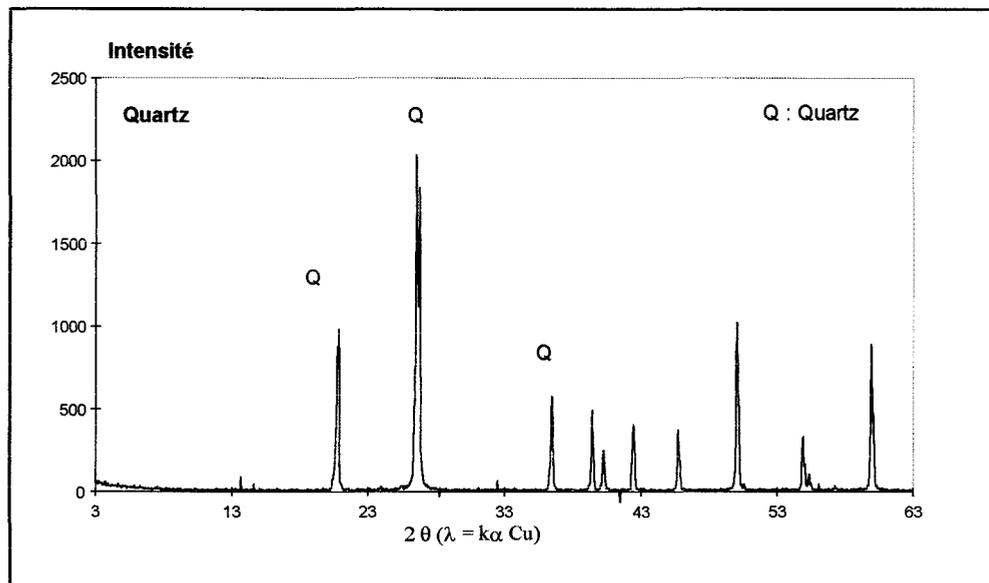


Figure V-3 : Diffractogramme du sable siliceux utilisé.

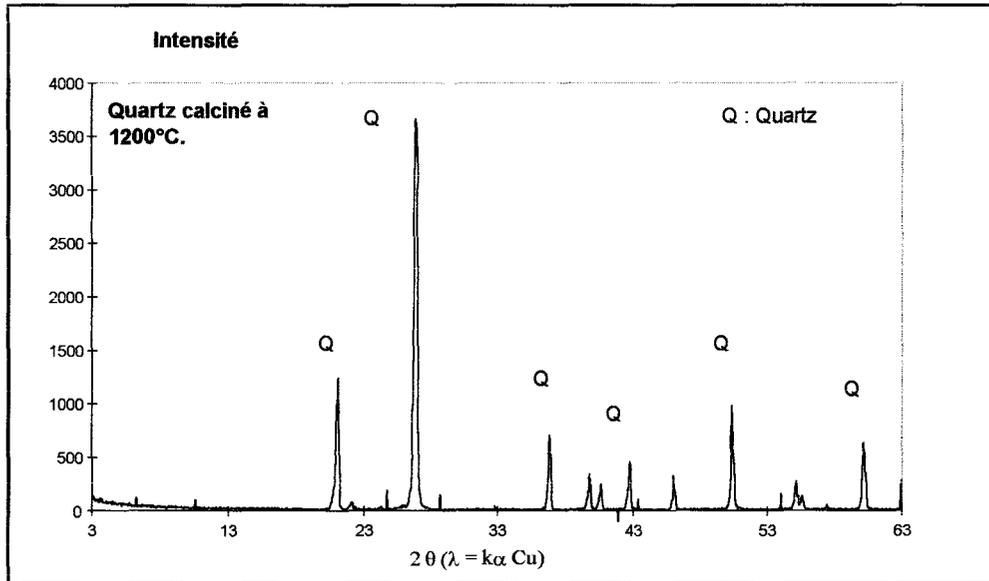


Figure V-4: Diffractogramme après calcination à 1200°C.

Afin de mettre en évidence l'influence de la taille, un traitement identique a été réalisé sur un quartz beaucoup plus fin. Nous avons choisi un sable siliceux de même origine (Silice Sifracco E600). Le diamètre moyen des particules est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont portés sur la Figure V-5.

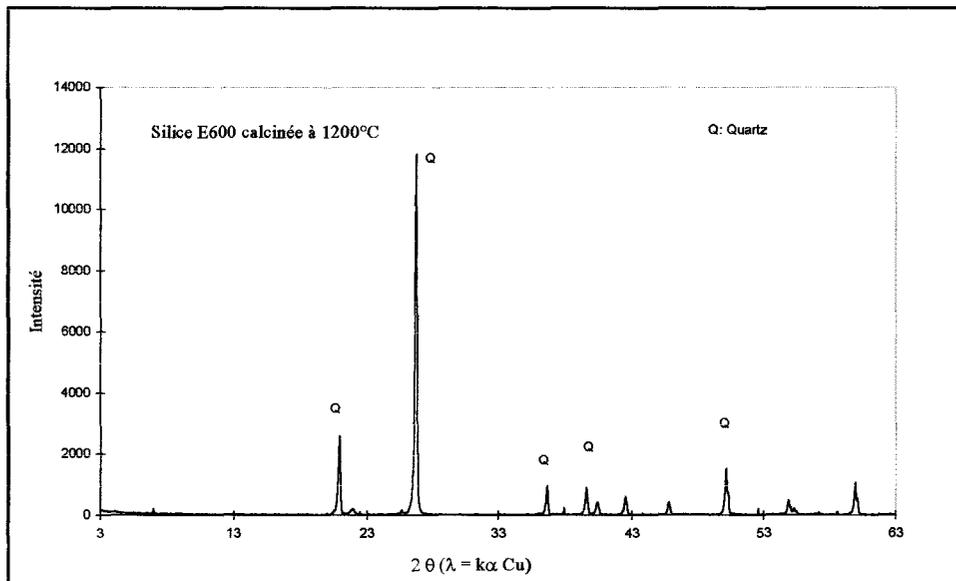
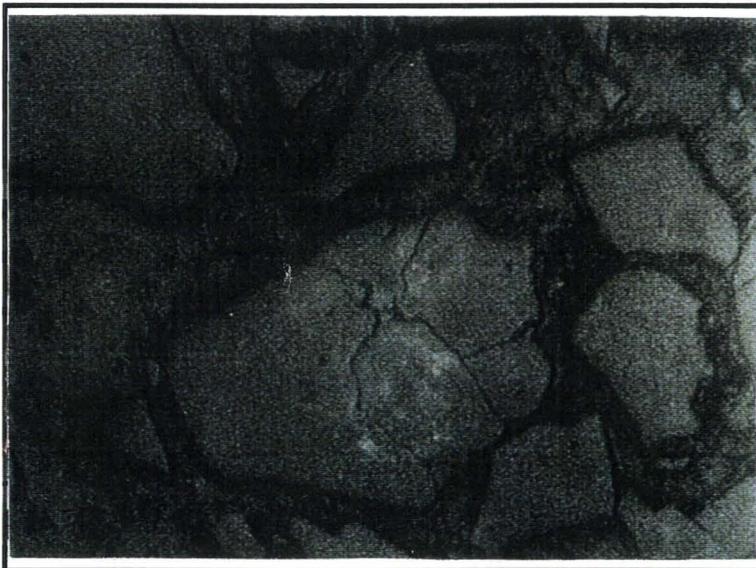


Figure V-5: Diffractogramme de la silice Sifracco E600 calcinée à 1200°C.

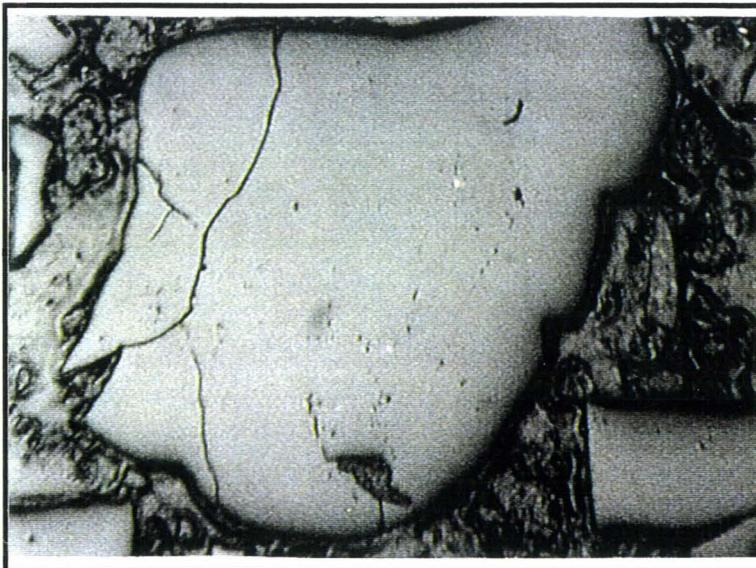
Après traitement thermique, aucune modification de taille des particules n'a été notée (elles sont toutes restées inférieures à 6 microns). De la même façon, nous n'avons pas obtenu de modifications du diagramme de rayons X.

Les résultats sont en désaccord total avec le second modèle de **E.Raask [71]** qui voyait dans les particules fines l'origine du verre.

Il s'agit d'un minéral purement hérité. Les sections polies présentées ci dessous (planche photographique V-1) montrent l'effet de la température sur les grains de quartz. La seule conséquence du traitement thermique réside dans l'apparition de fractures.



80  $\mu\text{m}$ .



80  $\mu\text{m}$

Planche photographique V- 1: Quartz après traitement thermique à 1200°C.

## 2.2 Traitement de la kaolinite

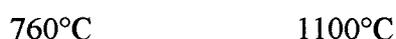
La kaolinite traitée est une kaolinite naturelle épurée industriellement et commercialisée par la société des kaolins d'Arvor. Le diffractogramme est présenté dans la Figure V-6. On peut y déceler une faible quantité de quartz et de muscovite.

Le Tableau V-4 permet d'apprécier la finesse du minéral traité.

d10 (µm)	d25 (µm)	d50 (µm)	d75 (µm)	d90 (µm)
1.3	2.8	6.3	12.8	22.2

Tableau V- 4: Caractéristiques dimensionnelles de la kaolinite.

Le traitement thermique de cette kaolinite provoque de profondes transformations. Deux phases cristallisées apparaissent: la mullite et la cristobalite conformément à la réaction



Kaolinite  $\longrightarrow$  métakaolin  $\longrightarrow$  mullite + cristobalite

Le dôme vitreux observé pour les métakaolins ( **D.Ferrand [52]** ) a pratiquement disparu (Figure V-7). Cette cristallisation s'est accompagnée d'une modification très importante de la dimension des particules.

Il s'agit là d'une agglomération qui trouve son origine dans le mode de traitement (lit fixe ) et la capacité de frittage (Tableau V-5).

d10 (µm)	d25 (µm)	d50 (µm)	d75 (µm)	d90 (µm)
22	64.2	227	498	718

Tableau V-5: Caractéristiques dimensionnelles de la kaolinite après calcination à 1200°C.

La résistance du quartz au traitement thermique se confirme largement malgré la finesse du produit initial (Figure V-8).

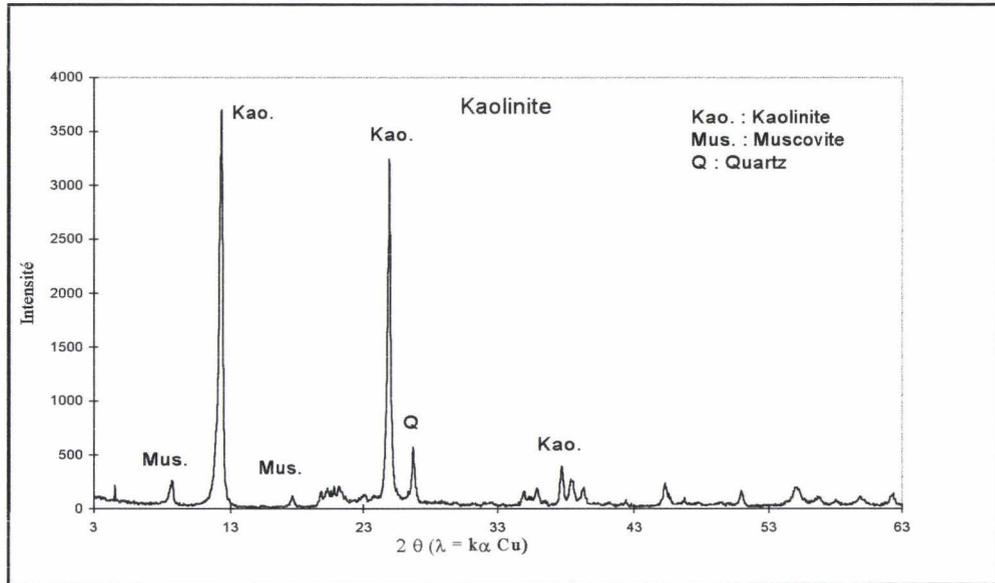


Figure V-6: Diffractogramme de la kaolinite naturelle (kaolin d'Arvor).

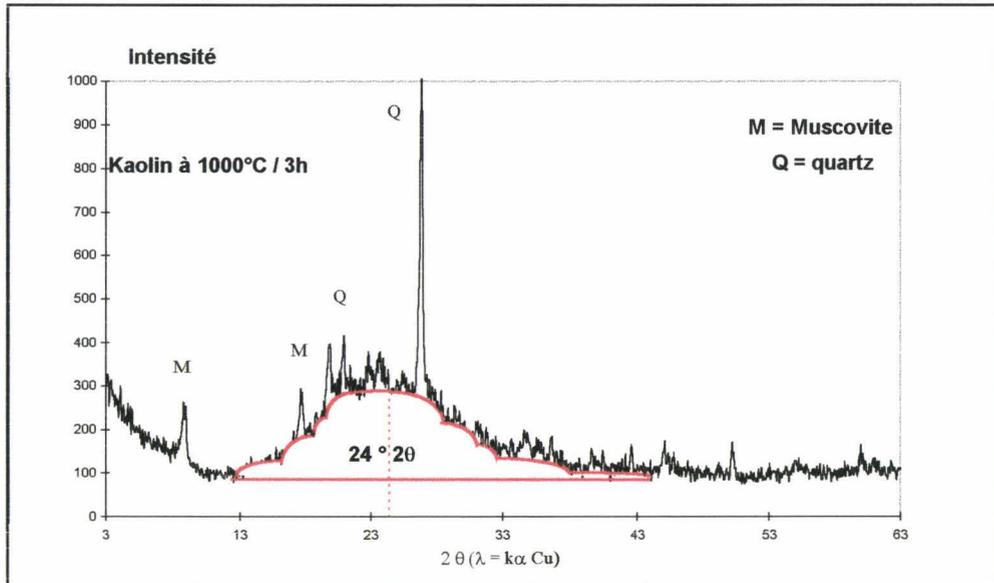


Figure V-7: Diffractogramme du métakaolin (d'après D.Ferrand [52]).

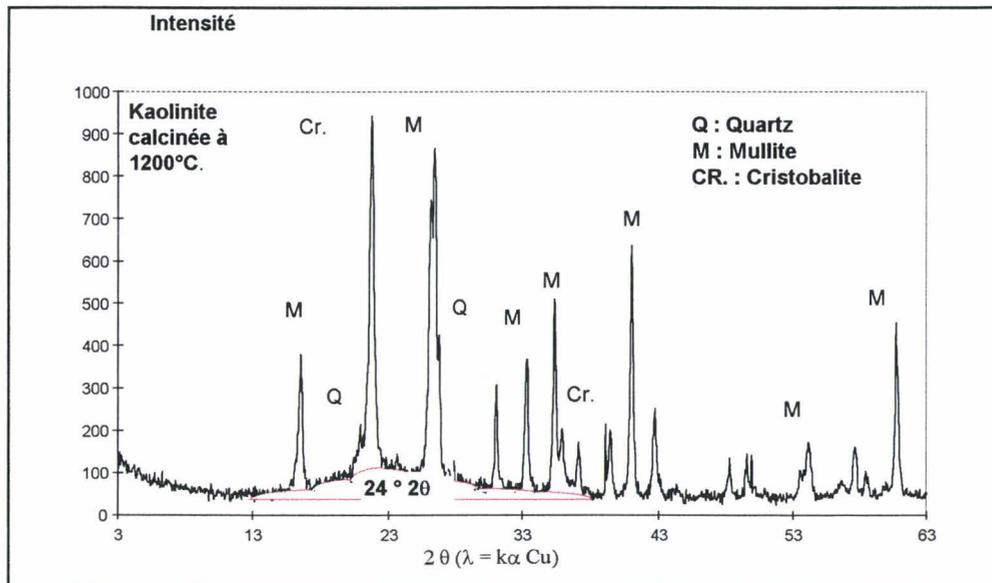


Figure V-8: Diffractogramme de la kaolinite calcinée à 1200°C.

Les sections polies présentées ci-dessous (Planche photographique V-2), ont montré de profonds changements microstructuraux et une intense agglomération des particules. La mullite se présente sous forme filamenteuse, la cristobalite sous forme de très petites particules. L'utilisation d'un lit statique n'a pas permis de mettre en évidence les phénomènes de sphéronisation qui doivent concerner alors des particules élémentaires.

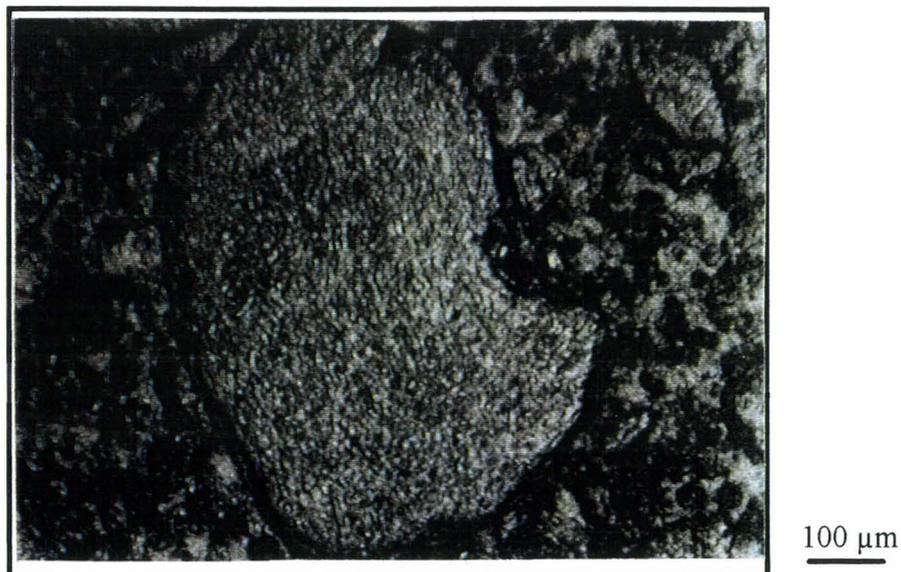


Planche photographique V-2: Kaolin d'Arvor après traitement thermique à 1200°C.

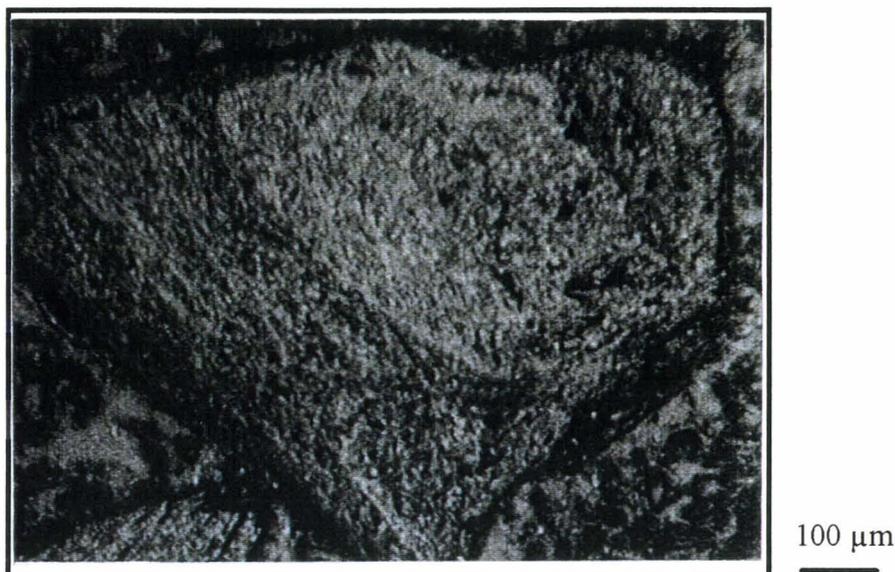


Planche photographique V-2: Kaolin d'Arvor après traitement thermique à 1200°C.

### **2.3 Traitement thermique de la muscovite**

La muscovite traitée est elle aussi une muscovite naturelle concentrée industriellement et commercialisée par les kaolins d'Arvor sous la dénomination de mica d'Arvor.

Son diffractogramme présenté à la Figure V-9 montre la présence de quartz et de la kaolinite qui peut être estimée à 15%. Cette kaolinite est identique à celle traitée précédemment.

Dans le Tableau V-6 nous avons rassemblé les principales caractéristiques dimensionnelles de ce mica.

d10 (μm)	d25 (μm)	d50 (μm)	d75 (μm)	d90 (μm)
11	22	40	67	102

Tableau V-6: Caractéristiques dimensionnelles du mica d'Arvor.

La calcination induit, bien évidemment, la présence de mullite et de cristobalite en quantités faibles mais proportionnelles à la quantité de kaolinite présente (Figure V-10). Le quartz se manifeste toujours. La muscovite cristallisée qui a disparu et se manifeste par un dôme vitreux compris entre  $13$  et  $35 \text{ } ^\circ 2 \theta$  qui rappelle celui observé sur les cendres volantes.

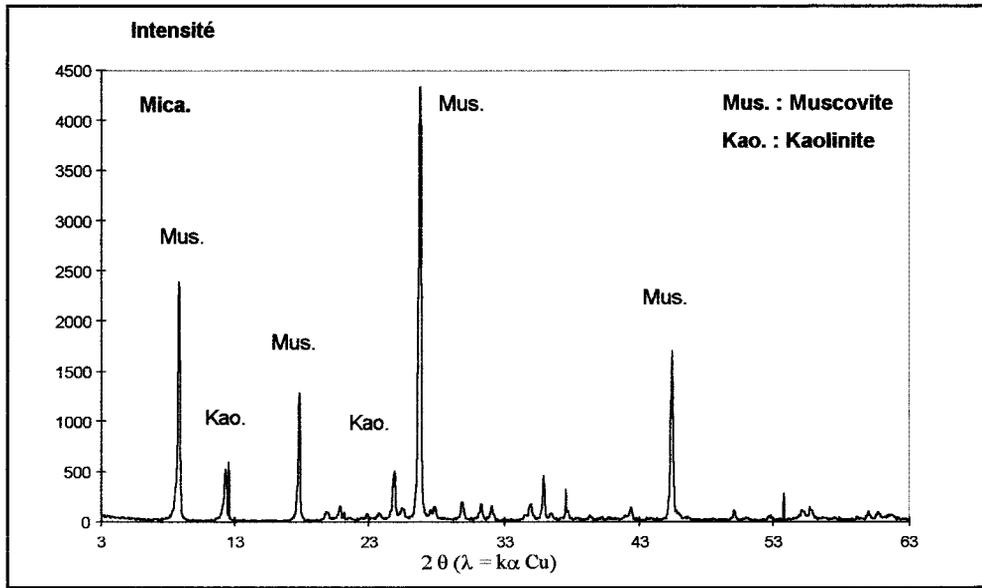


Figure V-9: Diffractogramme de la muscovite naturelle.

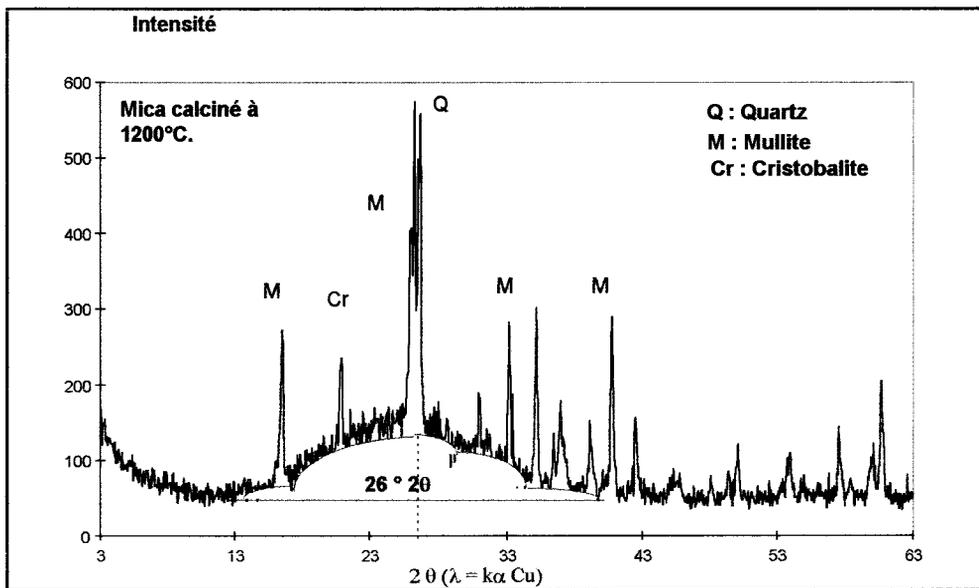


Figure V-10: Diffractogramme du mica d'Arvor calciné à 1200°C.

Le Tableau V-7 donne les dimensions des particules de muscovite après calcination à 1200°C pendant 10 heures. D'importantes modifications dimensionnelles sont à remarquer.

d10 (μm)	d25 (μm)	d50 (μm)	d75 (μm)	d90 (μm)
3	10	27	210	467

Tableau V-7: Caractéristiques dimensionnelles du mica d'Arvor calciné.

Les sections polies ont montré (Planche photographique V-3) des microstructures très originales: la fraction vitreuse est sous forme phylliteuse avec des plages de coalescence étendues. On assiste aussi à l'apparition d'une microstructure alvéolaire qui peut être importante, ainsi qu'à un phénomène de frittage très important.



Planche photographique V-3: Mica après traitement thermique à 1200°C

## 2.4 Traitement thermique d'une illite

L'illite traitée est elle aussi une illite naturelle. Son diffractogramme porté sur la Figure V-11 montre une association illite, quartz, kaolinite.

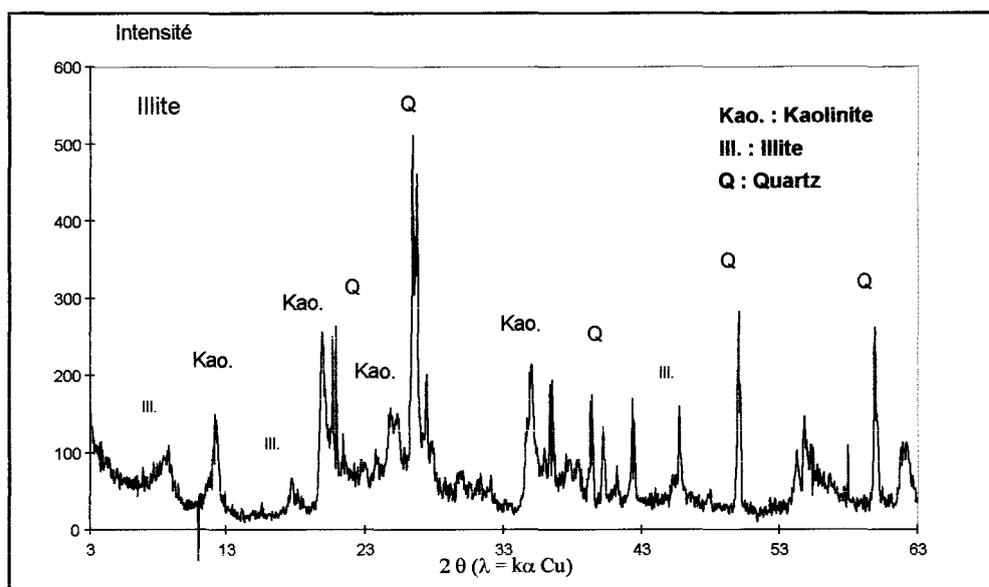


Figure V-11: Diffractogramme de l'illite de départ.

Le Tableau V-8 indique les caractéristiques dimensionnelles de l'illite utilisée.

d10 (μm)	d25 (μm)	d50 (μm)	d75 (μm)	d90 (μm)
0.8	1.2	2.6	5.4	11.2

Tableau V-8: Caractéristiques dimensionnelles de l'illite utilisée.

Le diffractogramme présenté à la Figure V-12 permet de déterminer les conséquences du traitement thermique à 1200°C:

- le quartz est toujours présent,
- la fraction kaolinique est transformée en mullite et cristobalite,
- l'illite a disparu et se manifeste sous forme de l'apparition d'un « dôme vitreux » entre 13 et 35° 2 θ qui rappelle celui observé pour les cendres volantes.

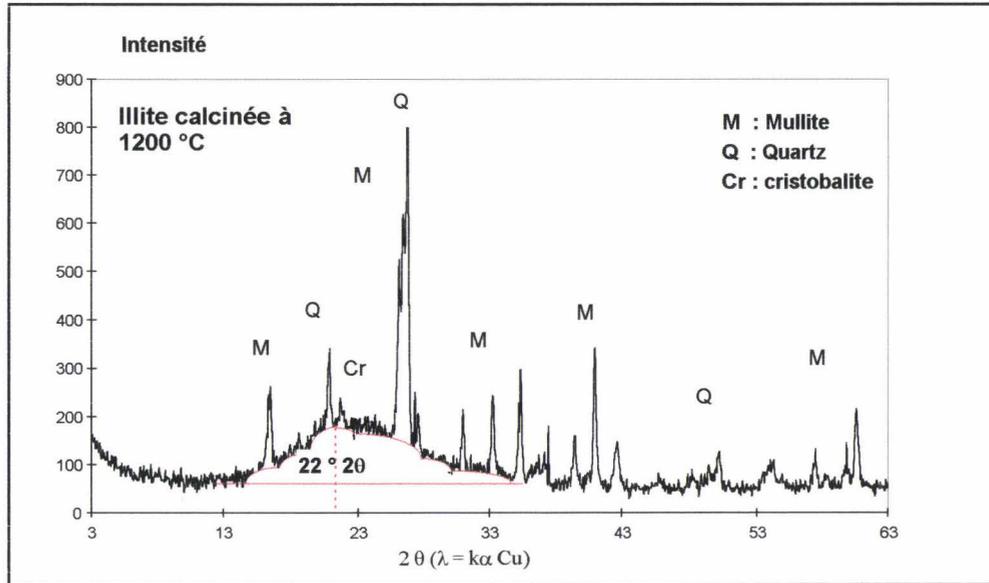


Figure V-12: Diffractogramme de l'illite calcinée à 1200°C.

Le Tableau V-9 donne l'évolution de la distribution granulaire de l'illite après traitement thermique. On note toujours de très importantes modifications dimensionnelles après traitement thermique.

d10 (μm)	d25 (μm)	d50 (μm)	d75 (μm)	d90 (μm)
19	58	117	426	650

Tableau V-9: Caractéristiques dimensionnelles de l'illite après traitement thermique à 1200°C.

L'illite calcinée présente une proportion de phase vitreuse particulièrement élevée ainsi qu'une micro alvéolisation généralisée, ponctuée d'alvéoles de plus grands volumes résultant sans doute d'un phénomène de coalescence de la phase vitreuse qui élève considérablement la taille des particules (Planche photographique V-4).

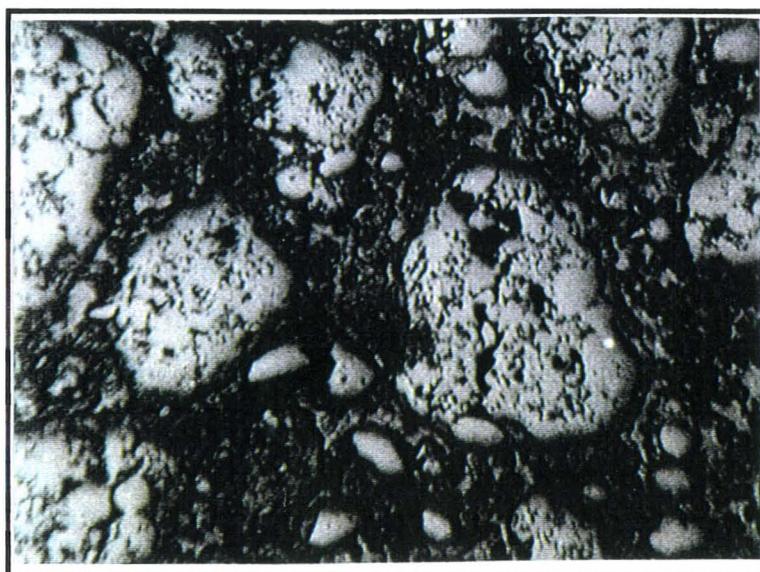


Planche photographique V-4: Illite après traitement thermique à 1200°C

## 2.5 Traitement thermique d'une smectite

La smectite utilisée est une smectite naturelle. Son diffractogramme porté à la Figure V-13 montre qu'on est en présence d'un mélange de montmorillonite, de quartz et de calcite.

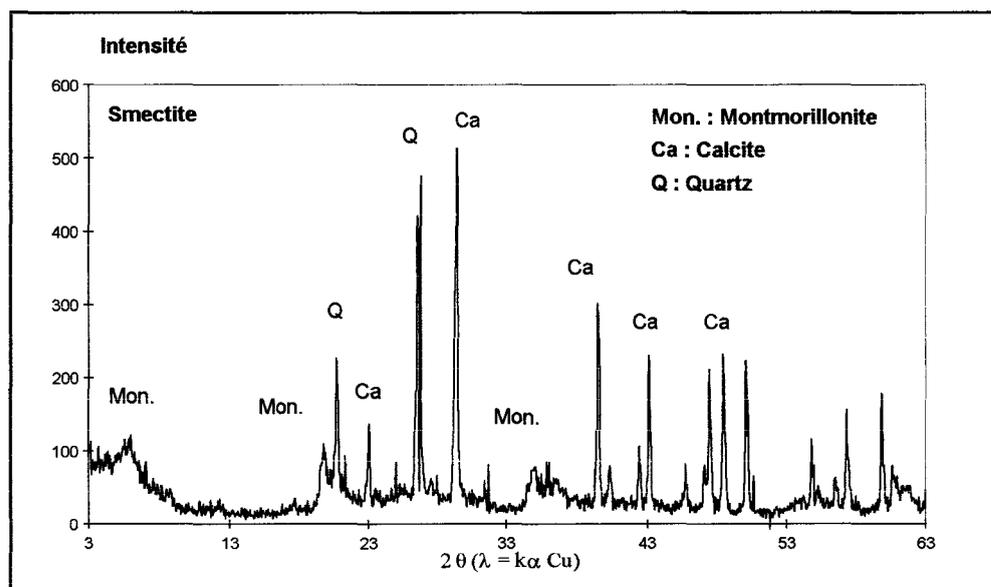


Figure V-13: Diffractogramme de la smectite.

Le Tableau V-10 indique les caractéristiques dimensionnelles de la smectite utilisée.

d10 ( $\mu\text{m}$ )	d25 ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d75 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )
1	2	4.4	9.8	18.7

Tableau V-10: Caractéristiques dimensionnelles de la smectite utilisée.

Après traitement thermique, le diffractogramme (Figure V-14) montre la transformation complète du mélange.

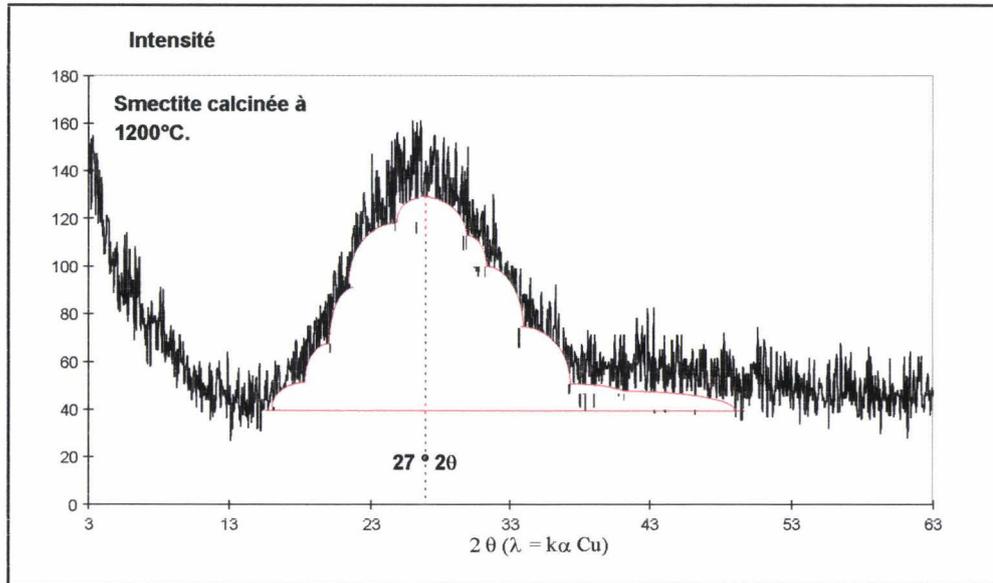


Figure V-14: Diffractogramme de la smectite calcinée à 1200°C.

Le quartz, la calcite et la montmorillonite ont totalement disparu. Ils ont été remplacés par un dôme vitreux toujours situé entre 13 et 35° 2θ et qui rappelle l'allure du dôme vitreux de la cendre volante. En présence de calcite et donc de chaux, on peut assister à de profondes transformations qui n'ont pas manqué d'attirer l'attention de ceux qui se sont intéressés à la formation de cendres volantes et qui ont proposés des mécanismes de formation (notamment **R.T. Hemmings [66]**). Ce rôle doit cependant être tempéré par le type de traitement utilisé (lit fixe) et l'existence de contacts entre les grains qui autorisent des transferts de masse importants.

Le Tableau V-11 donne l'évolution des caractéristiques granulaires de la smectite traitée. Notons une fois encore les modifications importantes de taille après traitement thermique.

d10 (μm)	d25 (μm)	d50 (μm)	d75 (μm)	d90 (μm)
23.3	77	183	323	498.7

Tableau V-11: Caractéristiques dimensionnelles de la smectite traitée à 1200°C.

La smectite calcinée donne une phase vitreuse coalescée sous forme de larges volumes anguleux présentant déjà une fracturation qui montre son comportement fragile. La transformation est ici vitreuse et peut être reliée à la réaction entre la smectite et la calcite. Il en est de même du phénomène de frittage qui élève la dimension des particules (Planche photographique V-5).

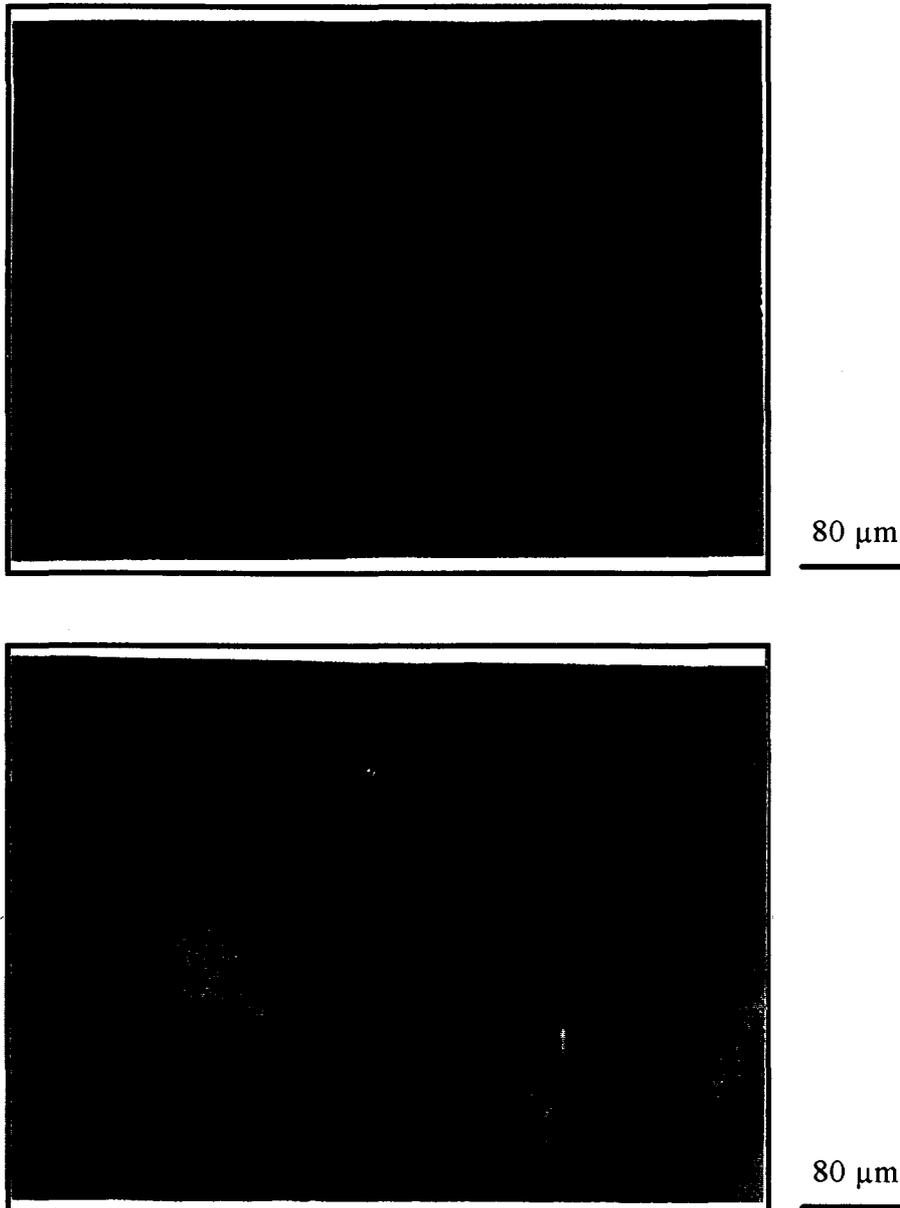


Planche photographique V-5: Smectite après traitement thermique à 1200°C

## 2.6 Traitement thermique d'une gibbsite

Le dernier minéral traité est une gibbsite Prolabo.

Le Tableau V-12 donne les caractéristiques dimensionnelles de la gibbsite.

d10 (µm)	d25 (µm)	d50 (µm)	d75 (µm)	d90 (µm)
6.4	14.7	27.6	44.6	65

Tableau V-12: Caractéristiques dimensionnelles de la gibbsite.

Le diffractogramme (Figure V- 15) montre la pureté de ce produit utilisé.

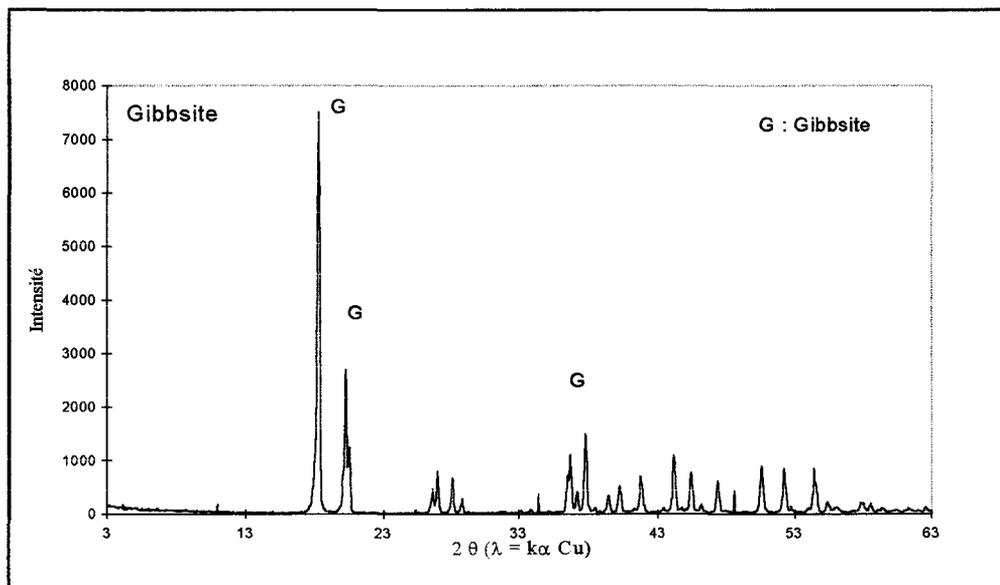


Figure V-15: Diffractogramme de la gibbsite.

Le diffractogramme (Figure V-16) montre la transformation de la gibbsite en corindon.

Ce résultat était attendu conformément au Tableau V-13.



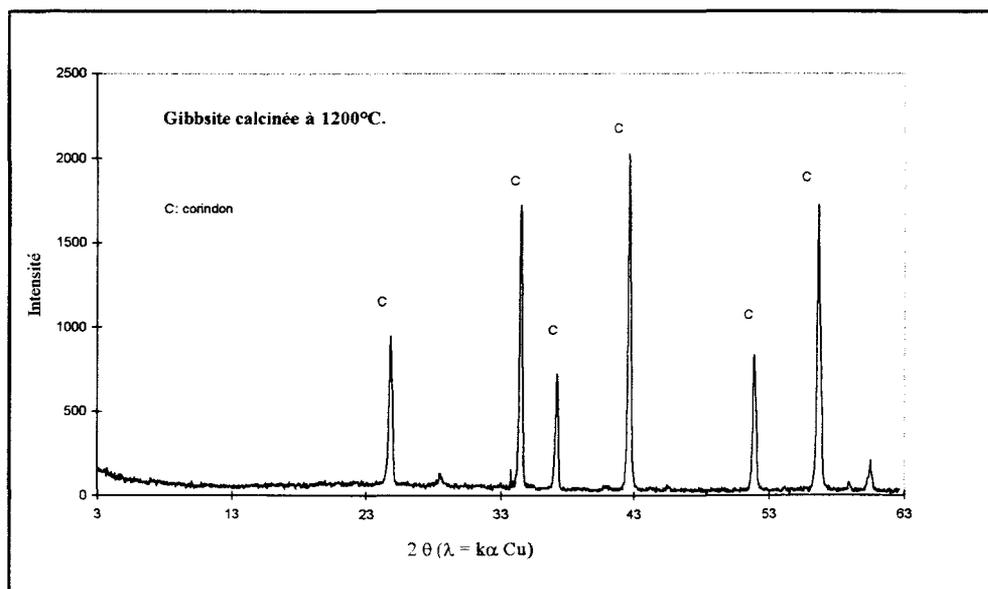


Figure V-16: Diffractogramme de la gibbsite calcinée à 1200°C.

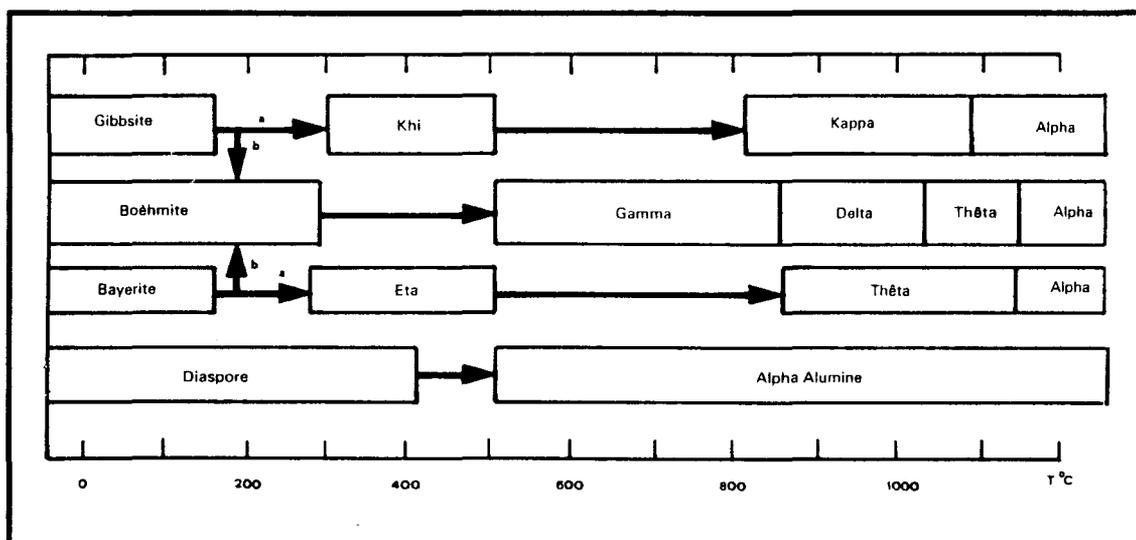


Tableau V-13: Séquences de déshydratation des alumines (d'après J.Aliprandi [80]).

L'évolution des tailles des particules est donnée par le Tableau V-14. Les caractéristiques dimensionnelles de la gibbsite sont notablement modifiées dans la fraction la plus fine.

d10 (µm)	d25 (µm)	d50 (µm)	d75 (µm)	d90 (µm)
14.3	22.4	33.7	51.2	77.2

Tableau V-14: Caractéristiques dimensionnelles de la gibbsite après traitement à 1200°C.

La gibbsite calcinée se présente sous forme de grains massifs rappelant tout à fait les particules identifiées dans les cendres volantes. Aucune alvéolisation significative n'est apparue. Le phénomène de frittage est discret (Planche photographique V-6).

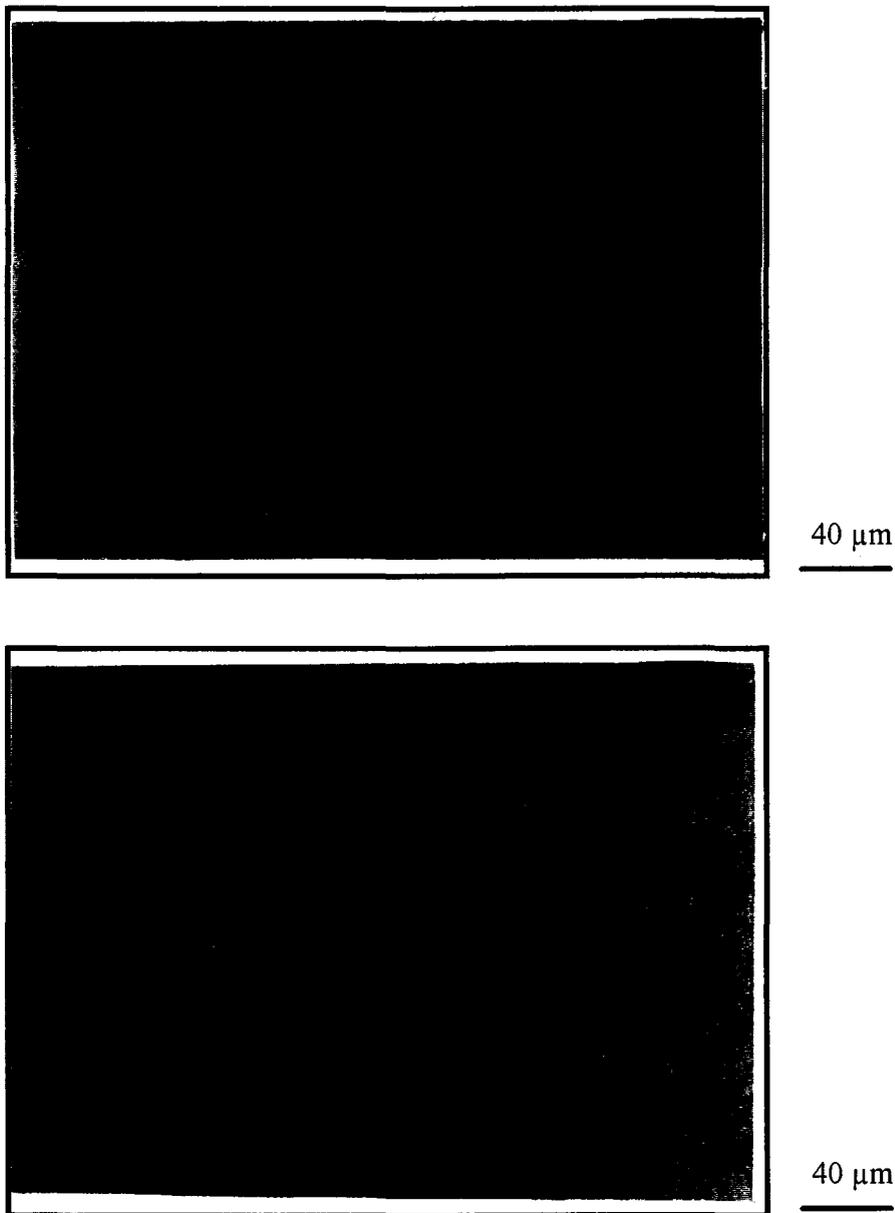


Planche photographique V-6: Gibbsite après traitement thermique à 1200°C

## CONCLUSIONS

Les observations effectuées sur les corrélations susceptibles d'exister entre le cortège minéral et les cendres volantes se confirment:

- le quartz est un minéral hérité. Il ne disparaît qu'en présence de calcite lorsque les conditions de transfert de masse sont satisfaites. Dans le cortège minéral cela suppose l'existence d'assemblages physiques de plusieurs minéraux actifs,

- la kaolinite est un minéral cardinal du charbon qui conduit à la cristallisation de la mullite et de la cristobalite,

- la gibbsite conduit à la cristallisation du corindon,

- la plupart des silico aluminates montrent un effondrement des organisations minérales qui se traduisent par la manifestation d'un dôme vitreux possédant une extension et une allure voisine.

La variabilité d'une cendre volante peut donc provenir à la fois de la variété du cortège minéral et des quantités respectives de chaque minéral. L'existence d'un dôme commun des minéraux de compositions variées confirme que la notion de « verre silico-alumineux » reliée à la notion de phase unique risque de conduire à de véritables contresens en terme de réactivité. Nous préférons parler pour notre part de mélange de phases désorganisées. Bien évidemment le premier souci d'un utilisateur de la réactivité sera d'identifier l'origine de ces phases désorganisées.

## CHAPITRE VI

# Des MINÉRAUX PRIMAIRES aux GISEMENTS de CHARBON et aux CV: POLYGENISMES, HERITAGES et NEOFORMATIONS.

### INTRODUCTION

La cendre volante silico alumineuse montre de prime abord une apparente simplicité: fraction cristallisée sous forme de quartz, de mullite et de magnétite et une fraction silico alumineuse désorganisée.

Nous avons montré grâce, à des analyses tomo morphologiques et des fractionnements multiples, la **réelle complexité** de la cendre volante. Ces deux constats ne sont pas compatibles sauf si l'on suppose à la fois une **grande diversité des minéraux originels et une grande convergence vers la simplicité** par l'intermédiaire d'étapes et de processus qui conduisent des **minéraux primaires à la cendre volante**. Nous avons identifié huit étapes.

#### **1.1 Première étape: le contexte minéral primaire.**

Nous avons choisi le plus large spectre possible de minéraux primaires portés sur la Figure VI-1. Nous avons été incité à le faire en raison de la présence dans les cendres volantes de particules qui rappelaient des compositions chimiques relevant de minéraux primaires.

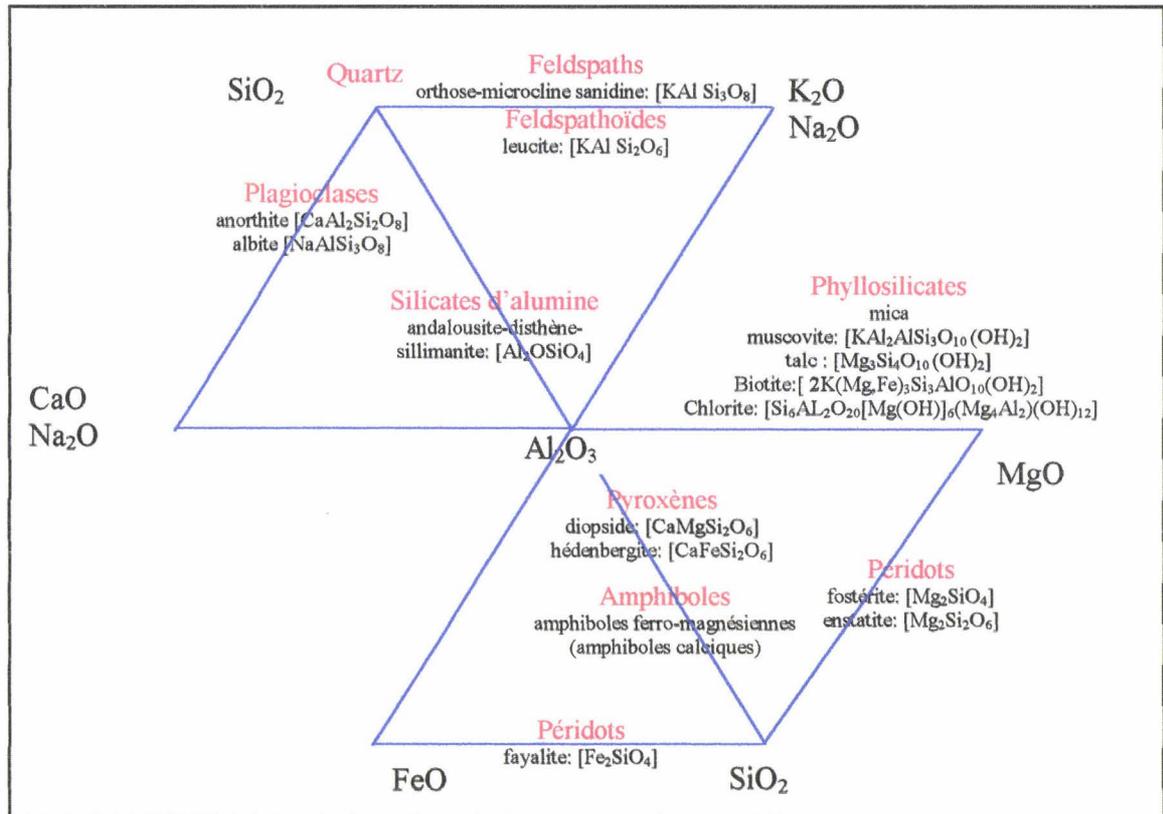


Figure VI- 1: Minéraux primaires.

*Le Permien constitue en Europe une période charnière entre la fin de l'histoire hercynienne et le début de la grande expansion océanique du Mésozoïque. En France, il est essentiellement continental et se présente en petits bassins (dont le bassin d'Albi-Carmaux), souvent isolés. Cette période a enregistré une activité volcanique et magmatique intense, propice à la mobilisation de substances métalliques ou énergétiques.*

La Figure VI-2 relative au système Permien en Europe, montre que le démantèlement du socle carbonifère a donné pour l'essentiel des roches acides (quartz-feldspaths, plagioclases, biotites) et que l'olivine et le pyroxène seront pratiquement toujours absents (Figure VI-3).

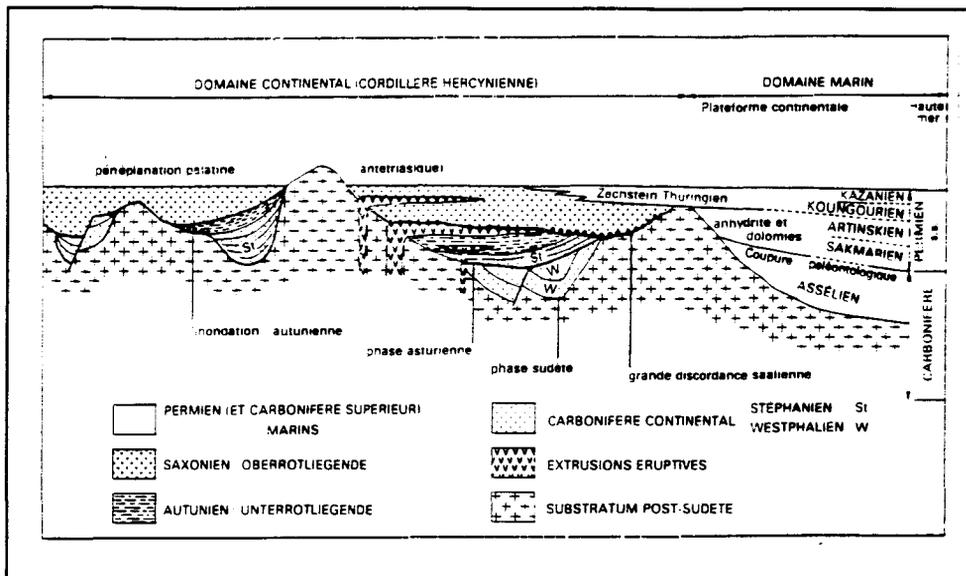


Figure VI-2: Disposition du système Permien en Europe (J.J Chateaufneuf. et G. Farjanel [75]).

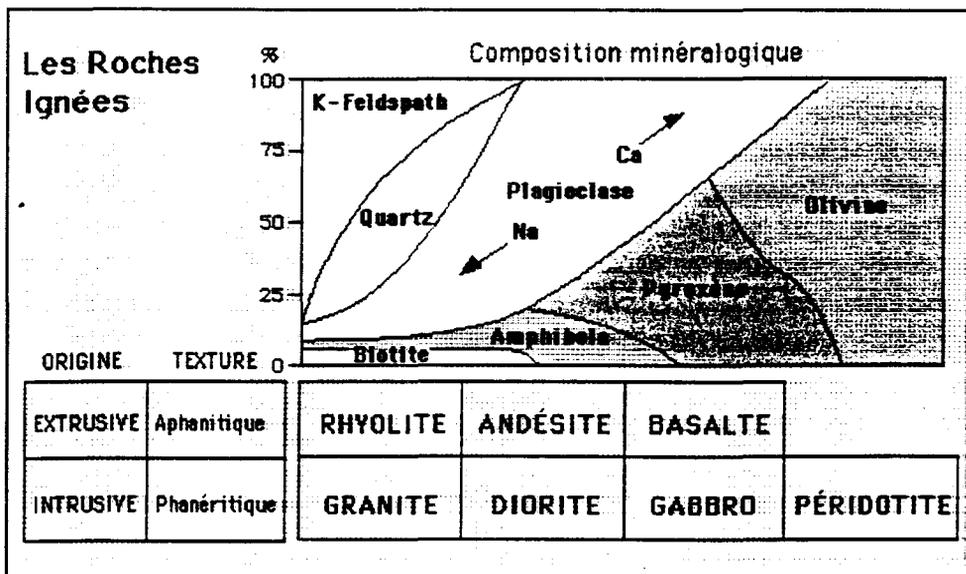


Figure VI-3: Les minéraux et leurs compositions (page du WEB).

### 1.2 Seconde étape: l'arénisation.

L'arénisation est un phénomène premier de l'altération superficielle qui consiste en l'individualisation des grains du squelette libérés les uns après les autres par un mécanisme de dissolution chimique.

L'arène ou la saprolite grossière ont leur évolution dominée par la composition et la structure de la roche mère. Les produits d'altération se forment au sein des microsites intraminéraux dans des environnements encore peu influencés par le milieu extérieur.

Couramment l'arène constitue le faciès basal des roches granito gneissiques où subsistent des grains de taille millimétriques ou centimétriques, des minéraux primaires inaltérés et notamment des feldspaths et des micas. Sa structure est massive, sa texture est grossière.

### 1.3 Troisième étape: l'altéroplassation.

L'altéroplassation est la constitution d'une lithomarge.

On appelle « plasma » le matériel fin, mobile, voire soluble du sol susceptible de se déplacer, de précipiter, de se déposer, de se déformer, de s'orienter.

Dans les stades précoces, l'altération de minéraux primaires se fait par altéroplassation:

- les minéraux secondaires se développent in situ au sein des minéraux primaires ou à leur contact immédiat,

- les argiles, les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes d'altération pseudomorphisent les minéraux parentaux ou les épigénisent,

- l'hydrolyse ou dissolution incongruente des minéraux primaires se fait par évacuation totale des éléments mobiles (cations alcalins en totalité, cations alcalinoterreux en grande partie et silice pour une part seulement) en même temps que par une reprecipitation sur place des éléments immobiles ou peu mobiles( fer, aluminium, silice).

Les minéraux pour lesquels l'évolution peut être faible, moyenne ou très importante, vont donner à terme de la kaolinite et de la gibbsite par départ de cations basiques (K) et départ de SiO<sub>2</sub> (Tableau VI-1 et Figure VI-4 ).

réactions d'altération		1*	2*	3*
comportement géochimique des éléments constitutifs	départ de SiO <sub>2</sub>	48 %	66 %	100 %
	départ des cations basiques (K)	86 %	100 %	100 %
	départ d'aluminium	0 %	0 %	0 %
état cristalochimique de l'aluminium : Al <sup>IV</sup> → Al <sup>VI</sup>		86 %	100 %	100 %
nature des minéraux de néo-formation	espèces types	beidellite montmorillonite	kaolinite	gibbsite
	groupes minéralogiques	phyllosilicates 2/1	phyllosilicates 1/1	hydroxydes d'aluminium
processus d'altération		bisiallisation	monosiallisation	allitisation (latérisation)
		siallisation		
* réaction 1 : $5 \text{KSi}_3\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_8 + 20 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{K}_{0,33}(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33}^{\text{VI}}\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2 + 8 \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{K}^+ - 4 \text{OH}^-$ orthose beidellite solution				
* réaction 2 : $2 \text{KSi}_2\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_8 + 11 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4 + 4 \text{Si}(\text{OH})_4 + 2 \text{K}^+ + 2 \text{OH}^-$ orthose kaolinite solution				
* réaction 3 : $\text{KSi}_2\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{\text{VI}}(\text{OH})_3 + 3 \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{K}^+ + \text{OH}^-$ orthose gibbsite solution				
tabl. 2. - Les 3 types d'altération (établis à partir de l'orthose).				

Tableau VI-1: Réactions d'altération ( d'après **Encyclopaedia Universalis** corpus1 page 1043).

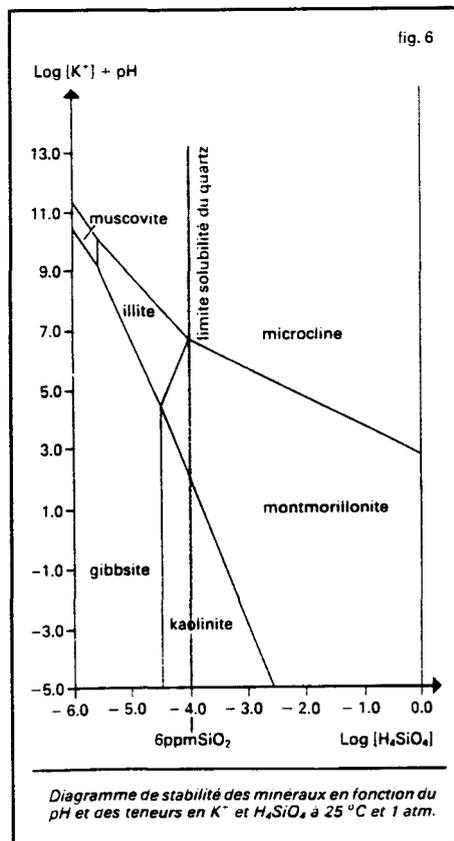


Figure VI- 4: Stabilité des minéraux altérés ( d'après **Encyclopaedia Universalis** corpus2 page 933).

L'altéropiasation conduit à la constitution d'une lithomarge constituée de quartz, kaolinite, goethite et hématite en des proportions diverses. Elle dérive soit de faciès micacés (schiste ou lit de biotite), soit de faciès quartzo feldspathiques ou quartzo argileux (roches sédimentaires), soit enfin de faciès basiques (amphibolites, dolérites, pyroxénites).

La lithomarge est donc une formation où l'altéropiasation est poussée à son terme. Tous les minéraux primaires alumineux sont altérés en kaolinite qui est le minéral cardinal. Les minéraux ferrifères sont altérés soit en goethite soit en hématite.

La kaolinite est peu ferrifère, la goethite et l'hématite sont peu alumineuses. La lixiviation des cations alcalins et alcalino-terreux est totale, celle de la silice est importante (70%), celle du quartz est faible, celles du fer et de l'aluminium sont insignifiantes.

L'architecture, l'organisation et le volume de la roche mère sont conservés à l'échelle décimétrique. Aucune redistribution secondaire de l'aluminium et du fer n'est observée. L'altéropiasation est une simple soustraction des éléments mobiles et une accumulation relative sur place des éléments immobiles comme Al et Fe et des minéraux insolubles comme le quartz. Les éléments immobiles précipitent sur place en des minéraux secondaires néoformés et en conservant les lithostructures de la roche originelle.

D'une manière générale, la constitution du gisement de charbon ne permet pas d'atteindre le stade ultime de l'altération. Le terme de l'altération est fixé par les conditions du milieu (Y. Tardy [81]). En milieu lessivant, les termes les moins siliceux et les plus lessivés en bases, gibbsite ou kaolinites sont favorisés. En milieu confinant, les termes les plus siliceux et les moins lessivés en bases, smectite ou vermiculite sont avantagés.

Dans les milieux où les hydroxyles sont ralentis, tous les minéraux restent intacts. Dans les milieux hydrolysants mais confinants, les minéraux s'altèrent tous en smectite. Dans les milieux faiblement lessivés, la muscovite reste intacte, la biotite se transforme en vermiculite, l'albite engendre la montmorillonite et l'anorthite la kaolinite (cas 1, Tableau VI-2). Lorsque l'anorthite atteint le stade de la gibbsite, l'albite et l'orthose peuvent s'arrêter à celui de la kaolinite et la biotite à celui de la montmorillonite (cas 2, Tableau VI-2). Lorsque le lessivage est intense, les feldspaths donnent la gibbsite ou la kaolinite, la biotite engendre la gibbsite ou la kaolinite et la muscovite livre la vermiculite (cas 3, Tableau VI-2).

	Vermiculite	Montmorillonite	Kaolinite	Gibbsite	
Quartz					Milieu fermé
Muscovite →					
Feldspath- K →					
Biotite →					
Feldspath- Na →					
Feldspath- Ca →					

	Vermiculite	Montmorillonite	Kaolinite	Gibbsite	
Quartz					Milieu intermédiaire
Muscovite →					
Feldspath- K →					
Biotite →					
Feldspath- Na →					
Feldspath- Ca →					

	Vermiculite	Montmorillonite	Kaolinite	Gibbsite	
Quartz					Milieu ouvert
Muscovite →					
Feldspath- K →					
Biotite →					
Feldspath- Na →					
Feldspath- Ca →					

Tableau VI-2: Altération différentielle de minéraux (d'après Y.Tardy [81]).

Si la **kaolinite** est le **minéral dominant** pour tous les gisements de charbon, le **plus difficile à définir** reste le **niveau d'altération du cortège minéral**.

#### 1.4 Quatrième étape: la carbonification.

Après arénisation et altéropiasation partielle ou totale, les minéraux détritiques ou néoformés transportés par les fleuves et les rivières alimentent les bassins où se décomposent les débris ligneux.

Durant cette lente transformation (houillification), les minéraux présents continuent eux aussi à se transformer en même temps que le milieu devient de plus en plus réducteur.

##### **1.4.1 Géologie des charbons ( Encyclopaedia Universalis [82], M.Legraye [83] et A.Lombard [84], B.Alpern [85]).**

*C'est par comparaison avec les tourbières et les marais actuels des tropiques ou des steppes tempérées qu'on a reconstitué le mécanisme très complexe de la carbonisation (ou houillification). A partir d'un certain nombre d'observations:*

- *les filons charbonneux ne contiennent jamais de fossiles marins,*
- *les plantes récoltées sont toutes d'origine continentale,*
- *certains charbons peu « carbonisés » sont formés d'algues fossilisées, d'autres consistent en spores accumulées par milliards et formant une roche.*

*Il se dégagera avec les années la notion définitive de grands bassins de 2 types dans lesquels se sont formés les dépôts charbonneux :*

- *les bassins paraliques ou bassins formés en bordure de bras de mer étendus*
- *les bassins limniques ou cuvettes d'eau douce, généralement plus limités et égrenés à l'intérieur des terres.*

##### **1.4.2 Les constituants :**

Il est difficile en peu de lignes de définir les quelques termes pour présenter les constituants des charbons. En résumé on peut dire que les charbons sont constitués de 2 matières :

- une pâte noire et brillante
- et de menus corpuscules dispersés dans cette pâte.

La première matière se nomme substance fondamentale. La seconde matière corpusculaire consiste en débris végétaux, on la nomme corps figurés.

La masse fondamentale est homogène, de cassure brillante et sombre; les vides sont très souvent minéralisés de pyrite, de calcite...

Dans les corps figurés, la fossilisation a détruit la plus grande partie des tissus ligneux, il reste néanmoins des fragments reconnaissables à leur structure cellulaire.

*Les différentes étapes de la carbonisation ont été faites au détriment des celluloses et des lignites. Les spores\*, pollens, cuticules, corps résineux et algues ont quant à eux beaucoup mieux résisté à la carbonisation.*

*(\*: spores sont les cellules de reproduction asexuées des plantes inférieures: les cryptogames).*

*- les microspores sont les cellules mâles (diam.: 15 à 70 µm)*

*- les mégaspores ou cellules femelles sont de plus grande taille (0.5 à 3 mm) et globuleuses.*

*Micro et mégaspores sont recouvertes d'une pellicule épaisse de matière résistante à la carbonisation: la cutine.*

Les quelques photographies sur les mégaspores et microspores extraites d'ouvrages traitant du charbon présentent d'étranges similitudes avec la morphologie des particules des cendres volantes ( Figure VI-5).

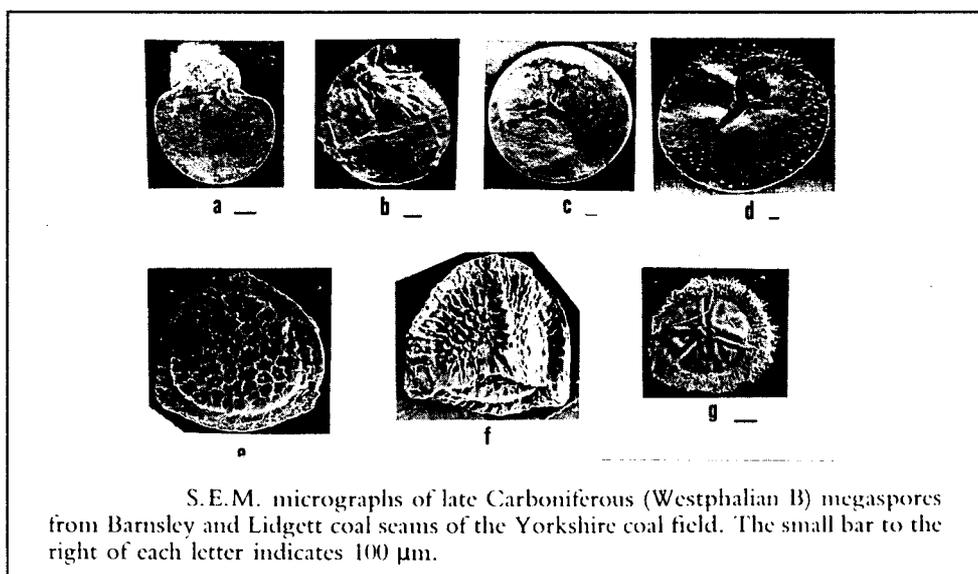


Figure VI-5: spores des charbons (A.Traverse [86]).

### 1.4.3 Apports volcaniques:

Lors de la constitution des gisements de charbon, c'est à dire du Stéphanien au Permien, l'activité volcanique est importante. Elle est variée dans son chimisme et dans ses produits: laves pyroclastiques, volcaniques constituent d'intéressants marqueurs pour les corrélations.

Le volcanisme peut être une source complémentaire de minéraux de nature variée (particules magnétiques ?) et de formes variées (sphères?). Les observations que nous avons effectuées nous permettent d'avancer cette hypothèse et de considérer l'appareil volcanique comme une centrale thermique naturelle fonctionnant à des températures plus élevées avec un chimisme spécifique.

### 1.4.4 La diagénèse:

Au cours de la carbonification, les sédiments sont généralement sources de phénomènes de subsidence et à des enfouissements: ils peuvent subir des transformations liées à un gradient de température et de pression.

Dans les milieux peu subsidents, la fermeture du gisement peut conduire à une limitation des répartitions et à des précipitations locales des éléments les moins mobiles (Figure VI-6).

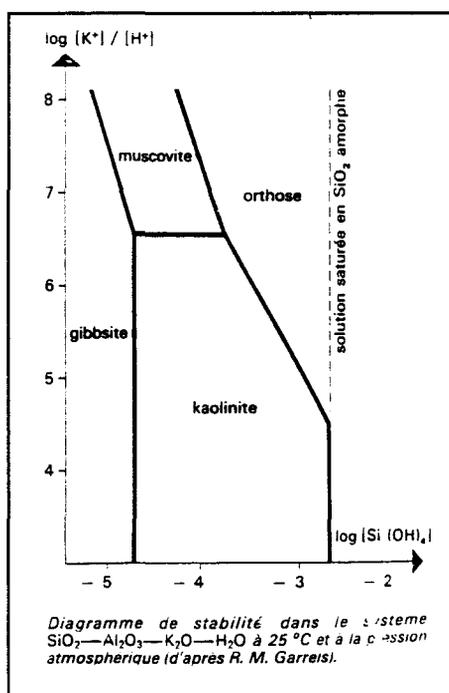


Figure VI- 6: Diagramme de stabilité à pression atmosphérique.

Le phénomène peut expliquer l'imprégnation des végétaux et des spores par de la silice sédimentaire de type opale et à la nodulisation des particules sphériques minérales (apports volcaniques), ce que nous avons observé de manière systématique (Figures VI-7 et VI-8)).

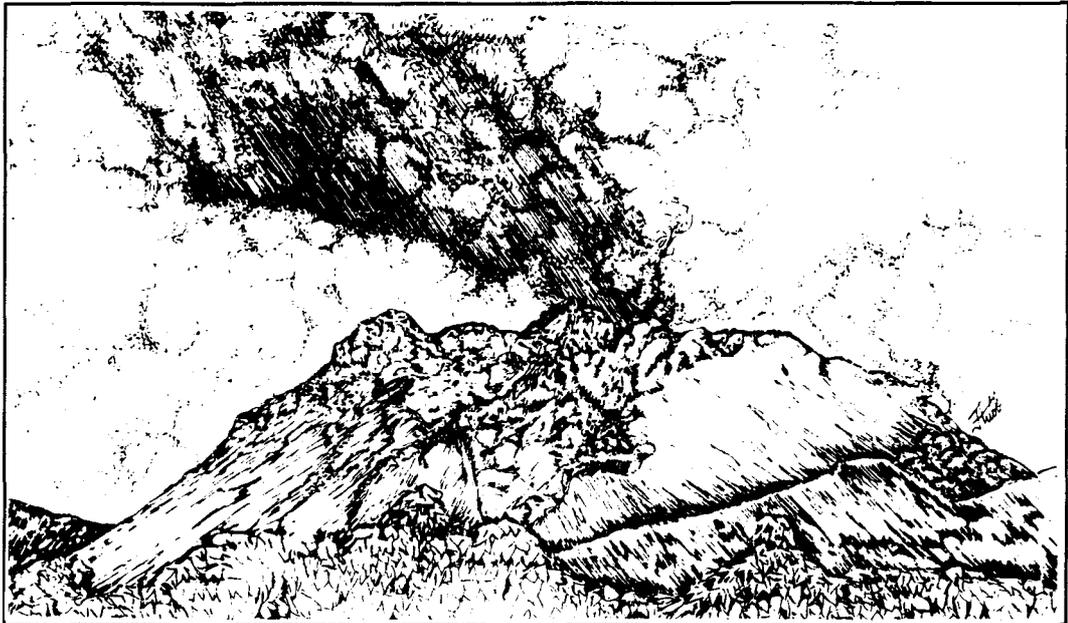


Figure VI- 7: Le volcanisme: source d'apports ?.

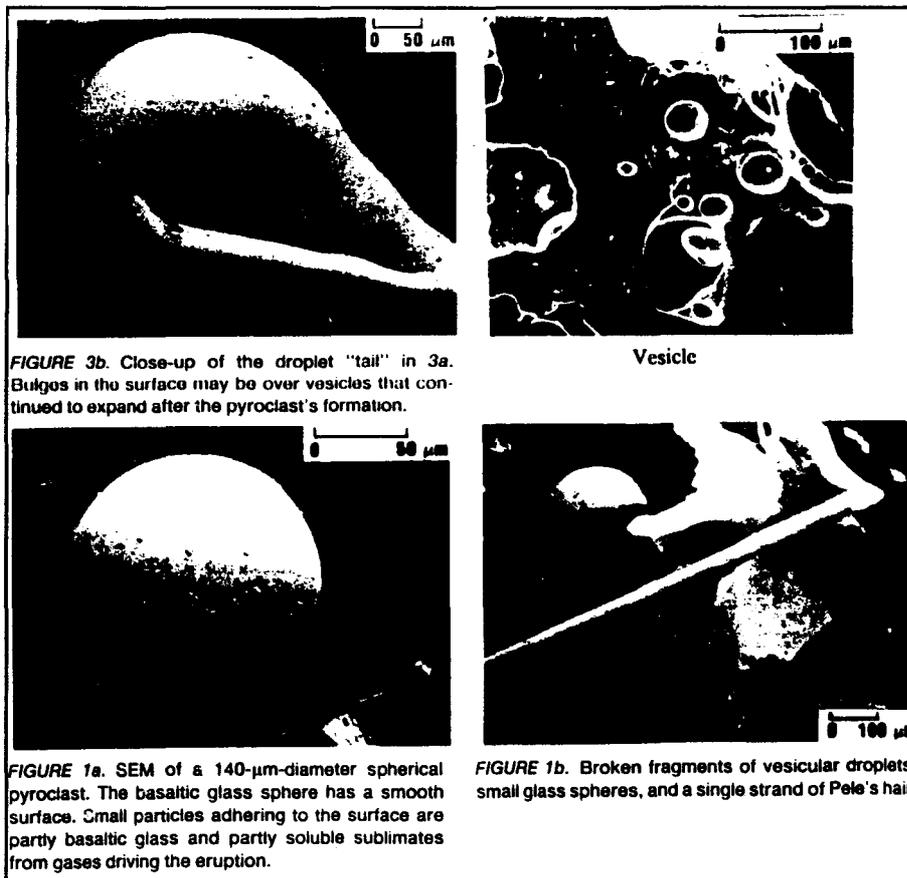


Figure VI- 8: Cendres volcaniques (d'après G. Heikein et L. Lofgren [74]).

L'enfouissement du gisement peut lui aussi contribuer à modifier de manière plus grande le cortège minéral (Figure VI-9).

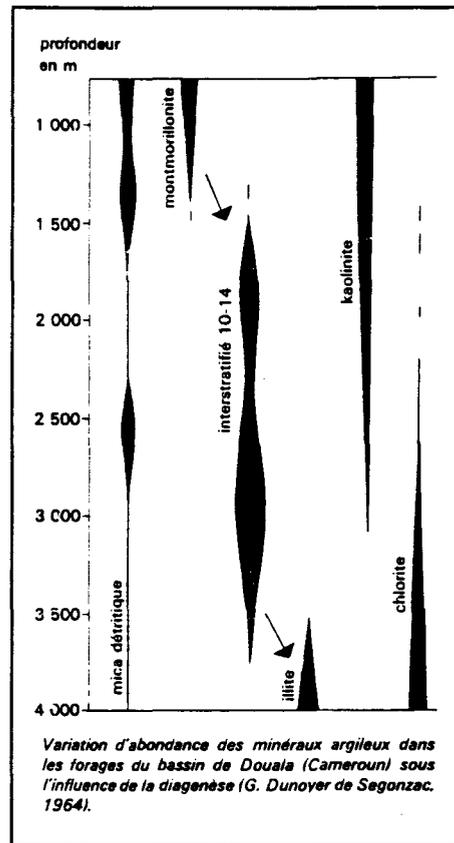


Figure VI-9: Influence de la profondeur (d'après **Encyclopaedia Universalis** Corpus 2 page 933).

La kaolinite est particulièrement sensible à l'enfouissement et peut disparaître assez rapidement. Cette disparition tient moins à une élévation de température ( la réaction  $\text{kaolinite} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{pyrophyllite} + \text{H}_2\text{O}$  ) se produit entre 200 et 300°C), qu'à une agradation en présence de solutions baignant les sédiments.

Le domaine des montmorillonites est limité à des enfouissements faibles alors que les chlorites se développent par l'intermédiaire d'interstratifiés.

Chez les illites, on constate une augmentation progressive de la cristallinité, c'est à dire de la régularité du réseau traduite par une intensification des raies du spectre obtenu par la diffraction aux rayons X. L'augmentation du taux de substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , avec pour conséquence une plus grande présence de  $\text{K}^+$  dans les couches interfoliaires, permet de passer aux vraies muscovites.

On peut même passer insensiblement de la diagenèse au métamorphisme et effacer ainsi toute la paragenèse cardinale initiale. Fort heureusement c'est rarement le cas.

**1.5 Cinquième étape:** la paragenèse cardinale des charbons et les minéraux cardinaux.

L'ensemble des étapes et des processus conduit inéluctablement à un **minéral cardinal la kaolinite** et une **association cardinale**: pyrite, quartz, kaolinite à laquelle peuvent être associées l'hématite, la goethite, la silice secondaire de type opale et la gibbsite.

La Figure VI-10 présente cette association cardinale.

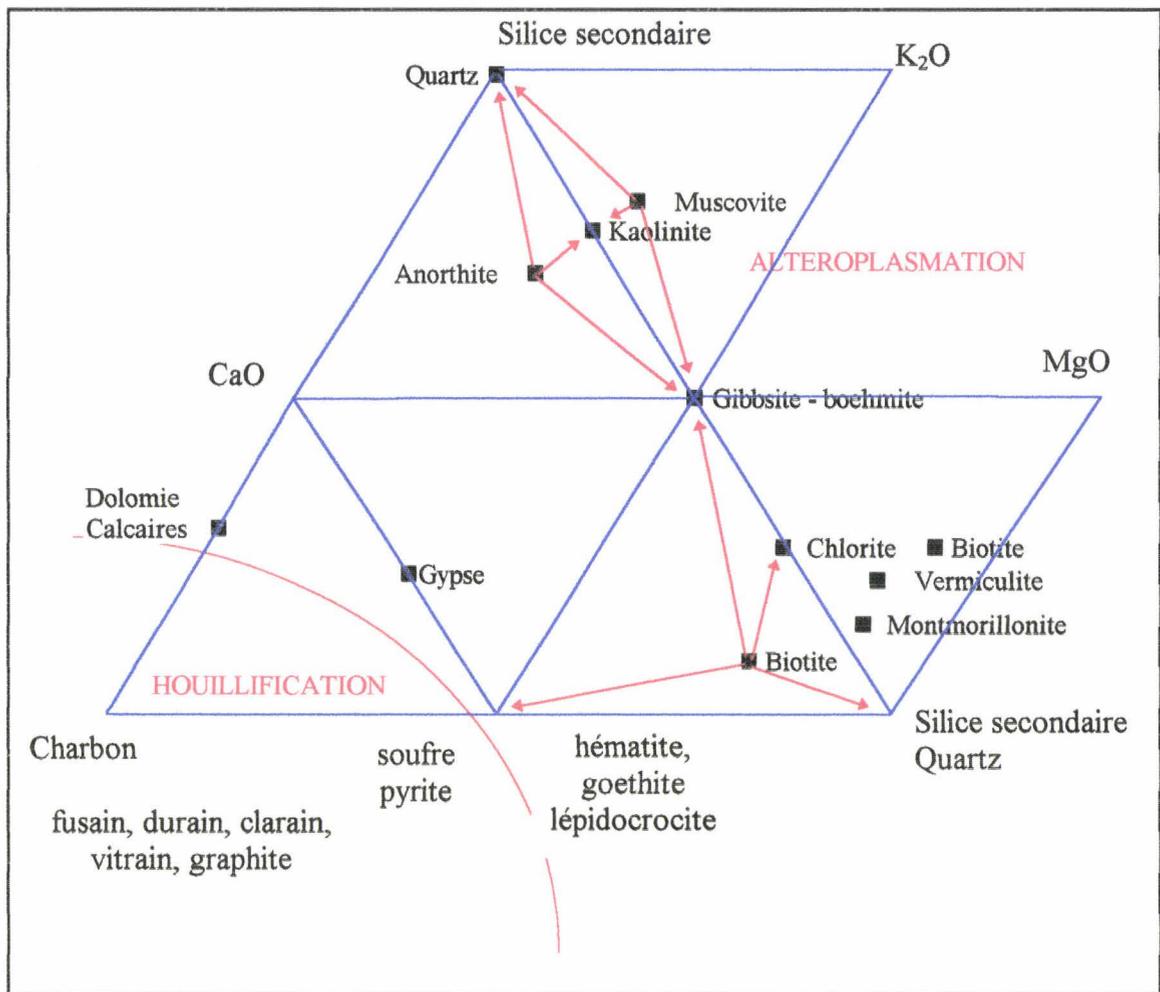


Figure VI- 10: Paragenèse des charbons.

La taille, l'habitus et la composition chimique du minéral cardinal sont fonctions de la nature du minéral parental et du degré d'évolution:

- lorsque l'évolution est faible, les cristallites de grande taille qui deviennent des micas (10-50 microns), sont bien cristallisées et ne contiennent que très peu de fer en substitution (< 1%). Dans les accumulations d'argile au sein des cavités, les cristaux de kaolinite sont également de grande taille et peu substitués.

- lorsque l'évolution est grande, les kaolinites de grande taille sont dissoutes et reprécipitent en cristallites de petite taille désordonnées et plus riches en fer.

#### **1.6 Sixième étape: exploitation - valorisation.**

Une fois extrait, le charbon subit des opérations de concentration généralement basées sur les différences de densité. Ces opérations contribuent à une élimination de la plus grande partie des assemblages de grandes dimensions du cortège minéral.

#### **1.7 Septième étape: broyage et pulvérisation.**

Le broyage et la pulvérisation du charbon à l'entrée de la centrale conduisent encore à réduire la taille des minéraux et à l'obtention d'une monominéralité des grains.

Les transferts de masse durant la calcination du charbon en centrale thermique s'en trouvent d'autant plus limités.

#### **1.8 Huitième étape: néoformations et transformations durant la combustion.**

##### **1.8.1 Les phases cristallisées potentielles**

Si les grains sont monominéraux, l'association cardinale pyrite, quartz, kaolinite à 1200°C conduit tout naturellement à l'association cardinale magnétite, mullite, cristobalite et les minéraux secondaires calcite, dolomie, peuvent conduire à la chaux et à la magnésie; la gibbsite conduit au corindon.

La décomposition des pyrites et la possibilité d'un transfert de masse par l'intermédiaire de la phase gazeuse SO<sub>x</sub> peut conduire à la néoformation du sulfate de calcium. Cette possibilité de réaction secondaire est fonction de la concentration en calcite. Son existence annonce la composition des cendres sulfo-calciques.

Dans le cas d'assemblages bi ou pluriminéraux, on peut envisager diverses combinaisons potentielles qui doivent tenir compte des types de minéraux. La Figure VI-11 montre toutes les combinaisons possibles. La teneur en cations métalliques, lorsqu'elle est faible, limite les combinaisons possibles à une association cardinale Cristobalite-Mullite-Corindon-Tridymite.

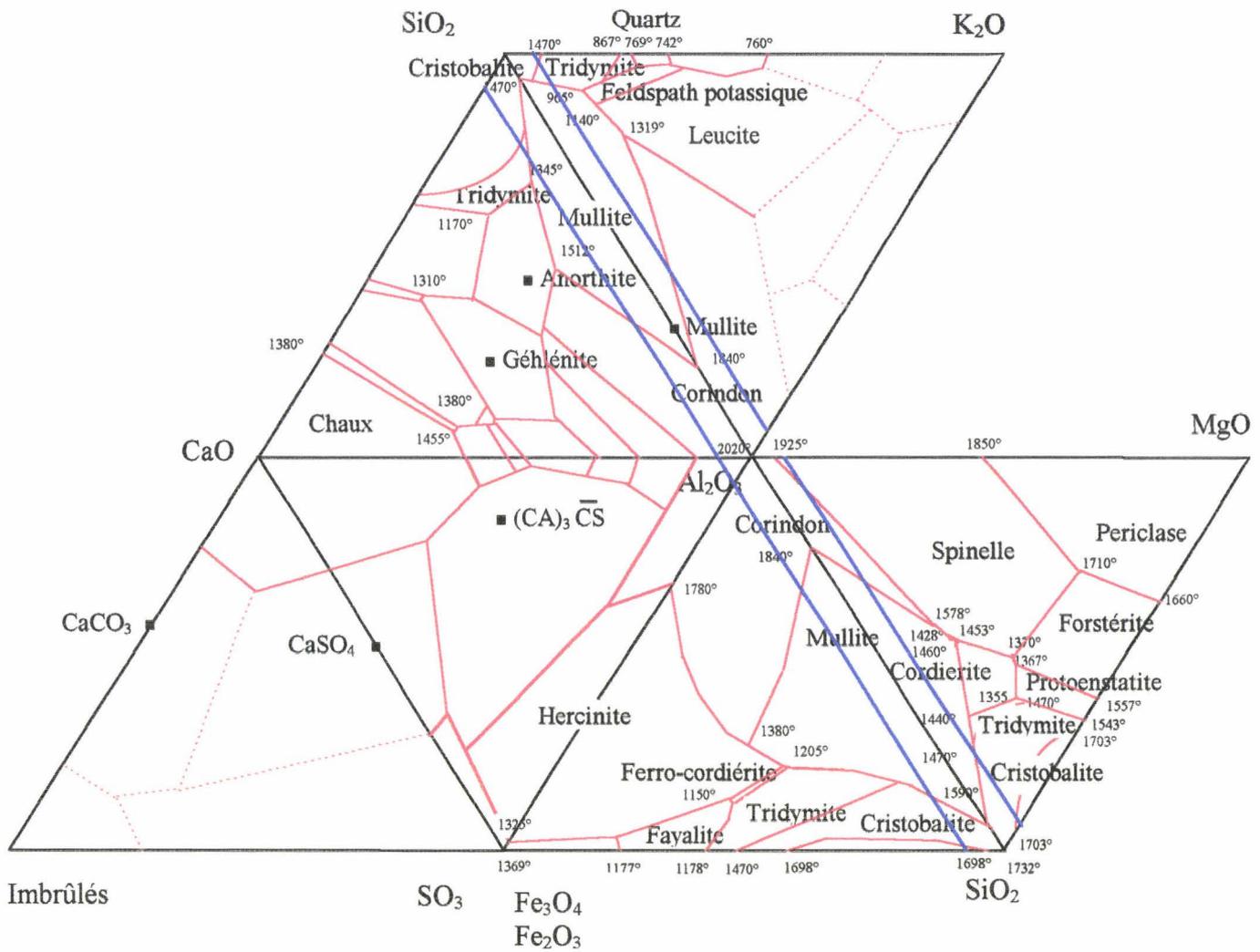


Figure VI-11: Phases cristallisées des CV.

### 1.8.1.1 Les phases cristallisées réelles

Les caractérisations effectuées sur la plupart des cendres volantes si elles confirment l'existence généralisée du quartz (minéral hérité) et de la mullite, n'ont jamais signalé la cristallisation de la cristobalite et de la tridymite. Cette défaillance est liée au phénomène de trempe et au faible temps de séjour des particules dans la zone de température élevée.

L'existence des phases mineures telles que le corindon et la chaux libre, montre les faibles transferts de masse et le caractère monominéral des particules. A contrario, l'existence du sulfate de calcium peut être justifiée par la possibilité du transfert de l'anhydride sulfureux gazeux.

### 1.8.1.2 Les phases désorganisées

Elles peuvent être très nombreuses dans le cas qui nous préoccupe et résister aux capacités limitées de caractérisation. On peut décrire 5 types de familles désorganisées portées sur les Figure VI-12 et VI-13.

(a) Le premier type peut concerner les phases issues de la cristallisation de la mullite. Il s'agit de la cristobalite qui s'est manifestée lors du traitement statique de longue durée et qui a du mal à cristalliser en raison du temps de séjour faible dans les zones de haute température. La cristallisation de la mullite s'accompagne donc de la création d'une première structure désorganisée que nous appellerons cristobalitique.

(b) Le second type de phase désorganisée peut être lié à l'apparition de phases liquides liées à des eutectiques ou des péritectiques ternaires. La Figure VI-12 présente ces possibilités multiples.

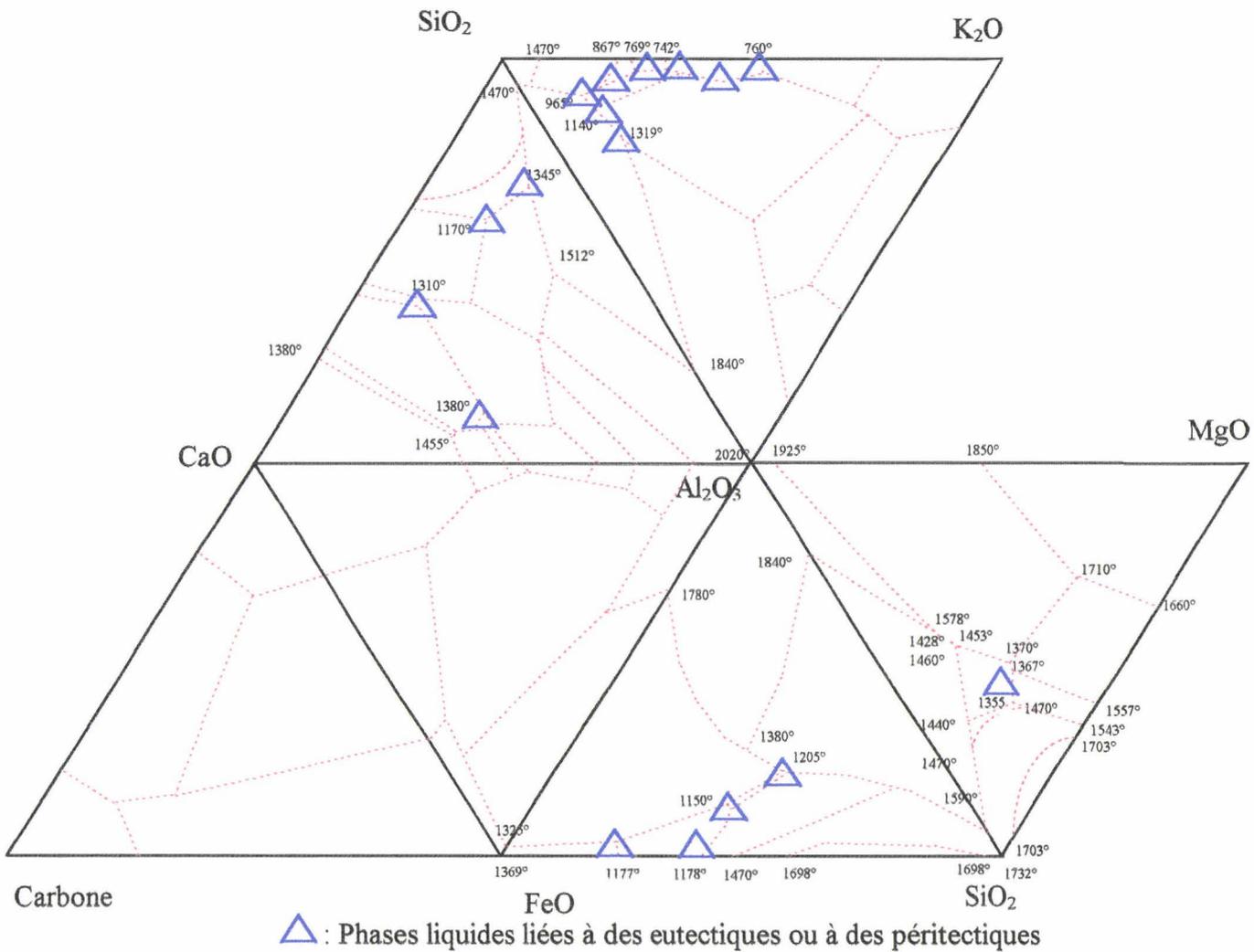


Figure VI- 12: Possibilités de liquations ternaires.

Compte tenu de la température qui règne dans la centrale et que tout le monde admet être entre 1200 et 1400°C, les possibilités de liquation ternaire existent dans tous les systèmes ternaires et peuvent être classées par ordre décroissant d'efficacité:

- les liquides silico-alumino-potassiques sont les plus performants et ont été utilisés par **J.D. Watt et D.J. Thorne [72]**,
- les liquides silico-alumino-ferriques ont été privilégiés par **E. Raask [70]**,
- les liquides alumino-silico-calciques ont eu la faveur d'**Hemmings [66]**,
- il existe même une possibilité alumino-silico-magnésique qui n'a pas encore été signalée.

(c) Le troisième type de phase désordonnée est lié à des minéraux peu évolués qui voient leurs structures s'effondrer sous l'effet de la température. C'est le cas de la muscovite plus sensible à la température que le quartz (Figure VI-13 a).

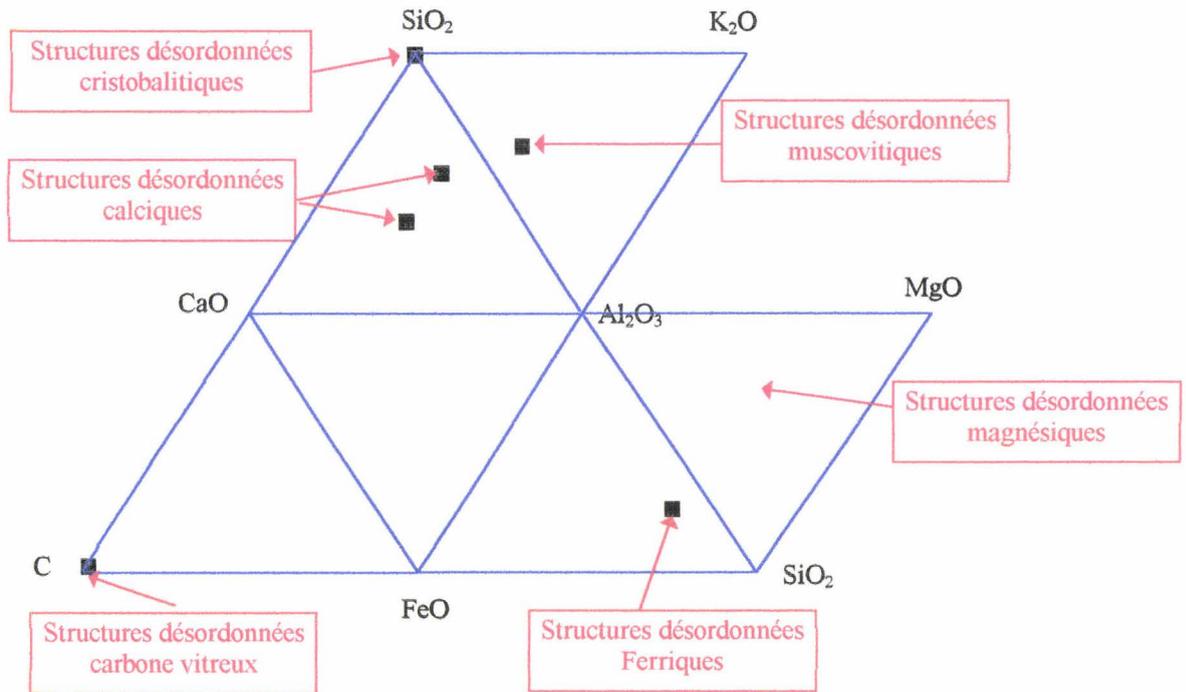


Figure VI- 13 a: Phases désordonnées de la CV d'Albi.

(d) le quatrième type de phase désorganisée est lié à des minéraux très évolués qui sont pratiquement des phases silico alumineuses peu riches en cations (Figure VI-13 b).

Enfin, on peut inclure la possibilité des phases désordonnées liées à des transferts de masse rendus possibles par des assemblages pluriminéraux. C'est le cas :

- des argiles en présence de calcite qui peuvent donner des phases géhlénitiques que l'on retrouve dans les laitiers métallurgiques,
- du mélange muscovite-quartz qui peut donner des phases sanidiniques.

Toutes ces phases majoritairement silico alumineuses et qui représentent une partie non négligeable de la cendre, se traduisent par l'apparition d'un dôme amorphe situé entre 13 et 35° 2 θ qui rend le mélange opaque à toute caractérisation.

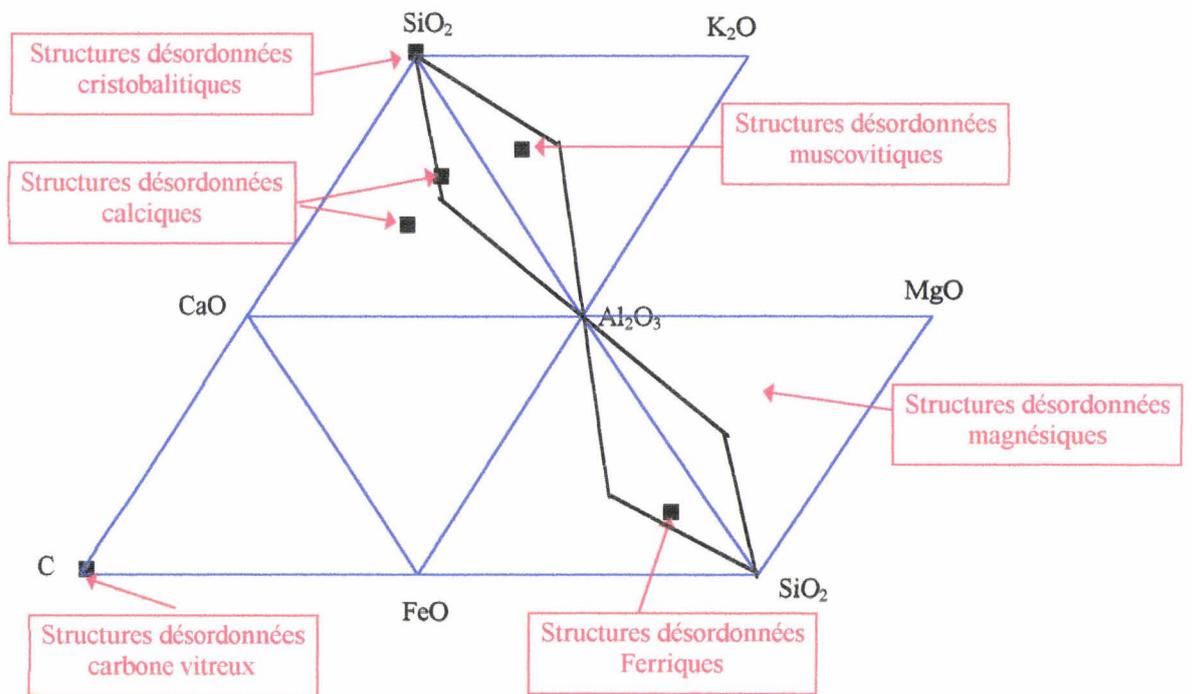


Figure VI- 13 b: Phases désordonnées des minéraux évolués.

## CONCLUSIONS

On peut résumer dès lors la complexité des cendres volantes par une logique évolution qui a débuté au carbonifère (Tableau VI-3) et une succession de transformations et d'héritages.

<b>Environnement géologique</b>	<b>Géologie</b>
---------------------------------	-----------------

### Arénisation

Quartz	Feldspaths-Plagioclases			Muscovite	<b>Gitologie</b>		
<b>Plasmation et Carbonification</b>							
Quartz	Pyrite	Gibbsite	Kaolinite	Muscovite	<b>Charbon</b>		
<b>Traitements minéralurgiques et conditionnent</b>							
<b>Transformations dans la centrale</b>							
Quartz	Magnétite	Corindon	Mullite	Verre			
Quartz	<b>Phases cristallisées</b>			Phase SiO <sub>2</sub>	Ph.Dés. Si-Al-Fe	Phase désordonnée Si-Al-K	<b>Cendre Volante</b>

Tableau VI-3: Synthèse des modifications de minéraux par calcination à 1200°C.

En réalité, la notion de « taux de verre » généralement utilisée recouvre un mélange de plusieurs phases désordonnées: la phase désordonnée cristobalitique, les phases désordonnées silico alumino potassiques, silico alumino calciques et silico alumino ferriques.

# **TROISIEME PARTIE**

**CORRELATIONS GEOLOGIQUES,  
GITOLOGIQUES, MINERALOGIQUES  
ET MORPHOLOGIQUES.**

## **CHAPITRE VII**

# **RECONSTRUCTION du CORTEGE MINERAL et des MECANISMES de FORMATION de la CV D'ALBI.**

### **INTRODUCTION**

Dans la plupart des études effectuées sur les cendres volantes, le charbon d'origine a souvent fait défaut. Peu de corrélations ont été effectuées entre la composition des cendres volantes et le cortège minéral.

Nous allons tenter à partir de la cendre volante d'abord de reconstruire le cortège minéral, ensuite de reconstruire le mécanisme de formation de la cendre volante, enfin de reconstruire la composition minéralogique et morphologique.

#### **1.RECONSTRUCTION DU CORTEGE MINERAL DU CHARBON:**

Cette reconstruction s'effectue à partir de la composition élémentaire globale, généralement exprimée sous forme d'oxydes. Il s'agit pour l'essentiel de définir les quantités de minéraux cardinaux présents dans le charbon et de déterminer la composition réelle du cortège minéral à partir de la composition potentielle générale.

Cette reconstruction est facilitée par une connaissance du cortège minéral réel la plus exhaustive possible à la température la plus basse possible. Une calcination à 400-450°C telle que nous l'avons utilisée est une solution pratique. Cette analyse peut être complétée heureusement par des observations microscopiques en lames minces. Appliquée à Albi, cette

technique a donné les résultats portés sur la Figure VII-1, montrant la présence de kaolinite, de muscovite et de quartz.

Cette reconstruction est facilitée par une bonne connaissance des phases cristallisées de la cendre volante et de leurs quantités.

Le Tableau VII-1 ci-dessous donne la répartition des phases cristallisées et amorphes de la cendre volante d'Albi (d'après **M.A. Minoux [15]**).

Minéral	Quartz	Mullite	Magné.	Hémat.	Anhyd.	CaO libre	Imbrû.	Total Phases Cristall.	Taux de verre
%	1	31	2.9	0.9	1	0.8	5.2	42.8	57.2

Tableau VII-1: Composition potentielle -Taux de verre (Thèse de **M.A. Minoux [15]**).

### **1.1 Principe de reconstruction:**

Il est largement utilisé en minéralogie et fait même l'objet d'une norme (C.I.P.W.) portée en annexe III. Les concentrations élémentaires totales du Tableau VII-2 sont distribuées entre les minéraux cardinaux (observés aux rayons X ou dans les sections polies-lames minces) et les minéraux potentiels (minéraux probables) portés à la Figure VII-1.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
CV Brute	44.8	37.4	4.2	3.6	1.1	0.9

Tableau VII-2 : Concentrations élémentaires totales.

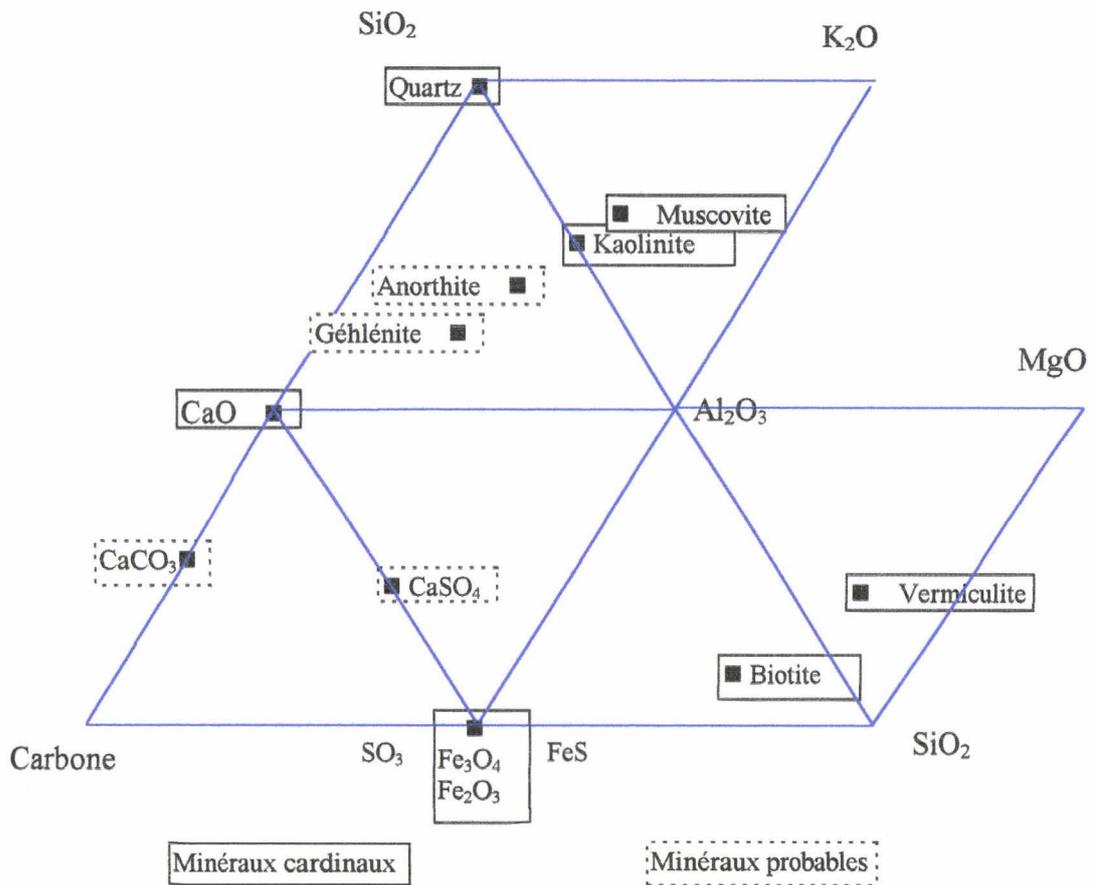


Figure VII-1: Minéraux cardinaux et minéraux probables dans le charbon d'Albi.

Ainsi le calcium sous forme de CaO (minéral cardinal sous forme de chaux libre) est d'abord affecté soit à la calcite, soit au sulfate de calcium. Une bonne connaissance des quantités de SO<sub>3</sub> peut permettre une répartition entre les 2 minéraux.

La concentration restante en oxyde de calcium peut être affectée à un minéral potentiel soit à l'anorthite soit à la géhlénite. Le choix dépendra en réalité du rapport SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En l'absence du minéral cardinal, l'affectation de la concentration d'un élément s'effectue dans le cadre du contexte géologique et minéralogique. Il en est ainsi du magnésium qui est affecté à un aluminosilicate de magnésium (vermiculite) plutôt qu'à une dolomie.

## 1.2 Reconstruction du cortège minéral global:

### 1.2.1 Composition potentielle en silico aluminat de magnésium

La totalité du magnésium est affectée à un silico aluminat de type vermiculite: **MgO**, **2SiO<sub>2</sub>**, **2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, avec les données suivantes:

$$\text{MgO} = 40, 2\text{SiO}_2 = 120, 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 204$$

$$\longrightarrow \text{MgO} / 2\text{SiO}_2 = 0.333 \text{ et } \text{MgO} / 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.196$$

% SiO<sub>2</sub> nécessaire à la composition de la vermiculite = % MgO / (2\* 0.333),

% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nécessaire à la composition de la vermiculite = % MgO / (2\* 0.196).

Le pourcentage de vermiculite dans la cendre globale ainsi que pour les 4 classes dimensionnelles est de 4.5% (0.9% de magnésium, 1.3% de silice et 2.3% d'alumine).

Les compositions résiduelles de la CV globale sont reportées dans le Tableau VII-3.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
CV Brute	43.4	35.1	4.2	3.6	1.1	0

Tableau VII-3: Composition chimique résiduelle après affectation de Mg.

Les compositions résiduelles des quatre classes granulaires sont reportées dans l'annexe III (Tableaux AIII-a,b,c,d,e).

### 1.2.2 Composition potentielle en silico aluminates de calcium

L'analyse minéralogique a montré dans les classes fines l'existence de l'oxyde de calcium (chaux libre) que nous avons estimé à 0.8% et de sulfate de Ca à 1%.

Nous avons (par excès) affecté cette teneur à toutes les classes. Pour les minéraux aluminosilico calciques, (issus de la décomposition des feldspaths calciques), il peut exister 2 possibilités d'expression: l'anorthite et la gehlénite.

Le choix définitif de l'expression dépend en réalité du succès final de l'affectation. Comme nous le verrons plus loin, la présence de silice excédentaire et la quantité de calcium imposeront le choix de la gehlénite.

Nous avons d'abord affecté le calcium à l'expression primaire **anorthite: CaO, 2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, avec les données suivantes:

$$\text{CaO} = 56, 2\text{SiO}_2 = 120, \text{Al}_2\text{O}_3 = 102,$$

$$\longrightarrow \text{CaO} / 2\text{SiO}_2 = 0.466 \text{ et } \text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.549$$

%  $\text{SiO}_2$  nécessaire à la composition de l'anorthite = % Ca / (2\* 0.466),

%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nécessaire à la composition de l'anorthite = % CaO / ( 0.549).

Les compositions résiduelles sont reportées dans le Tableau VII-4 sachant que nous avons retranché 1.8% de CaO à la CV brute et à chacune des 4 classes (chaux libre et sous forme d'anhydrite).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
CV Brute	41.5	31.8	4.2	0	1.1	0

Tableau VII-4: Composition chimique résiduelle après affectation de l'anorthite.

Les proportions d'anorthite sont respectivement de 7% pour la CV brute, 0 pour les classes A et B, 3.1% pour la classe C et 11.3% pour la classe D.

La seconde possibilité pour les alumino silicates de calcium est une composition géhlénite dérivée de l'anorthite par enrichissement en alumine.

En repartant du Tableau VII-2 et par un calcul similaire sur la géhlénite, dont la formule globale est  $(\text{CaO}), 2 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ , on obtient les résultats du Tableau VII-5.

Les proportions de géhlénite sont respectivement de 12.3% pour la CV brute, 0 pour les classes A et B, 5.4% pour la classe C et 19.7% pour la classe D.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
CV Brute	39.5	28.5	4.2	0	1.1	0

Tableau VII-5: Composition chimique résiduelle après affectation de la géhlénite.

La capacité de l'anorthite à se transformer très rapidement et quelle que soit l'ouverture du système, en kaolinite et gibbsite, nous a conduit à retenir la composition potentielle équivalente. Ce choix est renforcé par l'importance de ce champ de cristallisation dans le système ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 1.2.3 Composition potentielle en muscovite

Nous avons affecté tout le potassium à la muscovite  $K_2O$ ,  $6SiO_2$ ,  $3Al_2O_3$ , minéral cardinal avec les données suivantes:

$$K_2O = 94, \quad 6SiO_2 = 360, \quad 3Al_2O_3 = 306,$$

$$\longrightarrow K_2O / 6SiO_2 = 0.262 \text{ et } K_2O / 3Al_2O_3 = 0.308$$

$$\% SiO_2 \text{ nécessaire à la composition de la muscovite} = \% K_2O / (6 * 0.262),$$

$$\% Al_2O_3 \text{ nécessaire à la composition de la muscovite} = \% K_2O / (3 * 0.308).$$

Les proportions de muscovite sont respectivement de 3% pour la CV brute, 4.6% pour la classe A, 3.8% pour la classe B, 3.5% pour la classe C et 4.1% pour la classe D.

Les compositions chimiques restantes sont reportées dans le Tableau VII-6.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
CV Brute	38.8	27.3	4.2	0	0	0

Tableau VII-6: Composition chimique résiduelle après affectation de la muscovite.

### 1.2.4 Composition potentielle en silico aluminates de fer

L'analyse radiocristallographique a mis en évidence des expressions minéralogiques sous forme de magnétite et d'hématite en quantités proches de la composition en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'analyse des sections polies a montré l'existence de particules contenant de la silice et de l'alumine provenant du minéral de référence qui est la biotite. Cette expression reste tout de même mineure. Aussi toute la quantité de fer sera affectée prioritairement à la magnétite et à l'hématite.

### 1.2.5 Composition potentielle en kaolinite

L'alumine ne présente pas une expression minéralogique très importante sous forme de corindon, on peut donc affecter toute l'alumine à la kaolinite  $2SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et en déduire la proportion de silice nécessaire avec les données suivantes:  $2SiO_2 = 120$ ,  $Al_2O_3 = 102$ ,

$$\longrightarrow Al_2O_3 / 2SiO_2 = 0.85$$

Les proportions de kaolinite sont respectivement de 59.4 % pour la CV brute (32.1% de SiO<sub>2</sub> et 27.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ), 75.7 % pour la classe A, 76.8% pour la classe B, 76.8% pour la classe C et 51.8 % pour la classe D.

Les compositions chimiques résiduelles sont reportées dans le Tableau VII-7.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Reste en SiO <sub>2</sub>
CV Brute	0	0	0	0	0	0	6.7

Tableau VII-7: Composition chimique résiduelle après affectation de la kaolinite.

### 1.2.6 Composition potentielle en silice libre excédentaire

Compte tenu des faibles quantités de quartz, la reconstruction du cortège minéral laisse des quantités résiduelles de silice non affectées. Cette constatation ne doit pas nous surprendre dans la mesure où nous l'avons largement observée dans les nodules sous forme d'une « expression sédimentaire » de type opale. Il ne faut pas oublier aussi que nous avons délibérément mis de côté un certain nombre de concentrations de métaux en quantités très faibles. Rappelons à ce titre que nous n'avons pris en compte que 93% de la composition globale. Si l'on prend en compte la teneur en imbrûlés (5.2%), il reste 1.8% de concentration non affectée.

### 1.3 Le cortège minéral de la cendre volante globale:

Il est présenté sur la Figure VII-2 ci dessous. Il se caractérise par l'importance de la proportion de la kaolinite.

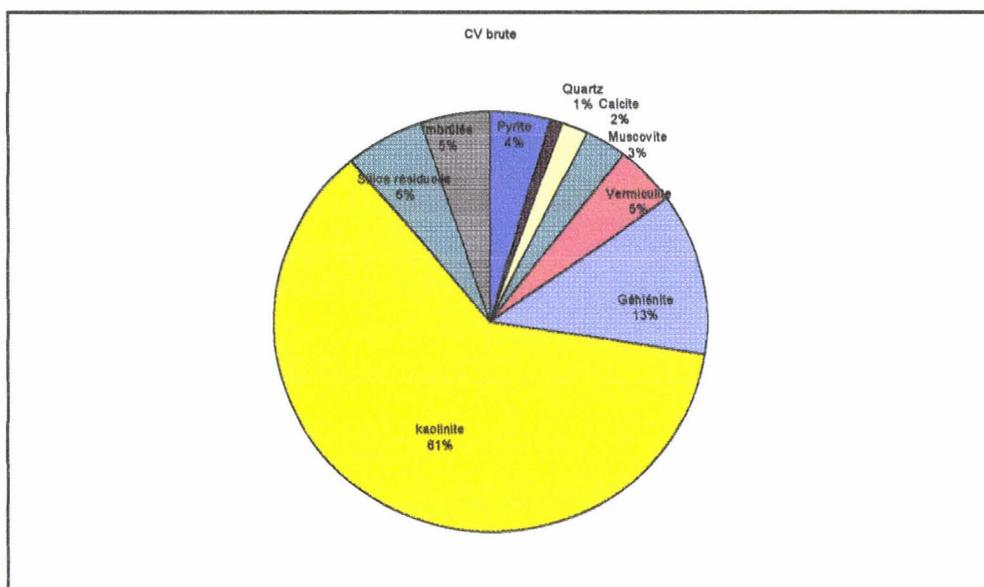


Figure VII-2: Les cortèges minéraux de la cendre volante globale.

#### **1.4 Les cortèges minéraux des classes granulaires:**

Nous avons appliqué le même principe de calcul aux classes granulaires A, B, C, D à partir de la composition du tableau VII-8.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
Classe A	52.0	38.6	3.5	1.6	1.7	0.8
Classe B	50.8	38.8	4.4	1.8	1.4	0.8
Classe C	49.4	39.0	4.3	2.6	1.3	0.9
Classe D	47.3	37.9	4.9	4.7	1.5	0.9

Tableau VII-8: Concentrations élémentaires totales des classes granulaires.

La reconstruction des classes granulaires montre de très nettes différences. La classe D se caractérise par des teneurs en kaolinite beaucoup plus faibles et une quantité d'anorthite transformée élevée (Figure VII-3).

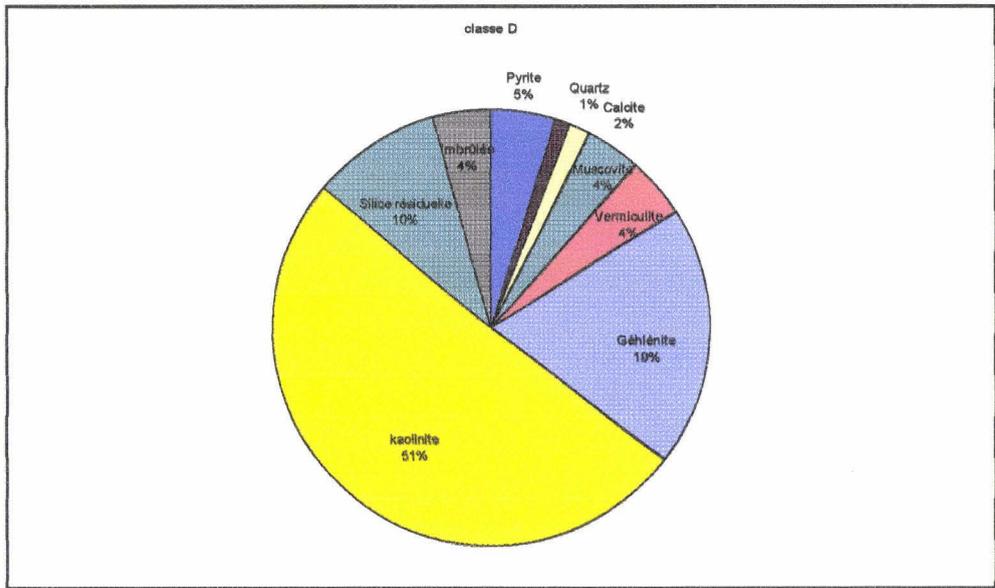
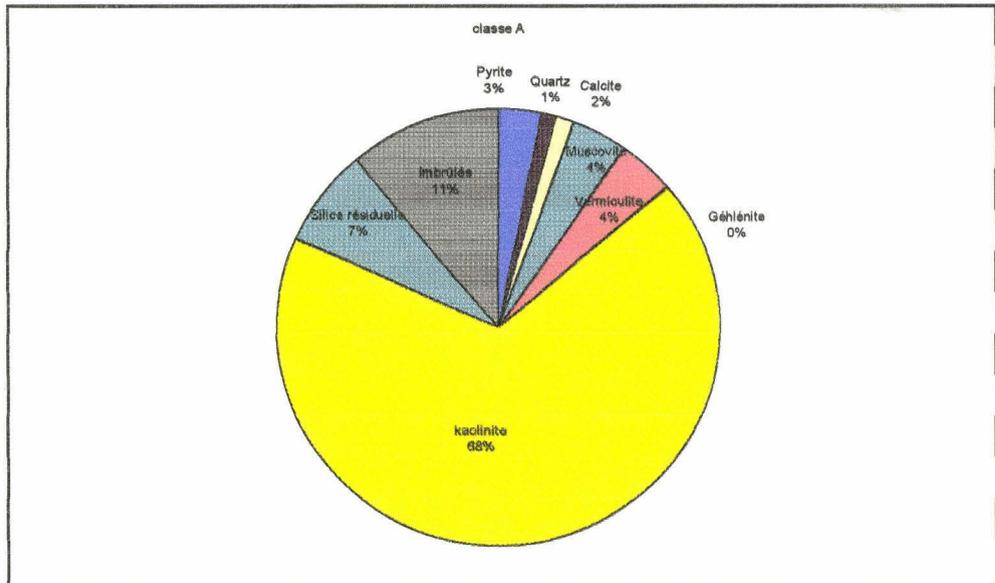


Figure VII-3: Les cortèges minéraux de la classe granulaire D.

Les classes granulaires A, B, C sont beaucoup plus riches en kaolinite et voient les proportions des phases aluminosilicates calciques diminuer voire disparaître (Figure VII-4).



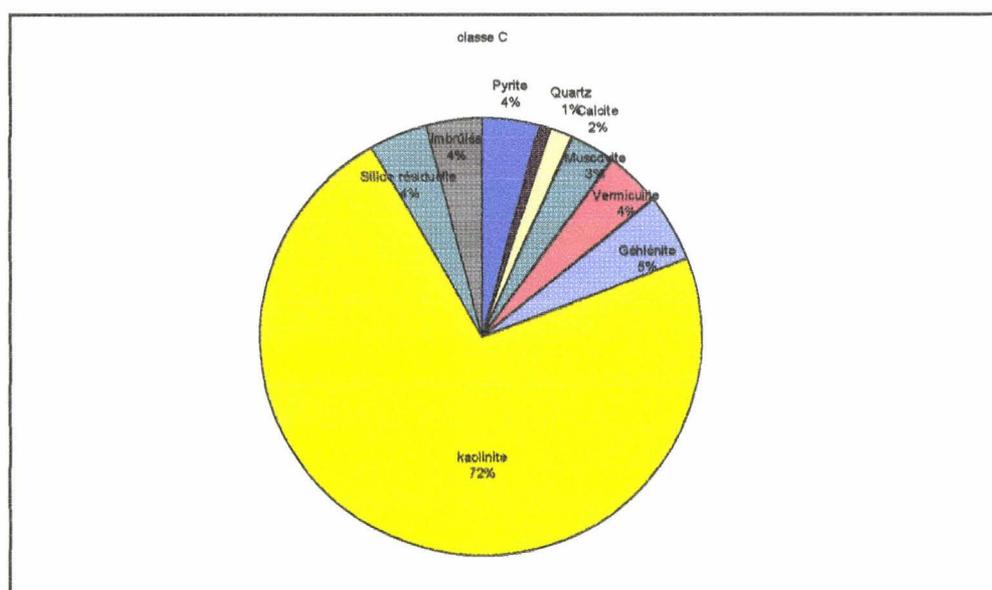
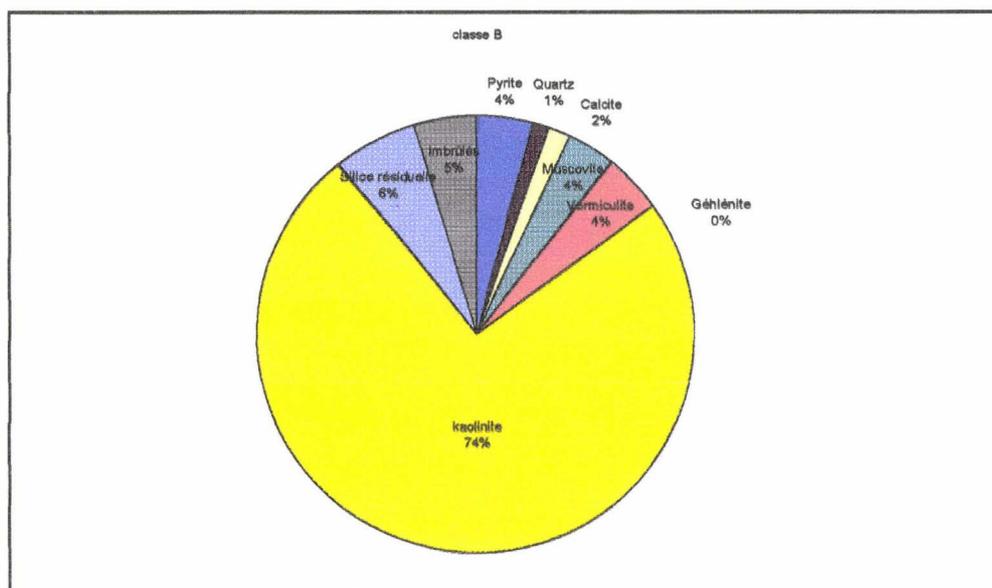


Figure VII-4: Les cortèges minéraux de la classe granulaire C.

Il s'agit d'une profonde modification du cortège minéral que ne permettait pas de soupçonner la constance des compositions chimiques et qui ne pouvait pas rester sans conséquences comme nous aurons l'occasion de nous en rendre compte ultérieurement. Cette modification du cortège minéral en fonction de la dimension ne doit pas nous étonner. Elle relève des équilibres :



Hélas les situations sont d'une variété infinie qui nécessitera à chaque fois de se référer aux conditions géo-gito-minéralogiques.

## **2. CORTEGE MINERAL ET MECANISMES DE FORMATION DE LA CV GLOBALE:**

La connaissance de la composition potentielle du cortège minéral et les résultats du comportement thermique des minéraux simulés nous permettent de proposer des processus de néoformations dans la chaudière.

Cette proposition prend en compte surtout les faibles possibilités de transfert de masse interminéraux liées à la dilution du cortège minéral dans la centrale thermique qui a été précédé d'un dé-assemblage des minéraux.

Rappelons que ce dé-assemblage a débuté à l'arénisation, s'est poursuivi lors de l'altéroplassation et s'est perpétué lors de toutes les opérations qui ont précédé l'entrée du charbon dans la chaudière. Le tableau VII-8 résume les possibilités de transformations.

Quartz		Quartz
Pyrite	Désulfuration Oxydo-réduction Néoformation	Magnétite Hématite Sulfates de calcium
Calcite	Décomposition thermique	CaO
Muscovite	Fusion - trempe	Structure désordonnée silico-alumineux potassique
Vermiculite	Fusion - trempe	Structure désordonnée silico-alumineux magnésique
Anorthites transformées	Fusion - trempe	Structure désordonnée silico-alumino calcique
Biotite	Fusion - trempe	Structure désordonnée silico-alumino ferrique
Kaolinite	Cristallisation - trempe	Mullite - Cristobalite
Silice restante	Fusion - trempe	Structure désordonnée siliceuse

Tableau VII 8: Les possibilités de transformations des minéraux.

La combustion du charbon dans la centrale se traduit donc par deux conséquences importantes:

- l'apparition d'une phase cristallisée (la mullite)
- l'apparition d'une phase « vitreuse » que nous définirons comme un mélange de structures désorganisées en raison de l'origine variée des minéraux.

Ce mécanisme de formation, résultant de l'application d'un traitement thermique n'est pas spécifique d'une centrale thermique. Il est commun par exemple à celui observé avec les appareils volcaniques qui disposent d'un vecteur gaz et d'un solide en fusion.

### **3.RECONSTRUCTIONS MINERALOGIQUES :**

#### **3.1 Reconstruction de la cendre volante globale:**

L'étude du traitement à 1200°C de la kaolinite a montré l'existence de la réaction:



Le pourcentage de kaolinite du cortège minéral (59.4) et le rapport des masses molaires de la cristobalite / mullite (0.563) permettent d'obtenir le taux de mullite (% kaolinite / 0.563) soit 38% et le taux de cristobalite(21.4%). Cette dernière phase n'est pas cristallisée. Le phénomène de trempe a transformé cette phase en structure désordonnée que nous appellerons cristobalitique.

Là aussi, il n'y a pas de raison majeure, en raison de la finesse des particules, de supposer qu'il existe des phénomènes de transfert de masse importants. Le traitement thermique contribue à la fusion et à la trempe, la composition chimique des particules est gelée.

Les Tableaux VII-9 et VII-10 et la Figure VII-5 donnent les répartitions des phases cristallisées et des phases désordonnées de la cendre que nous avons calculées.

Minéraux	Quartz	Mullite	Magné.	Hémat.	Anhyd.	CaO libre	Total Phases Cristall.
%	1	38	2.9	0.9	1	0.8	44.6

Tableau VII- 9: La fraction cristallisée dans la CV globale

Minéraux	Structure Si-Al-K.	Structure Si-Al-Ca	Structure Si-Al-Mg	Structure Cristobalit.	Silice restante (hors quartz)	Total Phases désorgan.
%	3	12.3	4.5	21.4	5.7	46.9

Tableau VII- 10: Répartition des phases désorganisées dans la CV brute.

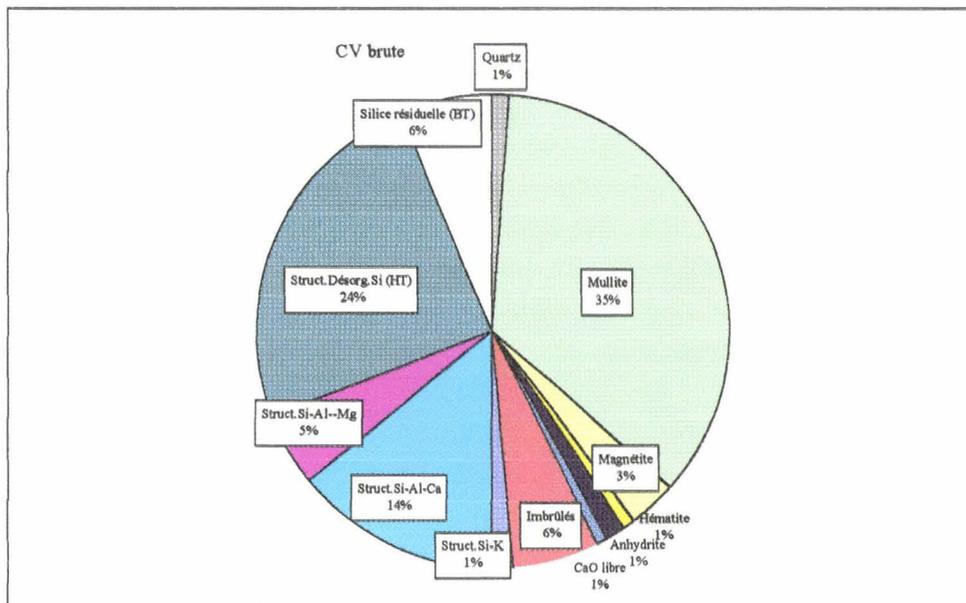


Figure VII-5: Composition minéralogique de la CV globale.

Ces résultats concordent avec ceux que **M.A. Minoux [15]** et que nous avons même retrouvés (Tableau I-5 page 11).

Grâce au calcul normatif et à la reconstruction du cortège minéral nous sommes en mesure de préciser d'une manière un peu plus fine la répartition des phases désorganisées. Deux structures désorganisées apparaissent prépondérantes: la structure cristobalitique et la structure pseudoghlénitique.

### **3.2 Reconstruction minéralogique des classes granulaires:**

La reconstruction des classes granulaires montre de très nettes différences. La Figure VII-6 présente la composition minéralogique de la classe D la plus fine. Cette classe est

proche de la composition minéralogique de la cendre volante globale et pour cause puisqu' elle représente une proportion importante.

La « phase vitreuse » est essentiellement constituée de 2 parties équivalentes: « un verre » provenant de la transformation de la kaolinite en mullite et « verre cristobalitique » et un « verre » provenant des anorthites désilicifiées sous forme d'un verre silico aluminaté de calcium. Il faut se rappeler que dans la classe D nous avons constaté l'existence d'un dôme de surface variable. Il recouvre au moins deux compositions majeures différentes.

On rejoint les observations effectuées par **H.Pichon et al [87]** sur les précautions qu'il faut prendre pour corréler composition globale et composition des verres. On rejoint aussi les résultats que nous avons obtenus lors du traitement thermique des minéraux silico-alumineux.

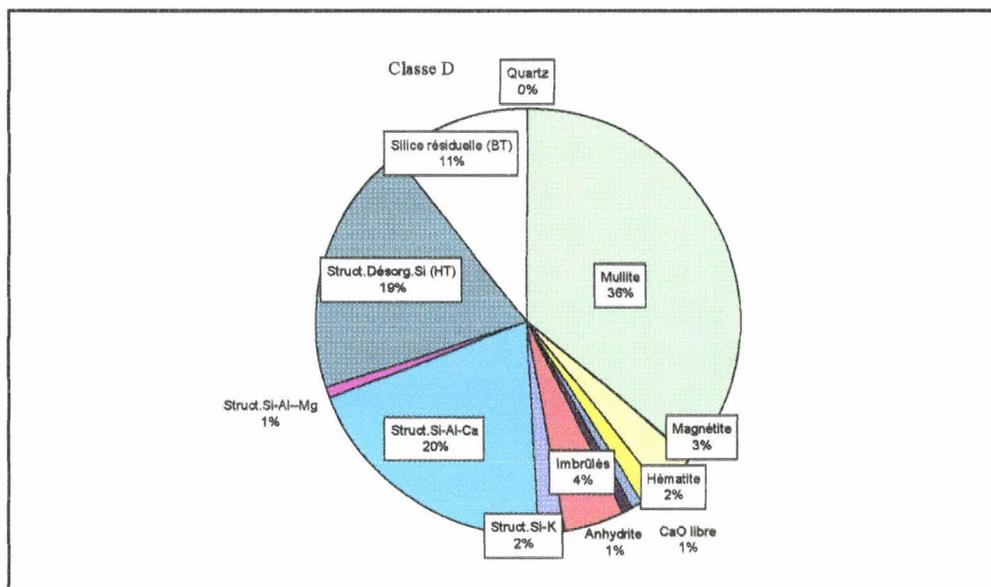
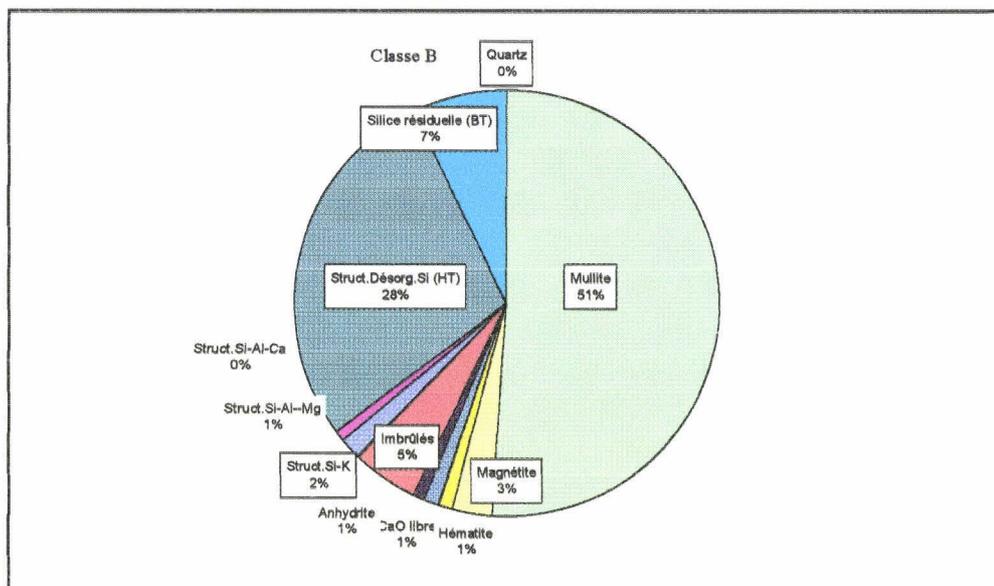
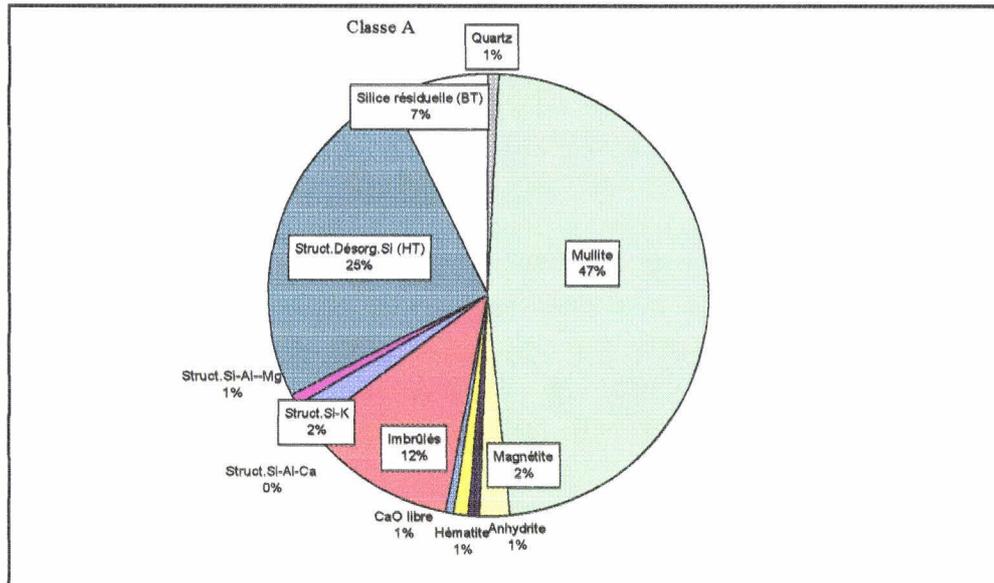


Figure VII-6: Composition minéralogique de la classe D.

Les classes A, B, C quant à, elles deviennent plus riches en mullite et donc en verre cristobalitique mais voient disparaître progressivement (classe C) et totalement (classes B et A) le verre silico aluminé calcique (Figure VII-7).

L'augmentation du taux d'imbrûlés dans les classes s'élève lui aussi. Si on se souvient de son rôle dans la contribution au dôme vitreux, on voit bien que la même surface cache des modifications importantes de compositions chimiques.

Il n'est pas étonnant que les auteurs se soient heurtés à de vraies difficultés lorsqu'ils ont essayé de corrélérer la réactivité des cendres volantes à la fraction vitreuse estimée par la surface du dôme vitreux.



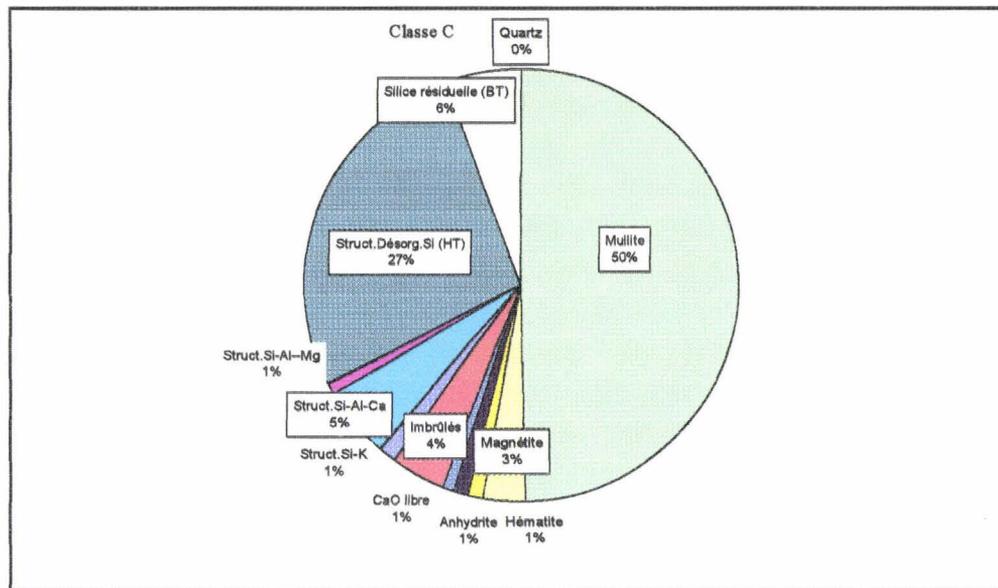


Figure VII-7: Composition minéralogique des classes granulaires.

La reconstruction du cortège minéral, la définition des mécanismes de formation de la cendre volante et la reconstruction minéralogique nous ont d'abord permis de retrouver les compositions des phases cristallisées qui étaient bien connues et nous ont ensuite permis de préciser la nature et la quantité des phases désordonnées.

Dans le cas de la cendre volante d'Albi, la phase « vitreuse » ou le « dôme amorphe » est constitué de deux phases prépondérantes:

- la première qui a pour origine la kaolinite, est étroitement liée à la cristallisation de la mullite,

- la seconde qui a pour origine les silico aluminates métalliques est étroitement liée à la composition des oxydes métalliques. Dans le cas de la cendre volante d'Albi, c'est le calcium qui est prépondérant suivi du potassium.

La répartition de ces deux « phases désordonnées » peut être affectée par la dimension et se répartir dans les classes granulaires. Pour la cendre volante d'Albi, les silico aluminates de calcium sont plus concentrés dans la fraction fine, les kaolinites plutôt dans les fractions grossières. Cela ne doit pas étonner si l'on se rappelle les phénomènes d'altéro-plasmation et de cristallisation que nous avons développés précédemment.

#### 4.RECONSTRUCTION TOMO MORPHOLOGIQUE DE LA CENDRE:

Une corrélation très forte peut être établie entre les compositions chimiques et les microstructures des particules (Figure VII-8).

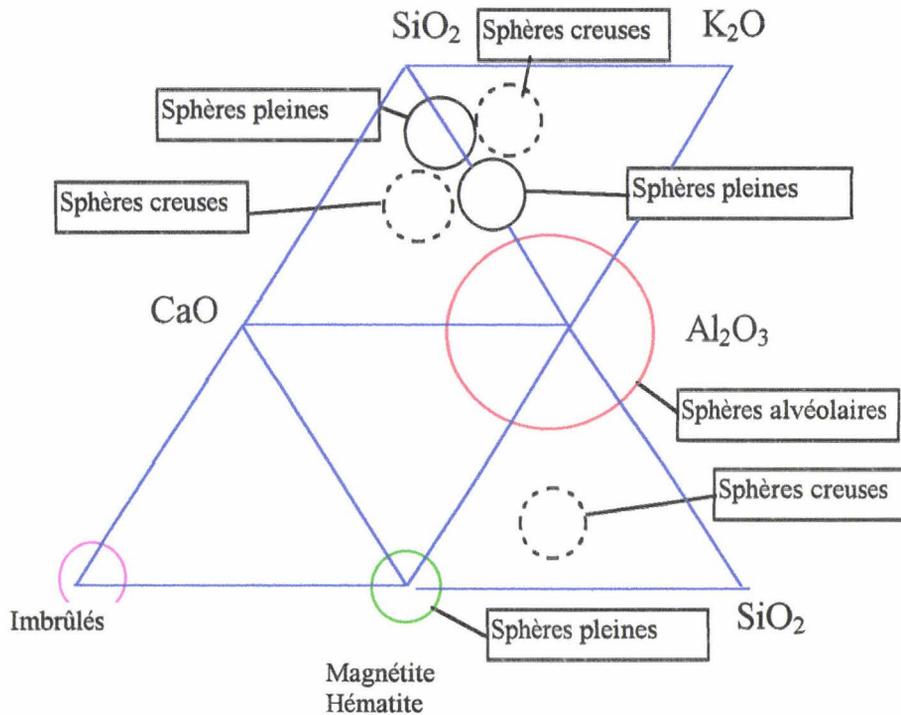


Figure VII-8: Corrélation forme des particules - composition chimique.

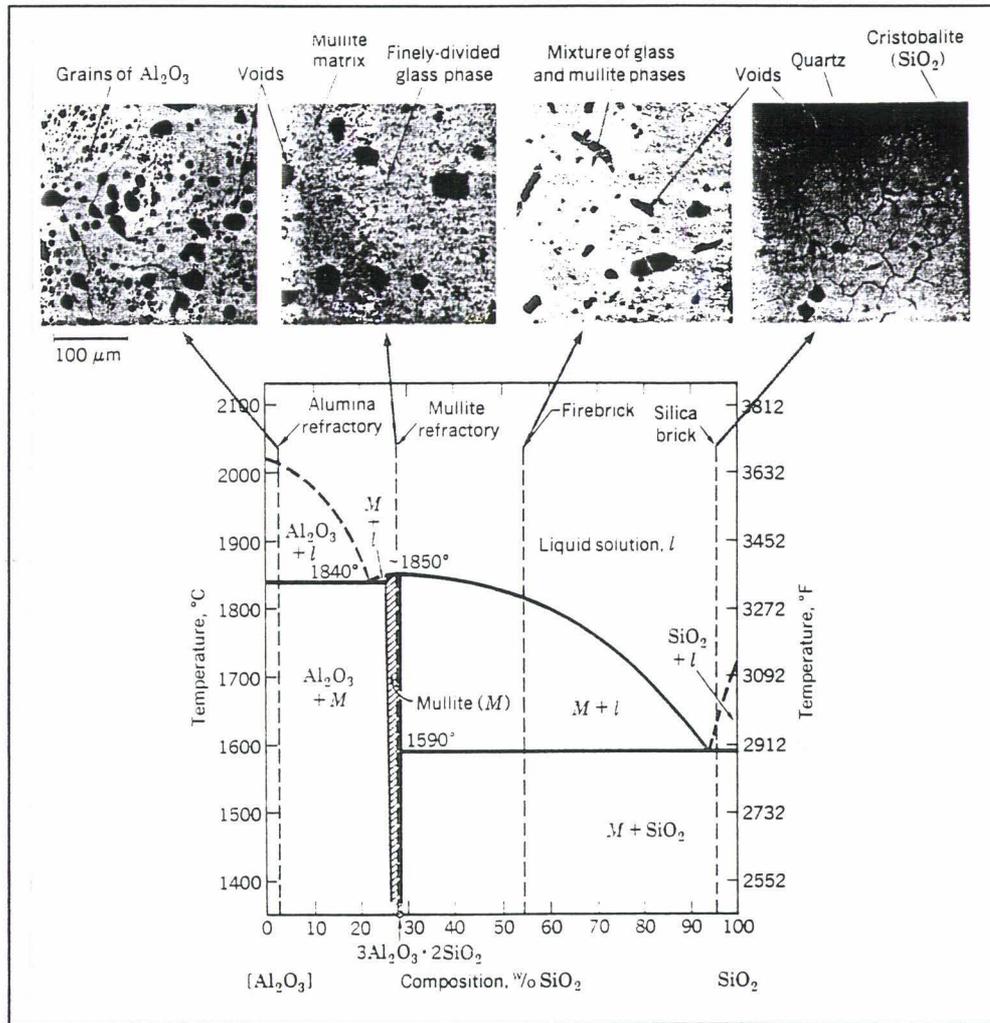
De la même façon, on peut les relier aux microstructures traditionnelles des réfractaires pour mettre en évidence la microstructure des matériaux avec les microstructures observées et celles obtenues avec des minéraux simulés (Figure VII-9).

Les sphères pleines silico-alumineuses sont reliées aux compositions  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  dont la composition est au delà de 50% en silice, les verres sont un mélange de verre et de phases mullitiques.

Les sphères creuses peuvent être reliées aux liquides ternaires qu'ils soient potassiques, calciques ou ferriques.

Les particules alvéolaires silico-alumineuses sont reliées aux compositions  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  dont la composition en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est au delà de 50%.

Les sphères pleines magnétiques sont reliées à des mélanges de magnétite et d'hématite qui peuvent être hérités.



Particules alvéolaires	Particules sphériques
------------------------	-----------------------

Figure VII-9: Microstructures - Composition chimique (d'après A.G Guy [ ] page 451).

#### 4.1 Reconstruction morphologique:

Dans ce domaine nous resterons prudents pour plusieurs raisons. Rappelons tout d'abord la composition obtenue par la typologie (Figure VII-10).

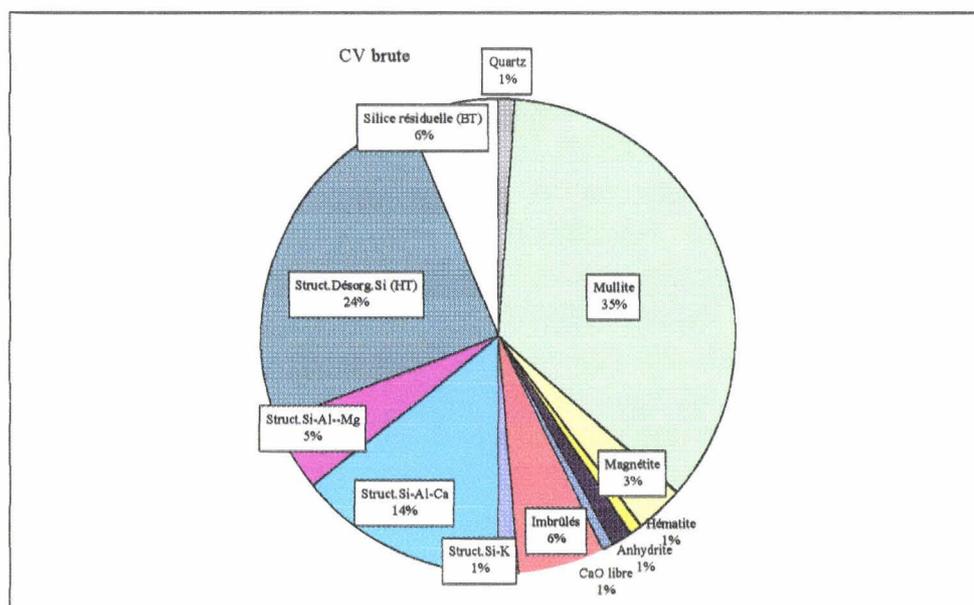


Figure VII-10: Composition de la CV brute.

La présence de ces particules dans le charbon lui-même nous incite tout d'abord à la réserve. S'agit-il d'un héritage total, s'agit-il de contributions multiples ou s'agit-il d'une véritable néoformation à l'intérieur de la centrale ?

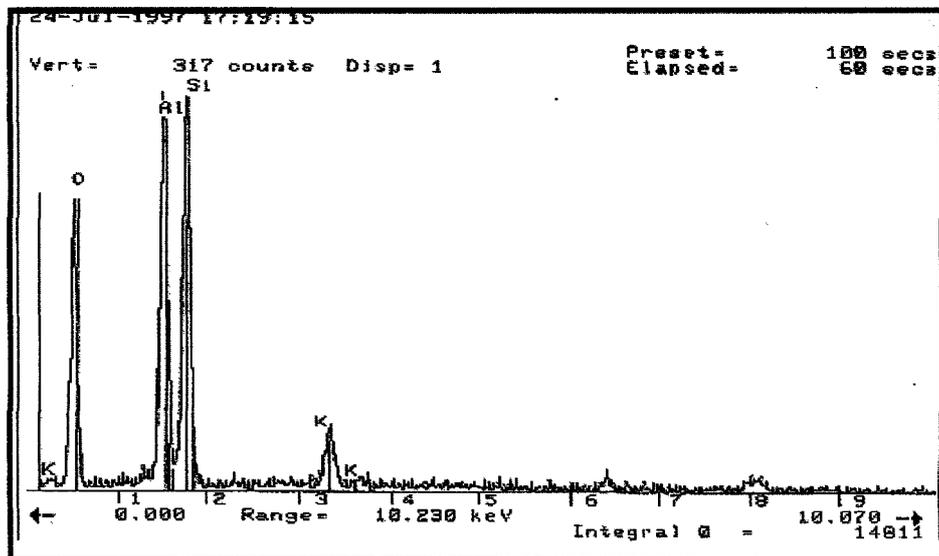
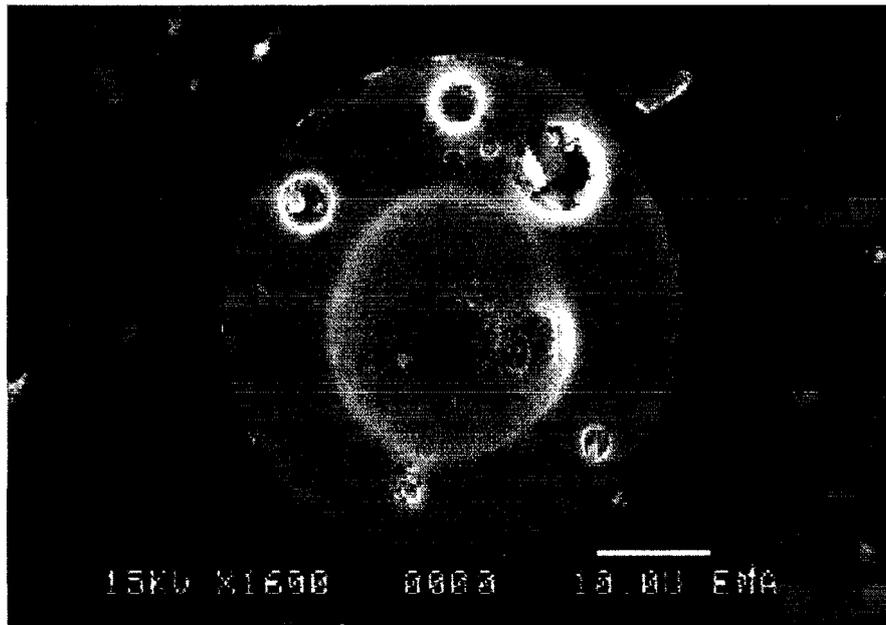
Signalons que tous les calculs et la reconstruction peuvent être transposés complètement pour des minéraux alumino silicatés primaires puisque les calculs ont été établis à partir des compositions anhydres.

Signalons aussi qu'il ne manque pas de minéraux primaires dont la composition est voisine de la kaolinite.

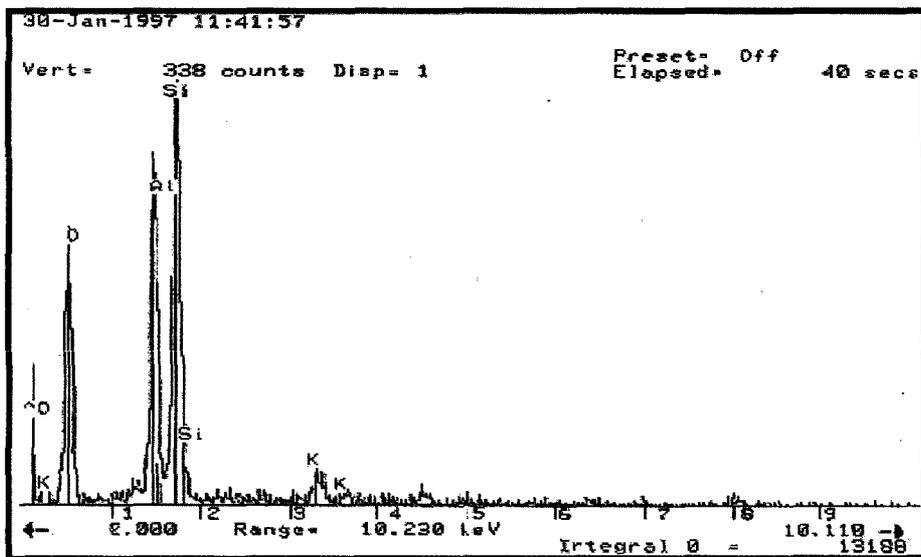
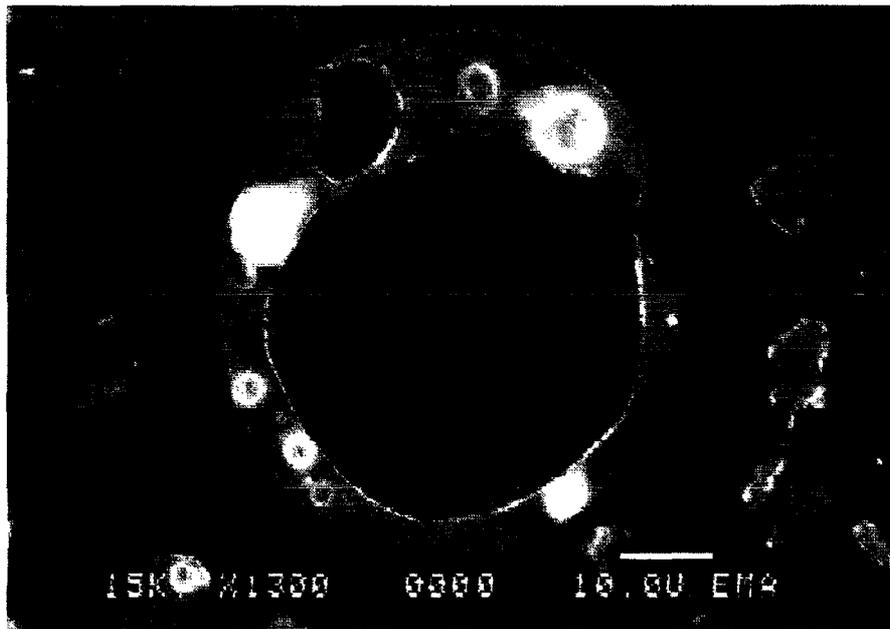
Mais signalons surtout que des travaux menés par **D. Ferrand [52]** portant sur les cendres sulfo calciques obtenues aux environs de 850°C ont montré aussi des particules sphériques présentant des formes et des compositions voisines. On trouvera quelques exemples de forme et de composition qu'il a mis à notre disposition (Planches photographiques suivantes).

Les données nouvelles nous incitent donc à la prudence.

## Particules sphériques silicoaluminopotassiques

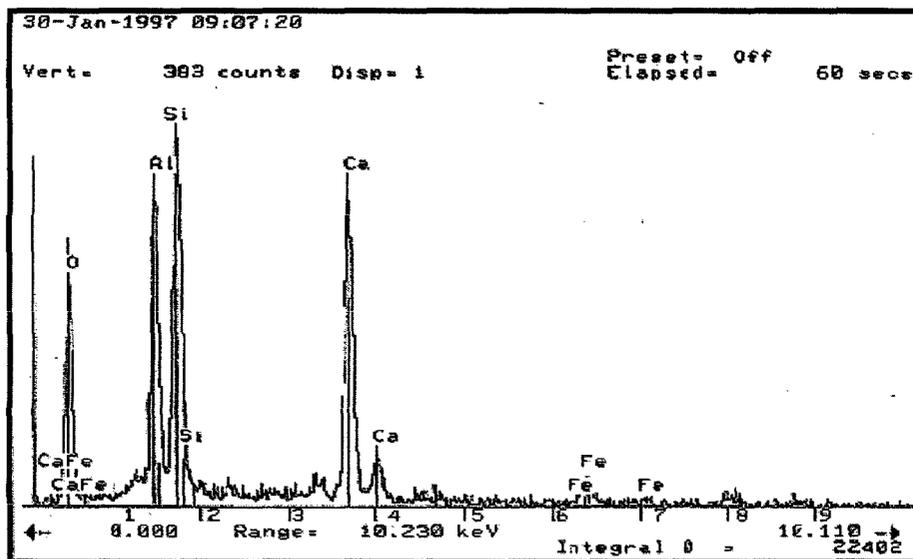
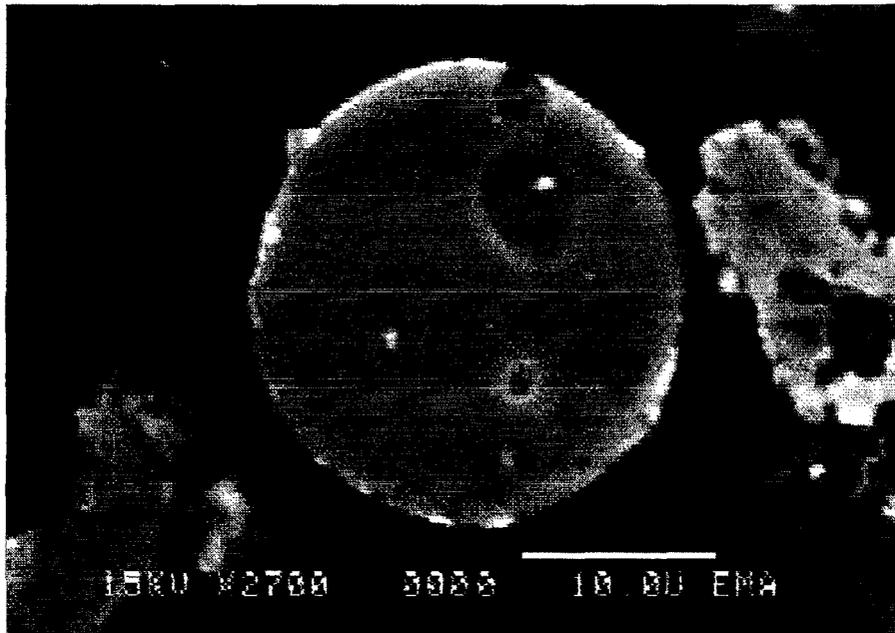


**D.Ferrand [52]** retrouve à 850°C des sphères creuses signalées pages 46 à 52 de l'annexe photographique. Ces observations remettent en cause le concept fusion-sphéronisation sauf à supposer que la température atteinte dans le lit fluidisé circulant est comprise entre 1200 et 1400°C. Pour notre part nous excluerons cette hypothèse.



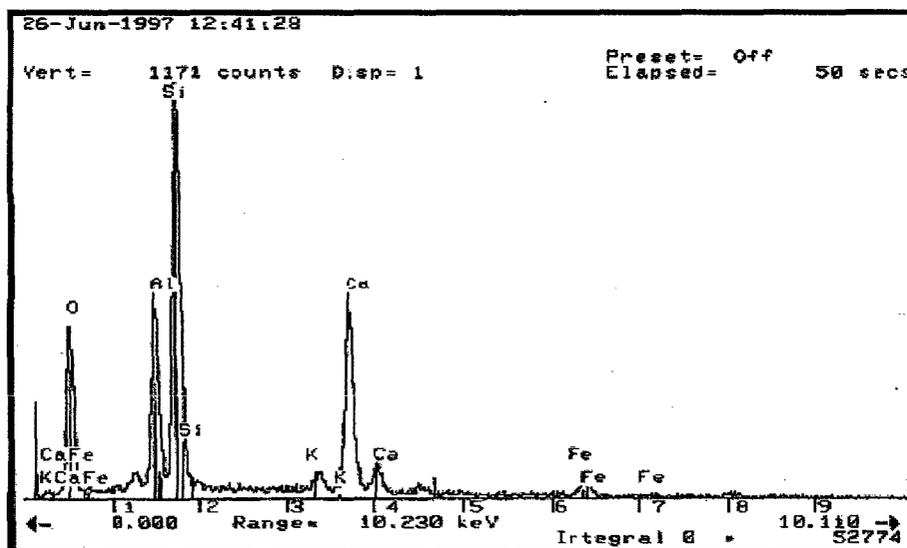
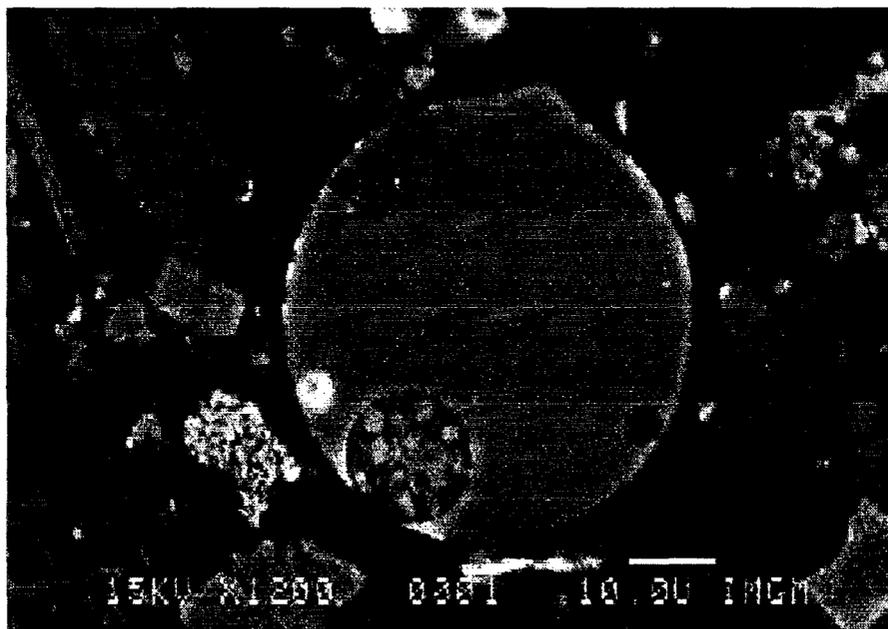
D.Ferrand a retrouvé aussi la totalité des types de particules sphériques avec une composition  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .

## Particules sphériques silicoaluminocalciques



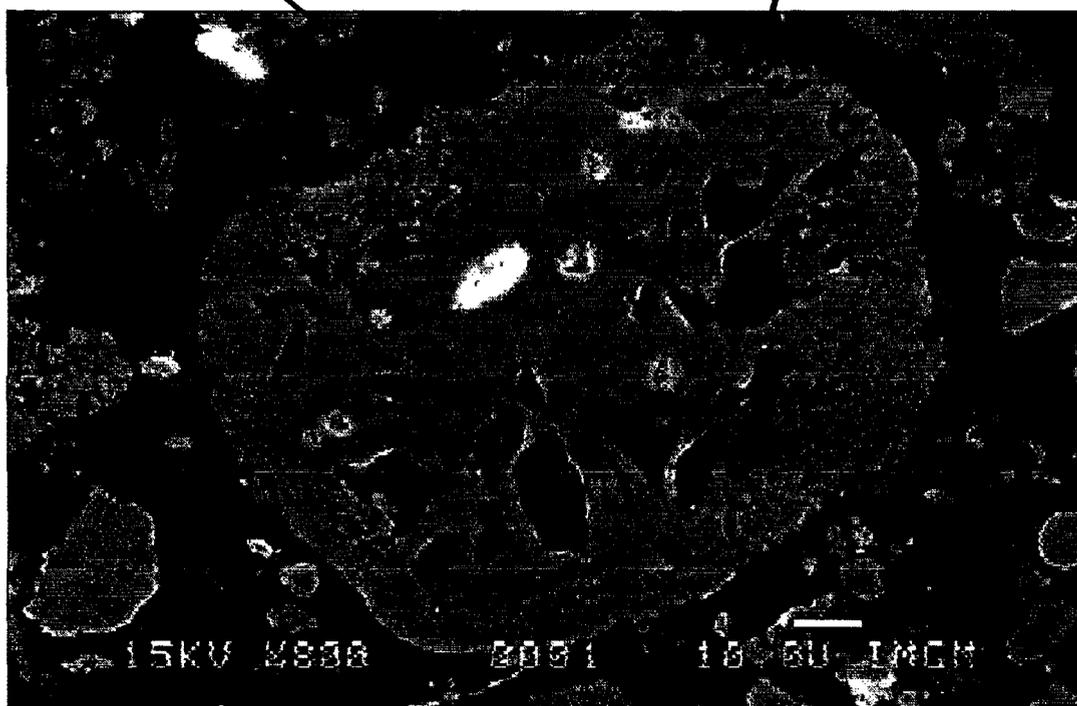
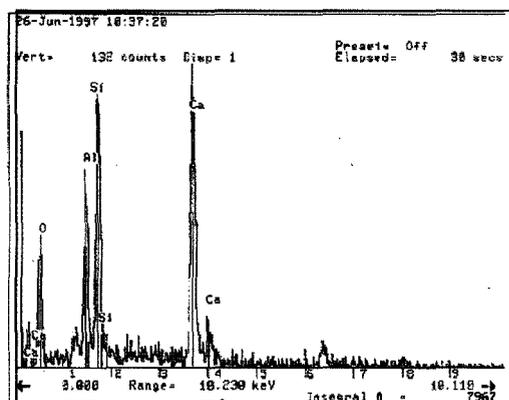
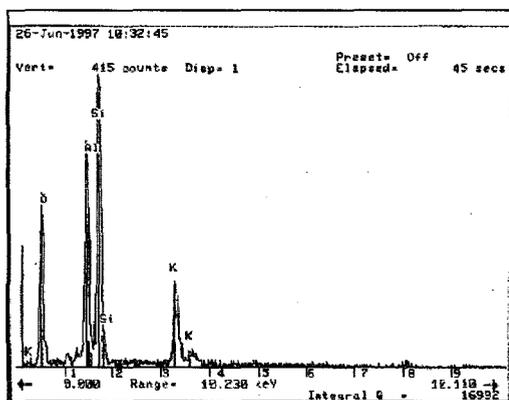
Le cortège minéral spécifique au charbon de Gardanne (lignite en présence de calcite) a permis à **D.Ferrand** de retrouver des particules sphériques de silico aluminates de calcium.

## Grain silico alumino calcique



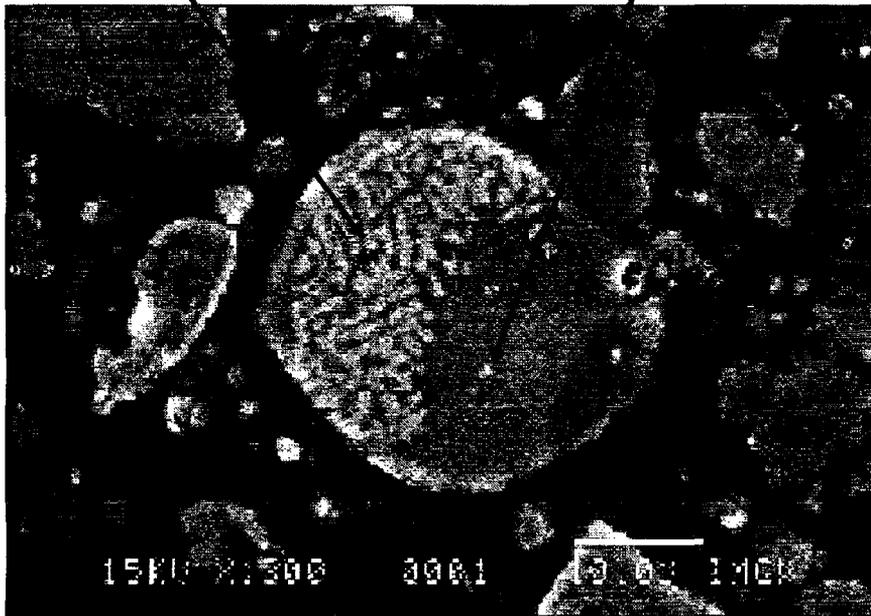
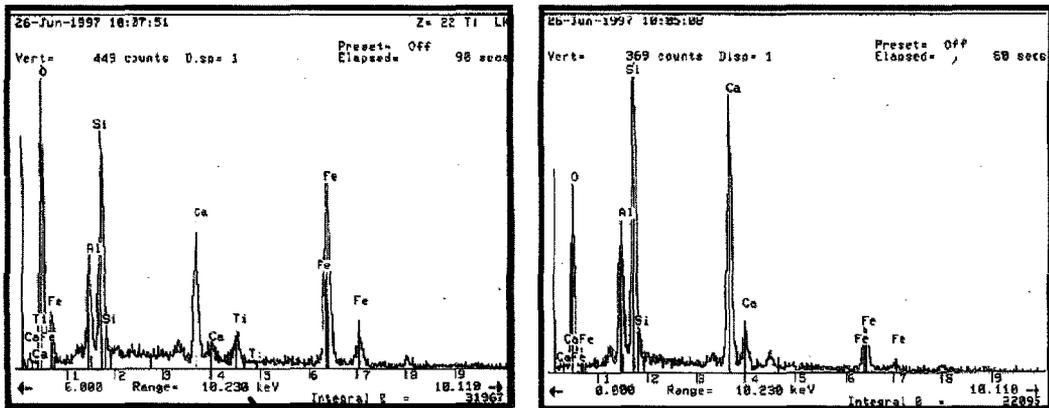
D.Ferrand a retrouvé aussi des particules qui relèvent de la composition  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$  qui rappelle celle des plagioclases.

## Grain silicoalumine calcique et potassique



En raison de la température de la centrale, **D.Ferrand** a pu mettre en évidence des particules de muscovite qui ont été sujettes à des altérations et en cours de transformations avec des variations de composition importantes entre la surface et le coeur de la particule.

## Grain silicoalumino calcique et ferrique.

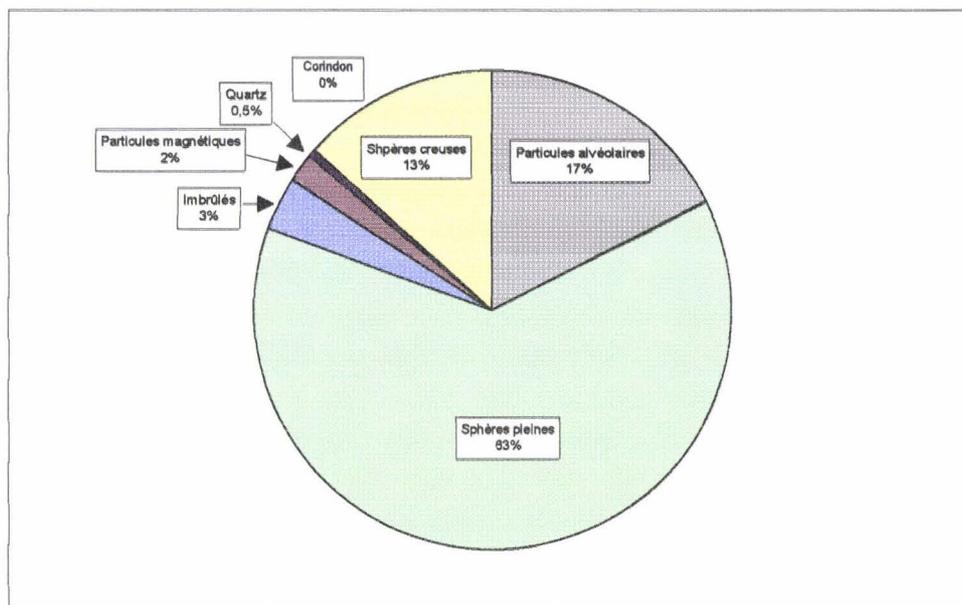


**D. Ferrand** a pu mettre aussi en évidence des transformations partielles de minéraux avec une ségrégation d'une phase riche en fer présentant une allure dendritique et une « phase vitreuse » silico-alumino-calcique. Compte tenu des températures du lit fluidisé circulant, il est difficile d'envisager ce type de microstructure sans héritage.

Planche photographique VII-1 : Quelques exemples de particules observées dans les cendres sulfo-calciques.

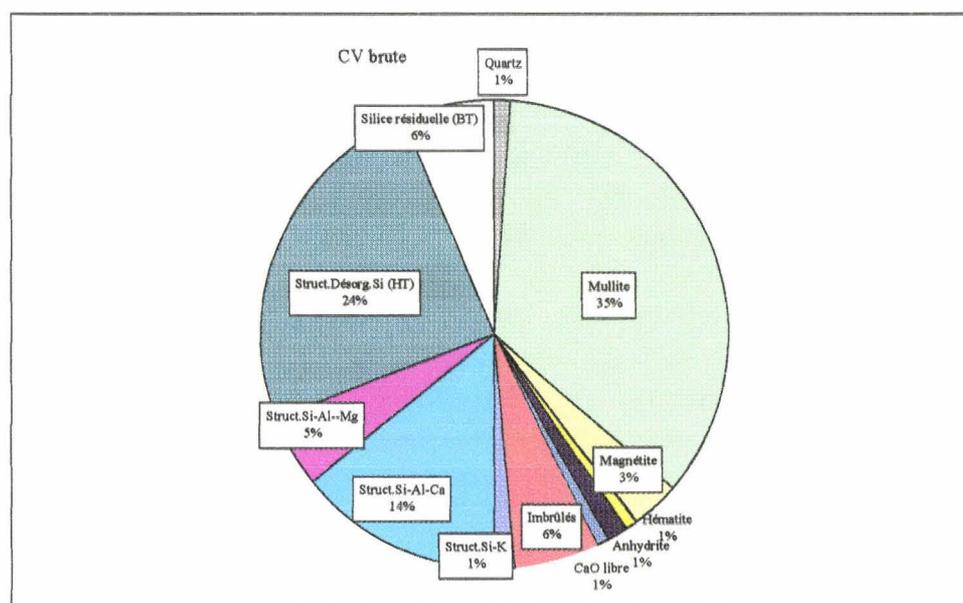
## 5. RECONSTRUCTIONS ET CORRELATIONS:

On ne peut pas manquer de faire observer les concordances que mettent en évidence l'analyse typologique, l'analyse minéralogique de la cendre volante et l'analyse du cortège minéral des charbons (Figure VII-11a, b, c).



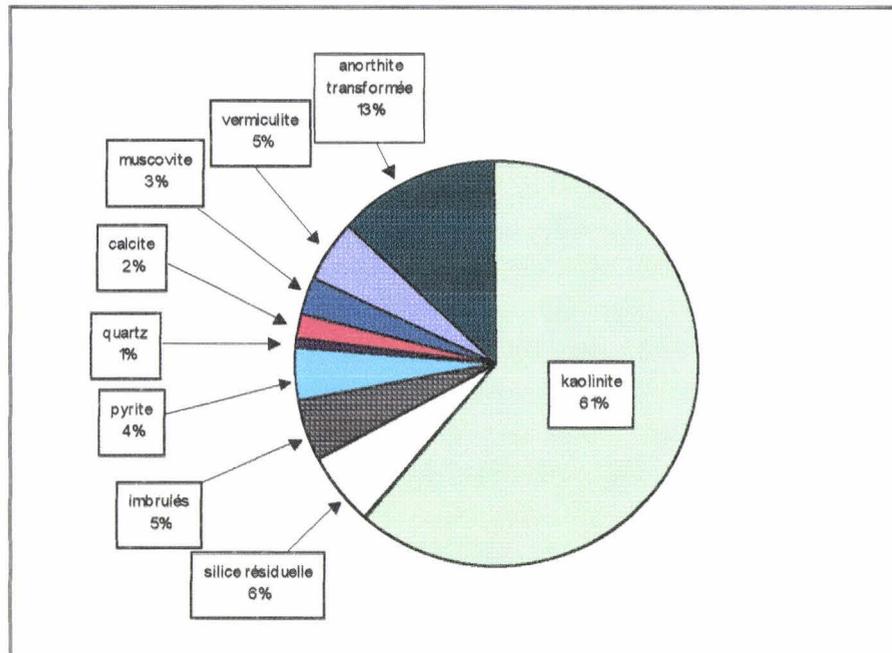
Reconstruction morphologique.

Figure VII-11a: Concordance entre typologie, minéralogie et le cortège minéral



Reconstruction minéralogique.

Figure VII-11b : Concordance entre typologie, minéralogie et le cortège minéral



Reconstruction du cortège minéral.

Figure VII-11 c : Concordance entre typologie, minéralogie et le cortège minéral.

La proportion de kaolinite du cortège minéral (61%), la proportion de mullite (35%) et de la phase cristobalitique (24%) soit (59%) issues de la kaolinite recouvrent la proportion de sphères pleines (63%).

La proportion de particules alvéolaires (17%) peut être aussi rapprochée de la proportion des structures désorganisées silico alumino calciques.

Les concordances observées entre les formes, les compositions et les mécanismes de transformations se trouveraient totalement vérifiés si l'on pouvait démontrer l'association intime de mullite et de phase vitreuse dans les particules sphériques. Cette démonstration était aisée à effectuer si l'on veut bien se souvenir qu'un des tests d'évaluation de la phase vitreuse résidait dans la dissolution de la phase vitreuse par l'acide fluorhydrique. Cet essai a été appliqué aux sphères creuses et pleines. La planche photographique VII-2 est très éloquente à cet égard et rend inutile tout commentaire.

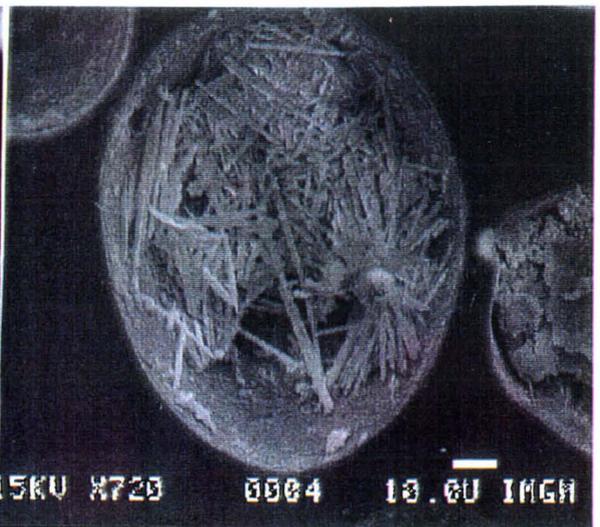
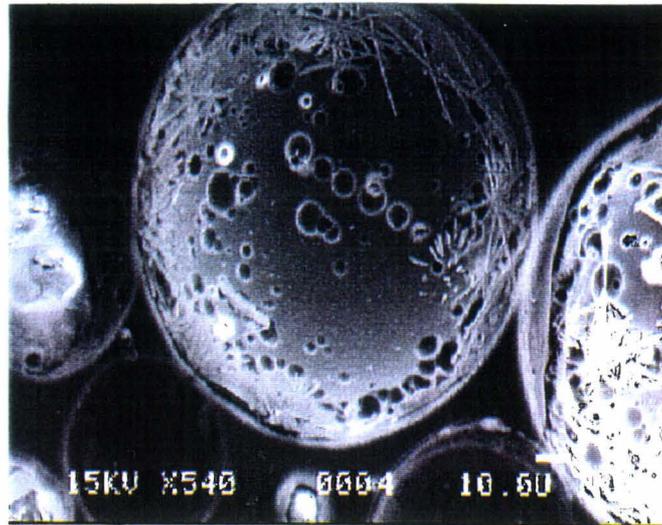


Planche photographique VII-2: Particules sphériques après attaque HF.

De la même façon, une différence très nette devrait être mise en évidence avec la réactivité Chapelle. Les classes riches en sphères pleines et creuses devraient présenter une réactivité typique sous forme de phases néoformées de type CSH (Planche photographique VII-3, Figure VII-12).

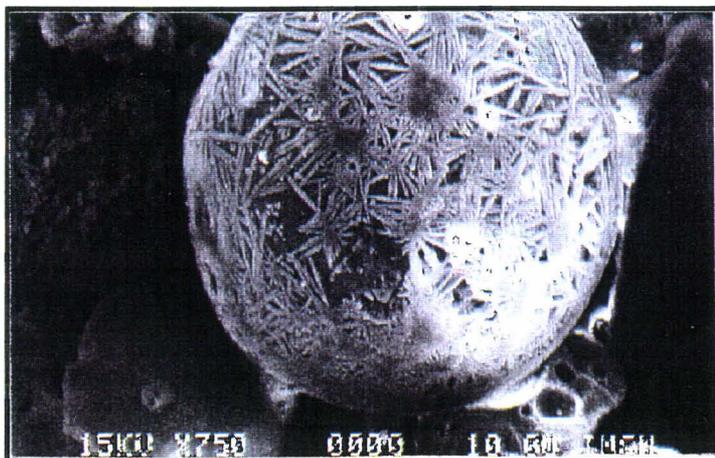


Planche photographique VII-3: Sphères après essai Chapelle et attaque acide.

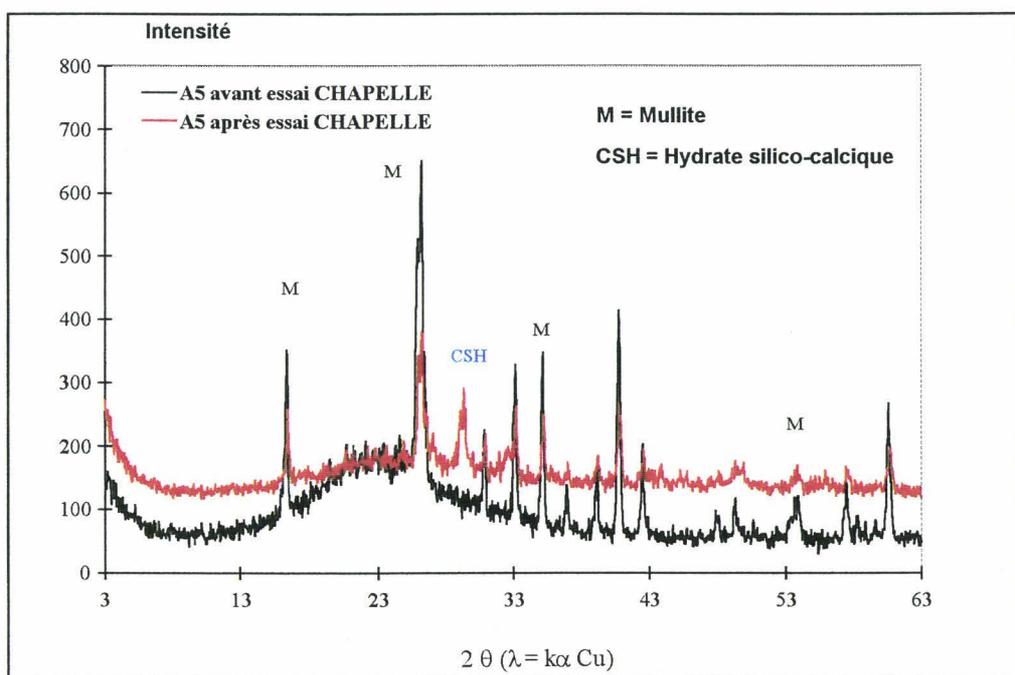


Figure VII-12: Diffractogramme de la classe A5 avant et après essai Chapelle.

Les observations des résidus de l'essai Chapelle montrant bien cette formation de CSH, une dissolution de ces résidus par l'acide chlorhydrique dilué et un examen micrographique montrent une attaque spécifique et un squelette résiduel de mullite.

A contrario, les classes riches en particules alvéolaires (Planche photographique VII-4, Figure VII-13), notamment la classe D devrait mettre en évidence un mélange de CSH et des phases de type aluminosilicate de calcium.

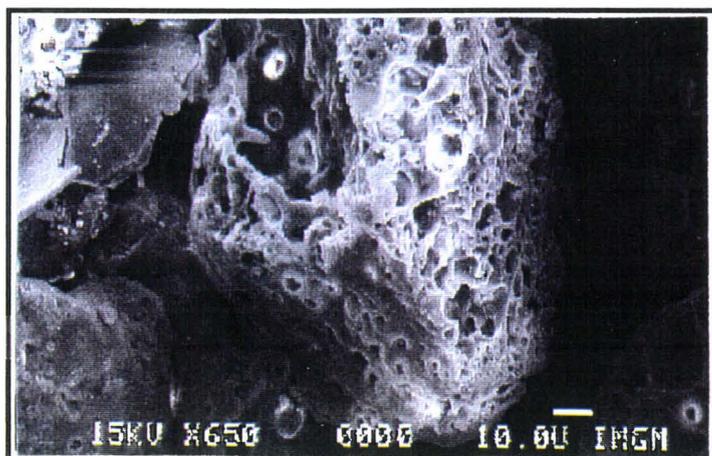


Planche photographique VII-4: Particules alvéolaires après essai Chapelle et attaque acide.

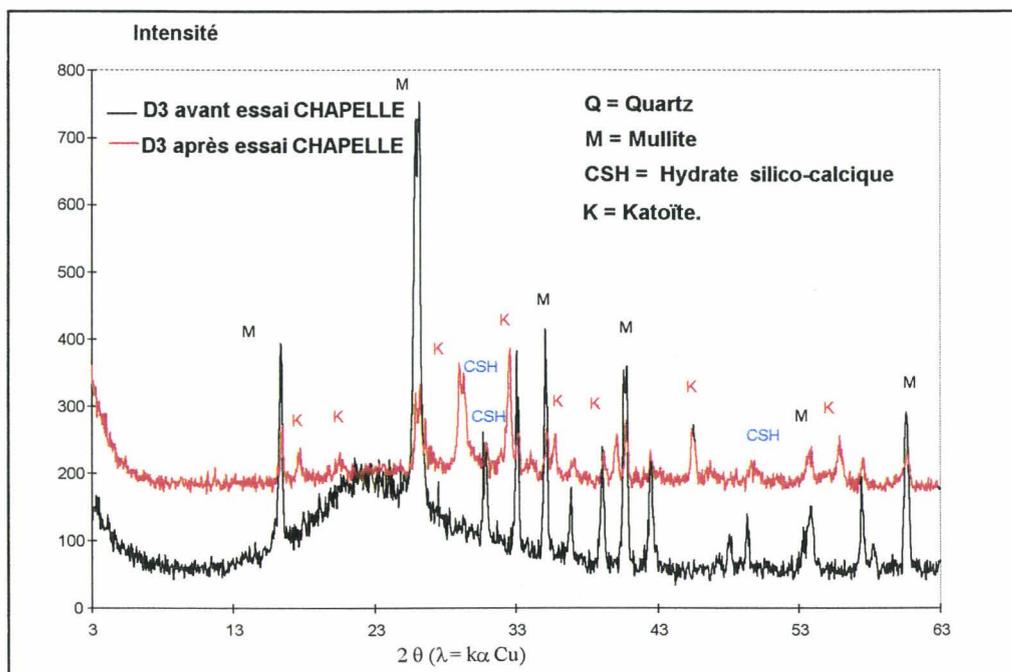


Figure VII-13: Diffractogramme de la classe D3 avant et après essai Chapelle.

Les résidus de l'essai Chapelle montrent bien la formation de CSH et d'aluminates de calcium ( $C_3AH_6$ ), la différence de stoechiométrie entre les deux hydrates élève d'une manière notable la quantité de calcium fixé par les grains de cendre. Bien entendu tout cela se complique avec la dimension.

Les cendres volantes sont un matériau complexe et la quasi totalité des caractéristiques sont géo, gito, minéralo dépendantes. Il sera difficile de relier la réactivité à une seule caractéristique. Si l'on prend l'exemple de la cendre volante d'Albi où l'on a observé une élévation importante de chaux combinée par gramme de cendre:

Cendre	% de chaux	Surface
CV2	22	3200
CV2 sf	51	5100

(Extrait du tableau I-15 page 18)

On ne peut pas relier simplement cette augmentation de la réactivité à une seule cause. Il faut faire appel encore une fois à une combinaison de facteurs:

- la diminution de la dimension et l'augmentation de la surface,
- la nature des phases désordonnées: phase cristobalitique et silico aluminat de calcium et la variation de leur proportion,
- la stoechiométrie des hydrates CSH et  $C_3AH_6$ .

Les cendres volantes sont un matériau où la réactivité restera imprédictible si elle n'est pas entourée de caractérisations multiples et variées.

## CONCLUSION GENERALE

Les cendres volantes silico-alumineuses, issues de la combustion de charbons pulvérisés des centrales thermiques d'EDF et de Charbonnages de France, étaient supposées bien connues et utilisées depuis plusieurs décennies dans le domaine des matériaux hydrauliques et pouzzolaniques.

De nombreux auteurs, les ont dotées de propriétés physiques, chimiques, minéralogiques et morphologiques constantes expliquées par un processus unique de transformation des particules au sein de la chaudière à travers un traitement thermique et des processus hydrodynamiques d'homogénéisation. Les cendres volantes ont été ainsi présentées comme un ensemble de particules de forme sphérique, de composition chimique simple réduite à trois éléments (la silice, l'alumine et l'oxyde ferrique) ; trois phases cristallisées (la mullite, le quartz et la magnétite) et d'une phase amorphe unique représentée par un dôme amorphe compris entre  $12^\circ$  et  $35^\circ$   $2\theta$  à qui a été attribuée la réactivité.

L'existence de propriétés physiques (dimension, densité, susceptibilité magnétique) très contrastées dans la cendre volante d'Albi (cendre qui sert de référence au laboratoire depuis une dizaine d'années) a permis d'appliquer des procédés de fractionnement et d'obtenir vingt classes à partir d'une même cendre. Les caractérisations de la population globale, des populations fractionnées et, une reconstruction systématique par combinaison linéaire des propriétés physiques, chimiques, minéralogiques, morphologiques et tomo-morphologiques, ont montré que des valeurs moyennes quasi invariantes cachaient une très large variété de morphologies externes et internes (dénombrées en sept familles de grains), une très grande variété de compositions chimiques (déterminées grain par grain). Ces particules appartiennent à un spectre minéralogique extrêmement large qui nous a conduit à utiliser plusieurs diagrammes ternaires multiples juxtaposés pour les représenter: Si-Al-Ca ; Si-Al-K ; Si-Al-Mg ; Si-Al-Fe. La cendre volante peut-être considérée comme un mélange de plusieurs populations d'individus particuliers possédant des spécificités particulières, et des origines diversifiées qui rendent obsolètes les mécanismes connus de formation des cendres volantes.

Pour expliquer cette variété, nous avons tenté de relier cette diversité de la cendre, au charbon d'origine. C'est, à notre connaissance, la première fois qu'un travail de recherche est effectué sur la filiation charbon-cendre. L'étude du charbon d'Albi a mis en évidence la majorité des familles de particules observées dans les cendres volantes. Nous avons observé des sphères pleines silico-alumineuse, des sphères creuses silico-alumino-potassiques avec ou sans nodule siliceux en inclusion, ainsi que des particules magnétiques (avec de fines structures dendritiques), de forme sphérique, pleines ou partiellement creuses, le tout baignant parfois dans un verre silico-alumino-ferrique. Pour la première fois une relation directe entre le charbon d'origine et la cendre volante a été montrée.

**La présence de ces particules dans le charbon, nous amène à penser que le processus supposé se dérouler dans le foyer de la centrale, peut-être étendu à d'autres mécanismes naturels tels que le volcanisme. Pour partie, ces particules proviennent donc d'un héritage.**

Les études du cortège minéral du charbon d'origine et de la cendre volante ont été étayées par une simulation du traitement thermique de minéraux modèles généralement présents dans les cortèges minéraux du charbon. Toutes ces phases majoritairement silico-alumineuses qui représentent une partie non négligeable du cortège minéral du charbon, se traduisent par l'apparition d'un dôme amorphe situé entre  $12^\circ$  et  $35^\circ$   $2\theta$  qui rend le mélange opaque à toute caractérisation. En réalité, la notion de « taux de verre » couramment utilisée, recouvre un mélange de plusieurs phases désordonnées issues de très nombreuses phases texturales.

Les relations qui existent entre le charbon d'origine et la cendre volante d'Albi, ont été généralisées à tous les cortèges minéraux potentiels par un modèle de formation incluant trois phases et de nombreuses étapes. A partir d'une origine très large et diversifiée, l'utilisation de processus par ailleurs connus, a permis de montrer une grande convergence qui conduit à une association cardinale quartz-kaolinite-muscovite et à un ensemble de phases relictuelles en quantités variables.

Nous avons identifié dans une **première phase quatre étapes** conduisant de la grande diversité des minéraux originels à une grande convergence vers la simplicité.

- La **première étape** a pris en compte un contexte minéral primaire très large pour permettre d'élargir nos résultats à la majorité des gisements de charbon et tenir compte du contexte géologique.

- La seconde étape, se caractérise par une altération superficielle qui va conduire à une individualisation des grains du squelette sous forme pluri ou mono-minéralogiques.

- La troisième étape permet de constituer une lithomarge par altéroplassation où les phases primordiales sont des argiles.

- La quatrième étape est consacrée à la réalisation du gisement et à la carbonification. Les minéraux détritiques ou néoformés transportés par les fleuves et rivières qui alimentent les bassins houillers, se transforment en même temps dans un milieu devenant de plus en plus réducteur.

L'ensemble des étapes et des processus conduit inéluctablement à un minéral cardinal, la kaolinite et, une association cardinale kaolinite-pyrite-quartz.

Dans une **seconde phase**, l'exploitation et la valorisation du charbon, conduisent à l'élimination de la plus grande partie des assemblages de grandes dimensions du cortège minéral. Le broyage et la pulvérisation des particules au coeur de la chaudière aboutit à une réduction de la taille des minéraux.

Dans une **troisième phase**, la néoformation et les transformations se produisent durant la combustion. Si les grains sont monominéraux, l'association cardinale pyrite-quartz-kaolinite, à 1200°C, conduit tout naturellement à l'association cardinale quartz-magnétite-mullite.

Les structures cristallisées du type mullite sont pour l'essentiel liées à la kaolinite. Le quartz est totalement hérité, alors que la magnétite ne l'est que partiellement. Les minéraux secondaires calcite, dolomie, peuvent conduire à la chaux et à la magnésie. La gibbsite conduit au corindon. La décomposition des pyrites et la possibilité d'un transfert de masse par l'intermédiaire de la phase gazeuse  $SO_x$  peut conduire à la néoformation du sulfate de calcium.

Les phases amorphes peuvent être multiples et liées à l'héritage minéralogique. Nos travaux ont mis en évidence l'existence de plusieurs types de phases désorganisées.

- Le premier type concerne les phases issues de la cristallisation de la mullite. Il s'agit de la structure désorganisée cristobalitique qui a du mal à cristalliser en raison du temps de séjour faible dans les zones de haute température.

- Le second type de phase désorganisée peut être lié à l'apparition de phases liquides liées à des eutectiques ou des péritectiques ternaires. Compte tenu de la température qui règne dans la centrale, les possibilités de liquation ternaire existent dans tous les systèmes ternaires.

- Le troisième type de phase désordonnée est lié à des minéraux peu évolués qui voient leurs structures s'effondrer sous l'effet de la température. C'est le cas de la muscovite plus sensible à la température que le quartz.

- Le quatrième type de phase désorganisée est lié à des minéraux très évolués qui sont pratiquement des phases silico alumineuses peu riches en cations.

- Enfin, on peut inclure la possibilité des phases désordonnées liées à des transferts de masse rendus possibles par des assemblages pluriminéraux. Dans le cas d'assemblages bi ou pluriminéraux, on peut envisager diverses combinaisons potentielles qui doivent tenir compte des types de minéraux. C'est le cas:

- des argiles en présence de calcite qui peuvent donner des phases géhlénitiques que l'on retrouve dans les laitiers métallurgiques,

- du mélange muscovite-quartz qui peut donner des phases sanidiniques.

Au total, l'association cardinale pyrite-quartz-kaolinite, conduit à une cendre volante composée toujours d'un mélange de phases ordonnées: quartz, mullite, magnétite et de phases désordonnées opaques à l'analyse et toujours confondues avec une phase vitreuse unique.

**Contrairement à ce qui a été décrit jusqu'à présent, la cendre volante silico-alumineuse est bien en réalité un matériau complexe, irrémisiblement liée à l'histoire géologique, gîtologique et minéralogique du charbon. On peut rattacher cette complexité des cendres volantes à une logique évolution qui a débuté bien avant le Carbonifère et une succession de transformations et d'héritages.**

La composition, le comportement, la réactivité ne peuvent se comprendre en l'absence du charbon et de son cortège minéral et à tout le moins une reconstruction du cortège.

Une méthode de reconstruction du cortège minéral à partir de la composition de la cendre volante a été proposée. Les résultats observés sur le charbon d'origine ont montré une très bonne concordance. La reconstruction globale, à partir des fractions du cortège minéral, du mécanisme de formation de la cendre volante et, du cortège minéralogique de la cendre volante, a permis de vérifier la présence de plusieurs phases désorganisées qui ont été corrélées d'abord à des morphologies spécifiques, ensuite à des réactivités spécifiques.

**La prédiction de la réactivité d'une cendre volante silico-alumineuse nécessite donc absolument, au mieux une bonne connaissance des produits entrant dans la centrale ou une reconstitution du cortège minéral par le calcul. A partir du cortège minéral du**

**charbon ou de la reconstruction de la cendre volante, il est possible de prédire les contributions physiques, rhéologiques et chimiques d'une cendre volante silico-alumineuse.**

Bien évidemment, dans la mesure aujourd'hui où de nombreuses centrales thermiques sont alimentées par des importations variées provenant de plusieurs continents et avec des mélanges de compositions variables, la méconnaissance et la variété des cortèges minéraux risquent fort de rendre plus difficile voire impossible la maîtrise des possibilités de valorisation des cendres volantes.

## **ANNEXE I**

## Fractionnement dimensionnel

Symbole	Formule	A	B	C	D	CV brutes
mode	lecture courbe fréquence	116.3	60.5	34.6	16.4	28.7
d <sub>10</sub>	lecture courbe cumulée	80.3	40.4	14.8	1.9	3
d <sub>20</sub>	lecture courbe cumulée	92.7	47.1	22.4	4	6.6
d <sub>50</sub>	lecture courbe cumulée	120.2	61.8	31.2	10.5	21.6
d <sub>80</sub>	lecture courbe cumulée	161.2	81	39	18.9	56.9
d <sub>90</sub>	lecture courbe cumulée	192.1	93	43	23.3	85.8
d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub>	lecture courbe cumulée	111.8	52.6	28.2	21.4	82.8

Tableau AII- 1: Principales caractéristiques dimensionnelles de la cendre d'Albi.

## Contribution des classes dimensionnelles à la densité

Références	A	B	C	D	CV Brute
Densité ( Départ )	1.92	2.02	2.14	2.38	2.24

Tableau AII-2: Densités des classes granulaires.

Références	A	B	C	D	CV reconstruite
Densité (Reconstruction )	0.17	0.3	0.4	1.37	2.24

Tableau AII-3: Contribution des densités à la reconstruction de la CV.

## Caractérisation et reconstruction surfacique

### Surface Blaine

Références	A	B	C	D	CV
Surfaces Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	2050 (0.671)	1750 (0.592)	2200 (0.580)	4250 (0.513)	3420 (0.502)

Tableau AII-4: Surfaces Blaine des 4 classes granulaires.

Références	A	B	C	D	CV
Surfaces Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	185	263	407	2444	3299

Tableau AII-5: Contribution surfaces Blaine à la reconstruction de la CV.

### Surface spécifique BET

Références	A	B	C	D	CV Brute
Surface spécifique BET Départ (m <sup>2</sup> /g)	2.03	0.65	0.56	1.50	1.31

Tableau AII- 6: Surfaces BET des classes granulaires.

Références	A	B	C	D	CV reconstruite
Surface spécifique BET ( Reconstruction ) (m <sup>2</sup> /g)	0.18	0.1	0.1	0.87	1.25

Tableau AII-7: Contribution des surfaces BET à la reconstruction de la CV.

### Aire massique

Références	A	B	C	D	CV Brute
Aire massique (cm <sup>2</sup> /g) (Départ)	403	640	1170	5580	4165

Tableau AII-8: Aire massique des 4 classes granulaires.

Références	A	B	C	D	CV reconstruite
Aire massique (cm <sup>2</sup> /g) ( Reconstruction )	36.3	96.0	216.5	3209	3557

Tableau AII-9: Contribution des aires massiques à la reconstruction de la CV.

### Rapports S.BET-Aire massique

Références	A	B	C	D	CV
Rapport S.BET / A.Massique (Départ)	9.9	3.7	2.5	3.5	3.2

Tableau AII-10: Rapports S.BET/Aires massiques des fractions granulaires.

Références	A	B	C	D	CV
Rapports S.BET / A.Massique (Reconstruction)	0.9	0.6	0.5	2.0	4.0

Tableau AII-11: Contribution des rapports S.BET/ A.Massique à la reconstruction de la cendre.

## Caractérisation et reconstruction chimique

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Perte au Feu	Rapport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CV Brute	44.8	37.4	4.2	3.6	1.1	0.9	5.2	1.20
Classe A	52.0	38.6	3.5	1.6	1.7	0.8	12.5	1.36
Classe B	50.8	38.8	4.4	1.8	1.4	0.8	5	1.31
Classe C	49.4	39.0	4.3	2.6	1.3	0.9	4.3	1.27
Classe D	47.3	37.8	4.9	4.7	1.5	0.9	4.3	1.25

Tableau AII-12: Composition chimique de la CV Brute et des classes granulaires.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Perte au Feu	Rapport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CV Brute (Reconstruction)	48.6	38.2	4.6	3.6	1.46	0.9	5.1	1.27
Classe A	4.7	3.5	0.3	0.15	0.15	0.07	1.1	1.35
Classe B	7.6	5.8	0.7	0.3	0.20	0.12	0.75	1.31
Classe C	9.1	7.2	0.8	0.5	0.25	0.17	0.8	1.27
Classe D	27.2	21.8	2.8	2.7	0.85	0.52	2.5	1.25

Tableau AII-13: Contribution de la composition chimique à la reconstruction de la CV.

## Analyse et reconstruction minéralogique

### Les structures désorganisées des classes dimensionnelles

Rappelons d'abord que la mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ ) est un silicate stable à haute température et que toutes les argiles ayant dépassé un certain degré de cuisson, contiennent de la mullite qui reste stable à la température ambiante après refroidissement. [48] - Halm L.

D'après la formule théorique, elle titre 71.9% d'alumine et 28.1% de silice, soit un rapport de: alumine / silice = 2.55.

La proportion de silice dans la mullite est de:

$$31 \times 0.281 = 8.7 \%,$$

alors que celle de l'alumine est de:

$$31 \times 0.719 = 22.3 \%.$$

Reste donc sous forme de verre et de quartz :

$$44.8 - 8.7 = 36.1\% \text{ de silice,}$$

et  $37.4 - 22.3 = 15.1\%$  d'alumine.

Le taux des structures désorganisées est de: (36.1+15.1), soit 51.2 % (au quartz près).

En nous reportant au tableau 15 concernant la composition chimique des classes granulaires, nous avons considéré que la quantité de mullite est identique à celle de la CV brute (% d'alumine constant pour les 4 fractions ainsi que la cendre brute), ce qui conduit au tableau de résultats AII-14.

	% SiO <sub>2</sub> ( Amorphe + Quartz)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( Amorphe)	% des structures désorganisées
CV Brute	36.1	15.1	51.2
Classe A	43.3	16.3	59.6
Classe B	42.1	16.5	58.6
Classe C	40.7	16.7	57.4
Classe D	38.6	15.5	54.1

Tableau AII-14: Calcul normatif du taux de verre des classes granulaires.

	% SiO <sub>2</sub> ( Amorphe + Quartz)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( Amorphe)	% des structures désorganisées
CV Reconstituée	39.9	16.0	55.9
Classe A	3.9	1.5	5.4
Classe B	6.3	2.5	8.8
Classe C	7.5	3.1	10.6
Classe D	22.2	8.9	31.1

Tableau AII-15: Contribution des taux de verre à la reconstruction de la CV.

## **ANNEXE II**

## Caractérisation et reconstruction dimensionnelle des classes densimétriques:

Référence	d <sub>10</sub> (μm)	d <sub>20</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>80</sub> (μm)	d <sub>90</sub> (μm)	Etalement (μm) (d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )
A5	85.4	94.8	120.4	157.7	181	95.6
A4	77.5	87.7	111.4	144.2	164.9	87.4
A3	70	87.1	117.8	161.5	192.9	122.9

B5	37.3	42.2	51.9	60.6	63.8	26.5
B4	39	45.7	57.2	68.1	73.3	34.3
B3	31	40.2	54.2	68.0	74.8	43.8

Référence	d <sub>10</sub> (μm)	d <sub>20</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>80</sub> (μm)	d <sub>90</sub> (μm)	Etalement (μm) (d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )
C5	14	21.5	30.5	37.5	40.8	26.8
C4	21.7	26.3	33	38.9	41.4	19.7
C3	16.1	22.1	30.5	36.6	39.3	23.2
C2	14.2	20.6	28.8	34.9	37.2	23

D4	0.7	2.1	7.5	18.0	22.4	21.7
D3	0.7	2.4	8.8	16.9	20.7	20.0

Part.Magn	7.2	14.9	42.1	81.1	107.8	100.6
-----------	-----	------	------	------	-------	-------

CV Brutes	3.0	6.6	21.6	56.9	85.8	82.8
-----------	-----	-----	------	------	------	------

Tableau AIII-1 : Caractéristiques dimensionnelles des classes densimétriques.

**Caractérisation et reconstruction des propriétés densimétrique et surfacique :**

Référence	densité	Aire massique (cm <sup>2</sup> /g)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	S.BET / A.Massique
A5	1.07	476	0.45	9.45
B5	1.06	1560	0.30	1.92
C5	1.1	6949	0.22	0.32
A4	1.76	914	1.19	13.02
B4	1.65	996	0.39	3.92
C4	1.6	3183	0.54	1.70
D4	1.96	16480	1.78	1.08
A3	2.2	1316	3.11	23.63
B3	2.2	1378	0.95	6.89
C3	2.35	3409	0.63	1.85
D3	2.49	12288	1.22	0.99
Particules Magnétiques	4.85	1240	0.25	2.02
CV Brutes	2.24	4165	1.31	3.2

Tableau AIII-2 : Caractéristiques densimétriques et surfaciques.

**Caractérisations et reconstruction de la composition chimique:**

Référence	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Perte au Feu	Rapports SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A3	44	30,2	3,4	1,8	1,2	17,2	1.46
B3	46,9	37,4	4,5	2,5	1,2	5,0	1.25
C3	47,1	39	4,8	2,5	1,2	2,6	1.21
D3	46	37,8	4,8	4,1	1,4	2,5	1.22
A4	49,3	38,1	2,1	0,8	1,7	6	1.29
B4	47,1	37,3	4,7	2,5	1,3	4,5	1.26
C4	49,7	42,1	1,6	0,9	1,3	2,2	1.18
D4	47,2	39,1	1,9	3,2	1,4	3,2	1.21
A5	52,3	38,2	2,5	0,7	2,4	1,4	1.36
B5	50,8	42	1,9	0,7	1,7	0,5	1.21
C5	47,7	42,3	1,7	1,3	1,4	3,5	1.13
CV BRU	44,8	37,4	4,2	3,6	1,1	5,2	1.20

Tableau AIII-3 : composition chimique brute des classes étudiées.

## **ANNEXE III**

## Reconstruction du cortège minéral des classes granulaires

### Après affectation de la vermiculite

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
Classe A	50.8	36.6	3.5	1.6	1.7	0
Classe B	49.6	36.8	4.4	1.8	1.4	0
Classe C	48.0	36.7	4.3	2.6	1.3	0
Classe D	4.9	35.6	4.9	4.7	1.5	0

Tableau AIII-a: Composition chimique résiduelle des 4 classes granulaires.

### Après affectation de l'anorthite

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
Classe A	50.8	36.6	3.5	0	1.7	0
Classe B	49.6	36.8	4.4	0	1.4	0
Classe C	47.2	35.2	4.3	0	1.3	0
Classe D	42.8	30.3	4.9	0	1.5	0

Tableau AIII-b: Composition chimique résiduelle des 4 classes granulaires.

### Après affectation de la gehlénite

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
Classe A	50.8	36.6	3.5	0	1.7	0
Classe B	49.6	36.8	4.4	0	1.4	0
Classe C	48.0	36.7	4.3	0	1.3	0
Classe D	39.7	25.4	4.9	0	1.5	0

Tableau AIII-c: Composition chimique résiduelle des 4 classes granulaires.

### Après affectation de la muscovite

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO
Classe A	49.7	34.8	3.5	0	0	0
Classe B	48.7	35.3	4.4	0	0	0
Classe C	47.2	35.3	4.3	0	0	0
Classe D	38.7	23.8	4.9	0	0	0

Tableau AIII-d: Composition chimique résiduelle des 4 classes granulaires.

### Après affectation de la kaolinite

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub> résiduelle
Classe A	0	0	0	0	0	0	8.8
Classe B	0	0	0	0	0	0	7.2
Classe C	0	0	0	0	0	0	5.7
Classe D	0	0	0	0	0	0	10.7

Tableau AIII-e: Composition chimique résiduelle des 4 classes granulaires.

# Norme CIPW et exemple de calcul normatif

## Calcul de la norme C.I.P.W.

### Basalte alcalin à olivine. (synthèse). Green et Ringwood 1969.

Une fois les proportions moléculaires établies à partir des résultats de l'analyse, le calcul s'opère en partant du haut (apatite formée à partir de  $P_2O_5$ ) ; il fait apparaître un déficit de  $SiO_2$  (191) qui doit être résorbé.

Il est possible de récupérer  $\frac{213 + 109}{2} = 161,0 SiO_2$  en transformant l'hypersthène en olivine ; les 30  $SiO_2$  restant à trouver seront récupérés en formant  $30/4 = 7,5$  molécules de néphéline.

Si ceci ne suffisait pas, on formerait de la leucite aux dépens de l'orthose. Si, au contraire, il restait des  $SiO_2$  on formerait du quartz. Si, pour une roche très riche en alcalins, tout l'aluminium était utilisé et qu'il reste un stock non utilisé de  $Na_2O$  on formerait de l'aégyrine.

Pour les clinopyroxènes (diopside-hedenbergite) il faut prendre soin d'équilibrer  $Ca_2Si_2O_6$  et  $(Fe,Mg)_2Si_2O_6$ , en maintenant, d'autre part, le rapport  $MgO/FeO$  à sa valeur 259/132 ce qui, pour 69 molécules, correspond à 46/23 si les nombres sont ramenés à l'unité.

Constituents		SILICE POUR SATURATION	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		MnO (H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O)	Total	
A % en poids d'oxydes				45,39	14,69	1,87	12,42	10,37	9,14	2,62	0,78	2,52	0,02		0,18	100,00
B Poids moléculaires				60	102	160	72	40	56	62	94	80	142		71	
A/B Proportions moléculaires × 1 000			757	144	12	173	259	163	42	8	32	0		3		
Apatite	$P_2O_5 - 3,3 CaO - \frac{1}{3} F_2$															
			FeO' = FeO + MnO = 176					163								
Ilménite	TiO <sub>2</sub> - FeO				144						0			Corr.	0	
															32	
Orthose	$K_2O - Al_2O_3 - 6 SiO_2$	48	48	138					0						8	
Leucite	$K_2O - Al_2O_3 - 4 SiO_2$														436	
Kalséite	$K_2O - Al_2O_3 - 2 SiO_2$														316	
Albite	$Na_2O - Al_2O_3 - 6 SiO_2$	207	207	101,5					7,5					34,5	524	
Néphéline	$Na_2O - Al_2O_3 - 2 SiO_2$	15	15	94					0					7,5	284	
Anorthite	$CaO - Al_2O_3 - 2 SiO_2$	188	188	0				89							94	
Corindon	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														102	
Aégyrine	$Na_2O - Fe_2O_3 - 4 SiO_2$														462	
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - FeO			0	132										12	
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														160	
Diopside (-hedenbergite)	CaO - SiO <sub>2</sub>	69	69				0								69	
	MgO - SiO <sub>2</sub>	46	46			213									46	
	FeO - SiO <sub>2</sub>	23	23		109										23	
Wollastonite	CaO - SiO <sub>2</sub>														116	
Larinite	2 CaO - SiO <sub>2</sub>														172	
Hypersthène	MgO - SiO <sub>2</sub> (enstatite)	213			0										213	
	FeO - SiO <sub>2</sub>	109			0										109	
Olivine	2 MgO - SiO <sub>2</sub> (forstérite)		108,5		0										108,5	
	2 FeO - SiO <sub>2</sub> (fayalite)		54,5		0										54,5	
Silice totale disponible		757	757											Quartz	0	
Silice nécessaire pour saturation avant corr.		948													100,00	
Différence (+ ou -)		-191														

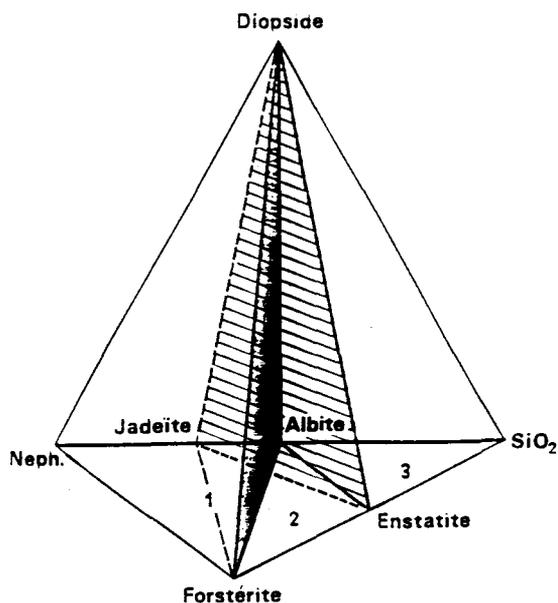
## Composition des basaltes

Leurs composants fondamentaux peuvent se situer dans une représentation tétraédrique proposée initialement par YODER et TILLEY (fig. 8.73). Trois pôles correspondent à la forstérite ( $Mg_2SiO_4$ ), au diopside ( $CaMgSi_2O_6$ ), au

quartz ou à un des polymorphes de la silice ( $SiO_2$ ). Au quatrième pôle prennent place des composés à la fois calciques ou sodiques et alumineux, à savoir la néphéline ( $NaAlSi_3O_8$ ), supposée entièrement sodique (p. 108), le pôle alumineux des mélilitites ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) avec la molécule calcique de Tschermak ( $CaAl_2SiO_6$ ), un des pôles des pyroxènes naturels. Entre le pôle sodique ou calcique et alumineux (Ne., CaTsch., Mel.) et  $SiO_2$  viennent les plagioclases ( $NaAlSi_3O_8$  à  $CaAl_2Si_2O_6$ ). L'enstatite ( $Mg_2Si_2O_6$ ) se place entre la forstérite ( $Mg_2SiO_4$ ) et  $SiO_2$ .

A l'intérieur du tétraèdre, les plans diopside-plagioclase-olivine et olivine-plagioclase-orthopyroxènes délimitent trois volumes.

Bien que les compositions chimiques globales des basaltes des différentes séries apparaissent, au premier abord très proches, leurs compositions minérales s'écartent notablement les unes des autres.



a) Le tétraèdre des basaltes (d'après Yoder et Tilley, 1962). Le pôle alumineux est ici la néphéline. A haute pression l'instabilité de la néphéline et de l'albite fait apparaître des volumes nouveaux (limites en tiretés).

## Basaltes

	1. Basalte alcalin à olivine. Ile de Gough Atlantique. La Maître 1962 (moyenne)	2. Basalte alcalin à olivine (synthétique). Green et Ringwood 1969	3. Basalte tholéïtique à olivine. Thingmuli (Islande. Carmichael 1964	4. Basalte tholéïtique à olivine (synthétique) Green et Ringwood 1969	5. Basalte tholéïtique Hawaï. Mac Donald et Katsura 1964	6. Basalte riche en alumine. Californie Yoder et Tilley 1962
$SiO_2$	47,7	45,39	47,07	46,95	50,02	48,27
$TiO_2$	3,2	2,52	1,66	2,02	2,23	0,89
$Al_2O_3$	15,2	14,69	14,86	13,10	15,05	18,28
$Fe_2O_3$	2,3	1,87	4,08	1,02	3,77	1,04
FeO	8,7	12,42	7,20	10,07	7,37	8,31
MnO	—	0,18	0,17	0,15	0,17	0,17
MgO	9,7	10,37	8,52	14,55	7,01	8,96
CaO	8,9	9,14	11,47	10,16	10,17	11,32
$Na_2O$	2,7	2,62	2,24	1,73	2,05	2,80
$K_2O$	1,6	0,78	0,20	0,08	0,33	0,14
$P_2O_5$	—	0,02	0,18	0,21	0,27	0,22
$H_2O$	—	—	2,25	—	1,65	0,07
Quartz (Qz)	—	—	—	—	5,98	—
Orthose (Or)	9,46	4,61	1,18	0,47	1,95	0,83
Albite (Ab)	22,14	17,82	19,38	14,64	17,35	23,69
Anorthite (An)	24,63	26,02	29,68	27,74	30,89	36,90
Néphéline (Ne)	0,33	2,35	—	—	—	—
Diopside (Di)	15,68	15,68	20,91	17,15	14,34	14,52
Hypersthène (Hy)	—	—	13,11	12,67	17,60	0,13
Olivine (Ol)	18,80	26,97	3,96	21,57	—	20,63
Magnétite (Ma)	3,33	2,71	5,92	1,48	5,47	1,51
Ilménite (Ilm)	6,08	4,79	3,15	3,84	4,24	1,69
Apatite (Ap)	—	0,05	0,42	0,49	0,63	0,51

Les différences trouvées entre cette norme et la norme 2 du tableau tiennent à ce que les calculs ont été faits ici « à la main » en ramenant les proportions moléculaires à l'unité alors que, pour le tableau, ils ont été réalisés à l'aide d'un calculateur.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] - **Bogue R.H.** - « La chimie du ciment portland » - Ed Eyrolles-1952.
- [2] - **Wesche K. et Berg Vom W.** - « Properties of fly ash used in Germany, Proceedings of the MRS fall meeting », Symposium N, Boston, MRS, Ed., 1981, 225 - 232.
- [3] - **Braun H. et Gebauer J.** - « Möglichkeiten und Grenzeb der Verwendung von Flugaschen in Zement », Zement-Kalk - Gips, 1983, 36, 5, 254 - 258.
- [4] - **Lewandowski R.** - « Versuchsreihe mit Flugasche - Eibfluss von Flugasche - stauben unterschiedlicher Qualitaet auf die Betoneigenschaften », Baugewerbe, 1983, 61,21,44 - 49 et 22, 23-25.
- [5] - **Pasko T.J. et Larson T.D.** - « Some statistical analysis of the strength and durability of fly ash concrete », Proceedings ASTM, 1962, 1054 - 1067.
- [6] - **Miller E.W.** - « Blended cements - Applications and implications » - Cement Concrete Composites, n°15, p237-245, 1993.
- [7] - **Thamm H.** - « Hard coal fly ash in concrete; selected prestigious buildings throughout Europe » - Coal fly ash: a secondary raw material - European seminar: 18 avril 1997, Marseille.
- [8] - **Ravina D.** - « Efficient utilization of coarse and lime fly ashe in precast concrete by incorporating thermal curing », J.Amer.Concr.Inst., 1981, 78, 3, 194 - 200.
- [9] - **Lafuma H.** - « Liants hydrauliques. Propriétés, choix et conditions d'emploi », Dunod, Ed., Paris, 1965, 3ème édition.
- [10] - **Metha P.K.** - « Pozzolanic and cimentitious by-products as mineral admixtures for concrete. A critical review », First international conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, Montebello, 1983, ACI, Ed., SP-79,1, 1-46.
- [11] - **Deloye F.X.** - « Hydraulicité et pouzzolanicité », Bull. Liaison Lab. Ponts et Ch., 1993, 194, 94-95.
- [12] - **Norme EN 450** - « Cendres volantes pour béton. Définitions, exigences et contrôle de qualité », Afnor 1995.
- [13] - **Jarrige A.** - « Les cendres volantes. Propriétés et applications » - Ed Eyrolles - 1971.
- [14] - **Carles-Gibergues A.** - « Contributions minéralogiques à l'étude des propriétés pouzzolaniques dans les cendres volantes des principales centrales thermiques françaises » - Thèse de Doctorat 3ème cycle - UPS Toulouse - 1961.

- [15] - **Minoux M.A.** - « Cendres volantes et microcendres: procédés d'obtention, conséquences physiques et chimiques sur le système microcendres-ciments-eau » - Thèse de doctorat - INSA de Toulouse, Décembre 1994.
- [16] - **Vienot S., Genta A.** - « Etude du mécanisme d'hydratation d'un mélange cendre volante-ciment » - Rapport de projet industriel - Ecole des Mines d'Alès - Juin 1993.
- [17] - **Lapaquellerie Y.** - « Utilisation de la diffractométrie X pour la détermination des constituants amorphes dans les sédiments marins (silice biogène, cendres volcaniques) » - Clay Minéraux -22 - p 457 - 463 - Mai 1987.
- [18] - **Chanvillard G et d'Aloïa L.** - « Prévision de la résistance en compression au jeune âge du béton, Application de la méthode du temps équivalent » - Bull. Liaison Lab. Ponts et Ch., 1994, 193, 39-51.
- [19] - **Laplante P.** - « Propriétés mécaniques des bétons durcissants: analyse comparée des bétons classiques et à très hautes performances » - Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 1993.
- [20] - **Duval R.** - « La durabilité des armatures et du béton d'enrobage », in « La durabilité des bétons », Presses de l'ENPC, Ed. Paris, 1992, 173-225.
- [21] - **Thomas M.D.A.** - « Marine performance of PFA concrete » - Mag. Concr. Res. 1992, 44, 160, 217-228.
- [22] - **Dhir R.K. et Byars E.A.** - «PFA concrete: chloride diffusion rates », Mag. Concr. Res., 1993, 45, 162, 1-9.
- [23] - **Pigeon M., Gagne R. et Foy C.** - «Critical air-void spacing factors for low water-cement ratio concretes with and without condensed silica fume», Cem. Concr. Res., 1987, 17, 6, 896-906.
- [24] - **Hammer T.A. et Sellevold E.J.** - « Frost resistance of high-strength concrete », Second international symposium on utilization of strength concrete, Berkeley, CA, may 1990, ACI, Ed., Detroit, Sp-121, 457-487.
- [25] - **Norme provisoire ENV206** - « Béton.Performances, production, mise en oeuvre et critères de conformité ».
- [26] - **Norme NF P 18-541** - « Granulats, Granulats pour bétons hydrauliques. Spécifications », Aout 1994.
- [27] - **Norme NF P 18-305** - «Béton prêt à l'emploi », Décembre 1994.
- [28] - **Baron J. et al** - « Viser une résistance à la compression », Les bétons, Eyrolles, deuxième tirage 1997.

[29] - **Nonat A.** - « Interactions between chemical evolution (hydratation) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate » - *Materials and structures*, 1994, 27, 168, 187-195.

[30] - **Husson S.** - « Etude physico-chimique et mécanique des interactions ciment-chargeurs. Application aux mortiers » - Thèse de docteur de l'INP de Grenoble et de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, Spécialité Génie des Procédés, 1991.

[31] - **Sybertz F.** - « Beurteilung der Wirksamkeit von steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff » - *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* 434, p1-89, 1993.

[32] - **Berthe M.** - « 25 ans d'utilisation des cendres volantes en France » - communication présentée à Madrid, Avril 1986.

[33] - **Chapuy J., Beaugrand P. et Hanquez E.** - « Les cendres volantes des centrales thermiques françaises », 1967.

[34] - **Dinelli G., Belz G., Majorana C.E., Schrefle B.A.** - « Experimental investigation on the use of fly ash for lightweight precast structural elements » - *Materials and structures*, Vol.29, p 632-638, Décembre 1996.

[35] - **Venuat M.** - « Les cendres volantes » - *Revue Technique du bâtiment et des constructions industrielles*, n°86, sept-oct 1981.

[36] - **Robert B.** - « Entreprendre - Imaginer » - *Magazine du groupe GTM - Entreprise*, n°37, nov.1994.

[37] - **Naproux P.** - « Les microcendres (cendres volantes traitées) et leurs emplois dans les bétons hydrauliques ». Thèse INSA-UPS de Toulouse - 1994.

[38] - **Andrieux P., Colombel J-H.** - « Utilisation des cendres volantes en techniques routières; les graves - cendres volantes » - *Bull Labo. P. et Ch.*, 1976.

[39] - **Ferdy C.** - « Utilisation des cendres volantes de Gardanne en technique routière » - *Bull Labo. P. et Ch.*, réf.2795, 1983.

[40] - **Noël B.** - « L'enracinement dans les sols argileux, une nouvelle méthode pour le favoriser » - *Agriculture* n° 414, 1977.

[41] - **Bouchon J.L., Tellier Ph.** - « La valorisation des cendres volantes silico-alumineuses en agriculture » - Mémoire de fin d'études - Institut Supérieur d'Agriculture de Lille, 1976.

[42] - **Fraay A.L.A., Bijen J.M., Haan Y.M.** - « The reaction of fly ash in concrete. A critical examination » - *cement and concrete research* n°19, p235-246, 1989.

- [43] - **Dodds J.A.** - « Caractérisation de la taille des particules » - Stage de perfectionnement - technologie des solides divisés - ENSIC Nancy, 1995.
- [44] - **Alonso J.L, Wesche K.** - « Characterization of fly ash » - Fly ash in concrete, properties and performance. Report of technical committee 67-FAB. Use of fly ash in building-RILEM. Edited by K.Wesche - 1991.
- [45] - **Dron R.** - « Etude expérimentale et théorique du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  » - Bull.Liaison .P.Ch .- 77 - 1975 - p89-93.
- [46] - **Shas.V. Mattigod and Jarel O.Ervin** - « Scheme for density separation and identification of compound forms in size fractionated fly ash » -Fuel, 1983, Vol 62.
- [47] - **Meyer H.** - « The influence of nitrogen containing compounds in feldspar on the formation of blisters » - Ber Dtsch.Keram.Ges., 1965, 42, 248.
- [48] - **Goodier J.N.** - « Slow viscous flow and elastic deformation » - Phil.Mag.,1936, 22, 678.
- [48] - **Halm L.** - « Quelques aspects de la cristallisation mullitique » - Communication - Congrès Technique de l'Industrie Céramique - Paris, Maison de la Chimie, Juin 1948.
- [49] - **Khayat K.,Ollivier J.P.** - « Incidence de la mise en oeuvre sur la formulation des bétons » - Les Bétons - Bases et données pour leur formulation- Eyrolles 1996.
- [50] - **Baron J.** - « Porosité des mélanges de grande étendue granulaire » - Les Bétons - Bases et données pour leur formulation- Eyrolles 1996.
- [51] - **Gopalan M.K.** - « Nucleation and pozzolanic Factors in Strength development of Class F Fly Ash Concrete » - ACI Materials Journal-March-April 1993 -pages 117-121.
- [52] - **Ferrand D.**- « Thèse en cours sur les cendres sulfo-calciques ». Ecole des Mines d'Alès.
- [53] - **Clerc L. et al** - « Valorisation des cendres volantes. Classification et séparation pneumatique » . Congrès Génie des Procédés. Grenoble 1993. pages 195-200.
- [54] - **Clerc L. et al** « Pneumatic selection of fly ashes. Influence of the operating parameter ».- 3ème European Symposium Separation of particules. Nurenberg. 1995. pages 363-372.
- [55] - **Rieke, Shade** - «1930 ».
- [56] - **Murat M., Arnaud Y.**- «Dissolution d'une cendre silico-alumineuse dans HF dilué. Influence du broyage. »- Silicates Industriels -3 - 4 pages 43-48.

[57] - **Driouche M., Murat M.** - « Dissolution des phases du système silice alumine dans HF diluée établissement d'un diagramme binaire de conductivité. » - R. Acad. Sci. - Paris - t307 - S.II- pages 27-30.

[58] - **Millet J., Hommey R., Bivot F.** - « Dosage de la phase vitreuse dans les matériaux pouzzolaniques » - Bull.Liaison Labo.P.Ch. - 92- pages 101-104.

[59] - **Verhasselt A.** - « Pozzolanic properties of fly ash . Caracterisation de la pouzzolanité des cendres volantes.»- Comm. 7 ème conf.inter. de chimie des ciments - Paris 1980 - IV - pages 116-128.

[60] - **Encyclopaedia Universalis** - « Corpus 21-Silice » - pages 5 et 6.

[61] - **Foucault A. et Raoult J.F.**- « Dictionnaire de géologie » - 2ème édition Masson.

[62] - **Smith W.F.**- « Principles of materials sciences and engineering » - 2ème Edition Mc Graw Hill Inc. New York.

[63] - **Encyclopaedia Universalis** - « Corpus 9 » page 198

[64] - **Fisher G.L., Chang D.P.Y. et Brummer M.** - « Fly ashes collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mystery of the spheres » - Science, Vol. 192, 16 December 1975.

[65] - **Natusch D.F.S.** - « The presence of CO<sub>2</sub> within the spheres has also been observed » - Personal communication - 1975.

[66] - **Hemmings R.T. et Berry E.E.** - « On the glass in coal fly ashes: recent advances » - Ontario Research Foundation, Sheridan Park, Mississauga, Ontario, Canada, L5K 1B3.1960, 10,328.

[67] - **Ruckebusch J.M.** - « Microsphères creuses de verre pour mousses syntactiques » - Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux non métalliques. A2130-2.

[68] - **Pelissier C.** - « Cendres volantes du LFC » - Note d'études - EDF - 1990.

[69] - **Dechang S.** - « Pozzolanic activity of PFA-an accelerated test method »- Swedish Cement and Concrete Research Institute -1986.

[70] - **Raask E.** - « Cenospheres in pulverized - fuel ash» - Journal of the institute of fuel , September 1968.

[71] - **Raask E.** - « Quartz, sulfates and trace elements in pf ash » - Journal of the institute of energy (70). Juin 1980.

[72] - **Watt J.D. et Torne D.J.** - « Composition and pozzolanic properties of pulverized fuel ashes. I. Composition of fly ashes from some british power stations and properties of their component » - J.appl.Chem., 15, December, 1965

- [73] - **Heiken G. et Wohletz K.** - « Volcanic Ash » - University of California Press. Berkeley - Los Angeles - London - 1985.
- [74] - **Heiken G. et Lofgren G.** - « Terrestrial glass spheres » - Geological Society of America Bulletin, v.82, p1045-1050. Avril 1971.
- [75] - **Châteauneuf J.J. et Farjanel G.** - « Synthèse géologique des bassins permien Français ». mémoires du BRGM n° 128 - 1989 - pages 85-89 et pages 271-277.
- [76] - **Broutin J., Châteauneuf J.J., Delsahut B., Doubinger J., Vetter P.** - « Flore et microflore des terrains autuniens situés entre Réalmont, Najac et la Grésigne (Quercy et Albigeois) - C.R. Acad. Sci. Fr. - Paris, 297 pages 753-758.
- [77] - **Goloubinoff C.** - « Le permo-Houillier du nord du bassin de Saint-Afrique (Aveyron) » - Thèse de doctorat de 3ème cycle de l'Université de Paris Sud - 1979.
- [78] - **Creuzot G.** - « Etude géologique du bassin permien de Ronchamp-Giromagny (Vosges méridionales) » - Thèse de Doctorat en Géologie appliquée de l'Université de Franche-Comté - 1983.
- [79] - **Randoux M. et Platbrood G.** - « Caractérisation et classification des charbons pour la détermination du pouvoir encrassant des cendres ». - AIM Liège, Centrales électriques modernes 1985.
- [80] - **Aliprandi G.** - « Matériaux réfractaires et céramiques techniques » - Edition Septima Paris 1989.
- [81] - **Tardy Y.** - « Pétrologie des latérites et des sols tropicaux » - Edition Masson , Paris, 1993.
- [82] - **Encyclopaedia Universalis** - « Corpus 5: le charbon » page 388-391.
- [83] - **Legraye M.** - « Les constituants des charbons » Dunod 1933.
- [84] - **Lombard A.** - « Le charbon. Composition. Géologie. Gisements » Dunod 1946.
- [85] - **Alpern B.** - « Classification, synthèse universelle des combustibles solides » - Bulletin des Centres de Recherche. 1981.
- [86] - **Traverse A.** - « Paleopalynology ». - Boston Unwin Hyman . - 1988.
- [87] - **Pichon H. et al** - « Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes volcaniques » - Bulletin de liaison des Ponts et Ch. - 201- Janvier-Février 1996 Réf: 4011.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES A L'ATLAS PHOTOGRAPHIQUE.

- [88] - **MacKenzie W.S., Guilford C.** - « Atlas de pétrographie - Minéraux de roches observées en lame mince » - Masson, 1992.
- [89] - **Girod M.** - « Les roches volcaniques - Pétrologie et cadre structural » - Doin Editeurs, 1978.
- [90] - **Picot P. et Johan Z.** - « Atlas des minéraux métalliques » - Mémoires du BRGM - N°90 - 1977.
- [91] - **Hamadzadeh H.** - « Etude micrographique et séparation des phases minérales » - Stage de laboratoire de DEA - Clermont-Ferrand - 1977-1978.
- [92] - **Bard J.P.** - « Microstructure des roches magnétiques et métamorphismes » - Edition Masson, Paris, 1980.
- [93] - **Hénin S.** - « Bulletin Groupe Français des Argiles » - 1956, 8, pages 29-35.
- [94] - **McCrone W.C., Draftz R.G. et Delly J.E.** - « The particle Atlas » - Ann Arbor Science Publishers, (Ann Arbor, Mich., 1967), pages 559-560 et 578.
- [95] - **Heiken G., McKay D et Brown R.** - « Lunar deposits of possible pyroclastic origin ».- Cosmochim. Acta, 38: 1974- pages 1703-1718.

# SOMMAIRE

## VOLUME 1 : THESE

INTRODUCTION GENERALE :	5
-------------------------	---

## PREMIERE PARTIE

### FRACTIONNEMENTS, CARACTERISATIONS et RECONSTRUCTION de la CENDRE VOLANTE D'ALBI.

#### CHAPITRE I

SYNTHESES DES TRAVAUX ANTERIEURS.....	16
---------------------------------------	----

#### CHAPITRE II

LA CENDRE GLOBALE FRACTIONNEMENT DIMENSIONNEL ET RECONSTRUCTION.....	28
---	----

1. LA CENDRE VOLANTE D'ALBI.....	28
----------------------------------	----

2. OBTENTION DES CLASSES DIMENSIONNELLES.....	30
---	----

2.1 CARACTERISATION ET RECONSTRUCTION DIMENSIONNELLE:.....	31
--	----

2.2 CARACTERISATION ET RECONSTRUCTION DENSIMETRIQUE:.....	32
---	----

2.3 CARACTERISATION ET RECONSTRUCTION SURFACIQUE: .....	33
---	----

2.3.1 Surface Blaine.....	34
---------------------------	----

2.3.2 Surface BET.....	35
------------------------	----

2.3.3 Aire massique.....	36
--------------------------	----

2.4 LA SURFACE: UN PARAMETRE DIFFICILE A CHOISIR:.....	38
--	----

2.5 CARACTERISATION ET RECONSTRUCTION CHIMIQUE: .....	40
---	----

2.6 CARACTERISATION ET RECONSTRUCTION MINERALOGIQUE: .....	42
--	----

2.6.1 Caractérisation de la cendre volante brute:.....	42
--	----

2.6.2 le quartz.....	43
----------------------	----

2.6.3 la mullite.....	44
-----------------------	----

2.6.4 Les structures désorganisées: .....	45
---	----

2.6.5 Magnétite:.....	46
2.7 CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES CLASSES DIMENSIONNELLES: .....	47
<b>3. RECONSTRUCTION DE LA CV D'ALBI.....</b>	<b>51</b>
<b>4. CARACTERISATION ET RECONSTRUCTION MORPHOLOGIQUE.....</b>	<b>52</b>
4.1 TYPE I : SPHERES PLEINES ET SPHERES CREUSES .....	52
4.2 TYPE II :GRAINS ALVEOLAIRES .....	52
4.3 TYPE III : OXYDES METALLIQUES.....	53
4.4 TYPE IV : QUARTZ ET CORINDON .....	53
4.5 TYPE V : LES IMBRULES .....	53
4.6 RECONSTRUCTION TOMO-MORPHOLOGIQUE: .....	55
4.7 RECONSTRUCTION EN NOMBRE DE LA CENDRE VOLANTE BRUTE .....	56
4.8 RECONSTRUCTION DES SURFACES:.....	58
4.9 RECONSTRUCTION DES VOLUMES:.....	59
4.10 RECONSTRUCTION EN POIDS:.....	60
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>62</b>

### CHAPITRE III

<b>FRACTIONNEMENT DIMENSIONNEL, DENSIMETRIQUE ET MAGNETIQUE. CARACTERISATIONS ET RECONSTRUCTIONS.....</b>	<b>63</b>
<b>1. INTRODUCTION:.....</b>	<b>63</b>
1.1 FLOW SHEET DE TRAITEMENT DES CENDRES VOLANTES: .....	64
<b>2. CARACTERISATION DIMENSIONNELLE ET RECONSTRUCTION: .....</b>	<b>68</b>
<b>3. CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES CLASSES DENSIMETRIQUES ET MAGNETIQUES: ..69</b>	<b>69</b>
3.1 LES DENSITES:.....	69
3.2 LES SURFACES:.....	70
<b>4. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET RECONSTRUCTION: .....</b>	<b>72</b>
<b>5. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET RECONSTRUCTION: .....</b>	<b>73</b>
<b>6. CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES:.....</b>	<b>74</b>
<b>7. CARACTERISATION TOMO-MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE:.....</b>	<b>76</b>
7.1 - TYPE I: PARTICULES SPHERIQUES .....	76
7.1.1 <i>Le sous-type sphère pleine:</i> .....	76
7.1.2 <i>Le sous type sphères partiellement pleines:</i> .....	77
7.1.3 <i>Le sous type sphères partiellement creuses</i> .....	78
7.1.4 <i>Le sous type sphères creuses légères</i> .....	79
7.1.5 <i>Sous type sphères creuses remplies</i> .....	80
7.2 TYPE II - PARTICULES ALVEOLAIRES:.....	82
7.3 TYPE III - LES PARTICULES MAGNETIQUES.....	85
7.4 TYPE IV - PARTICULES DE TYPE IV .....	92
7.5 TYPE V - LES PARTICULES IMBRULEES: .....	94
<b>CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE.....</b>	<b>96</b>

## DEUXIEME PARTIE

### CARACTERISTIQUES de la CENDRE VOLANTE et CARACTERISTIQUES GEOLOGIQUES.

#### CHAPITRE IV

<b>ETUDE DU CHARBON D'ALBI</b> .....	102
<b>INTRODUCTION:</b> .....	102
<b>1. METHODOLOGIE:</b> .....	102
<b>2. ENVIRONNEMENT GEOLOGIQUE DU GISEMENT D'ALBI-CARMAUX:</b> .....	103
2.1 CARACTERISTIQUES STRATIGRAPHIQUES.....	104
2.1.1 <i>Les conglomérats de base</i> .....	104
2.1.2 <i>Volcanisme</i> .....	104
2.1.3 <i>La faune et la flore</i> .....	104
2.1.4 <i>Les alternances grés-pélimitiques</i> .....	104
2.1.5 <i>Le bassin Autunien</i> .....	105
2.2 LE CHARBON D'ALBI A L'ETAT BRUT: .....	106
2.3 LE CHARBON D'ALBI CALCINE A 450°C .....	109
2.4 LE CHARBON D'ALBI CALCINE A 1200°C .....	111

#### CHAPITRE V

<b>CORTEGE MINERAL DES CHARBONS. TRAITEMENTS THERMIQUES</b> .....	114
<b>1. LE CORTEGE MINERAL DES CHARBONS:</b> .....	114
<b>2. CORTEGE MINERAL ET TRAITEMENT THERMIQUE A 1200°C:</b> .....	115
2.1 TRAITEMENT THERMIQUE DU QUARTZ.....	116
2.2 TRAITEMENT DE LA KAOLINITE.....	119
2.3 TRAITEMENT THERMIQUE DE LA MUSCOVITE .....	122
2.4 TRAITEMENT THERMIQUE D'UNE ILLITE .....	125
2.5 TRAITEMENT THERMIQUE D'UNE SMECTITE.....	128
2.6 TRAITEMENT THERMIQUE D'UNE GIBBSITE.....	131
<b>CONCLUSIONS</b> .....	134

## CHAPITRE VI

<b>DES MINERAUX PRIMAIRES AUX GISEMENTS DE CHARBON ET AUX CV : POLYGENISMES, HERITAGES ET NEOFORMATIONS.....</b>	<b>135</b>
<b>1. INTRODUCTION:.....</b>	<b>135</b>
<b>2. LES MINERAUX PRIMAIRES:.....</b>	<b>135</b>
2.1 L'ARENISATION.....	137
2.2 ALTEROPLASMATION.....	137
2.3 LA CARBONIFICATION.....	141
2.3.1 <i>Gitologie des charbons</i> .....	141
2.3.2 <i>Les constituants</i> :.....	141
2.4 APPORTS VOLCANIQUES:.....	143
2.5 LA DIAGENESE:.....	143
<b>3. LA PARAGENESE CARDINALE DES CHARBONS ET LES MINERAUX CARDINAUX:.....</b>	<b>146</b>
3.1 EXPLOITATION - VALORISATION:.....	147
3.2 BROYAGE ET PULVERISATION:.....	147
3.3 NEOFORMATIONS ET TRANSFORMATIONS DURANT LA COMBUSTION:.....	147
3.3.1 <i>Les phases cristallisées potentielles</i> .....	147
3.3.1.1 Les phases cristallisées réelles.....	147
3.3.1.2 Les phases désorganisées.....	149
<b>CONCLUSIONS:.....</b>	<b>154</b>

# TROISIEME PARTIE

## CORRELATIONS GEOLOGIQUES, GITOLOGIQUES, MINERALOGIQUES ET MORPHOLOGIQUES.

### CHAPITRE VII

<b>RECONSTRUCTION du CORTEGE MINERAL et des MECANISMES de FORMATION de la CV D'ALBI.....</b>	<b>156</b>
<b>1. RECONSTRUCTION DU CORTEGE MINERAL DU CHARBON:.....</b>	<b>156</b>
1.1 PRINCIPE DE RECONSTRUCTION: .....	157
1.2 RECONSTRUCTION DU CORTEGE MINERAL GLOBAL: .....	158
1.2.1 <i>Composition potentielle en silico aluminatate de magnésium</i> .....	158
1.2.2 <i>Composition potentielle en silico aluminatates de calcium</i> .....	159
1.2.3 <i>Composition potentielle en muscovite</i> .....	161
1.2.4 <i>Composition potentielle en silico aluminatates de fer</i> .....	161
1.2.5 <i>Composition potentielle en kaolinite</i> .....	161
1.2.6 <i>Composition potentielle en silice libre excédentaire</i> .....	162
1.3 LE CORTEGE MINERAL DE LA CENDRE VOLANTE GLOBALE: .....	162
1.4 LES CORTEGES MINERAUX DES CLASSES GRANULAIRES: .....	163
<b>2. CORTEGE MINERAL ET MECANISMES DE FORMATION DE LA CV GLOBALE: .....</b>	<b>166</b>
<b>3. RECONSTRUCTIONS MINERALOGIQUES :.....</b>	<b>167</b>
3.1 RECONSTRUCTION DE LA CENDRE VOLANTE GLOBALE: .....	167
3.2 RECONSTRUCTION MINERALOGIQUE DES CLASSES GRANULAIRES: .....	168
<b>4. RECONSTRUCTION TOMO MORPHOLOGIQUE DE LA CENDRE: .....</b>	<b>172</b>
4.1 RECONSTRUCTION MORPHOLOGIQUE: .....	174
<b>5. RECONSTRUCTIONS ET CORRELATIONS:.....</b>	<b>181</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>187</b>
<b>ANNEXE I.....</b>	<b>192</b>
<b>ANNEXE II.....</b>	<b>199</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>207</b>
<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>215</b>



Numéro d'identification

**ACADEMIE DE LILLE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES**  
**ET**  
**TECHNOLOGIES DE LILLE**

**THESE**

présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour obtenir le diplôme de  
**DOCTORAT**

Spécialité : GENIE CIVIL

***ATLAS PHOTOGRAPHIQUE***

***Caractérisation d'une cendre volante silico-alumineuse et  
sa reconstruction.***

***Corrélation avec les caractéristiques géologiques,  
gîtologiques et minéralogiques du charbon.***

par

**Pierre ADAMIEC**

**Soutenue le 8 janvier 1998 devant le jury composé de :**

Mr J.P. HENRY	Professeur - Université de Lille	Président
Mr A. CARLES-GIBERGUES	Professeur - INSA Toulouse	Rapporteur
Mr G. CONRAD	Professeur - Faculté des Sciences et Techniques St Jérôme	Rapporteur
Mr I. SHAHROUR	Professeur - Université de Lille	Examinateur
Mr M. DAUTRIA	Professeur - Université de Montpellier II	Examinateur
Mr C. PELLISSIER	Docteur-Ingénieur - CNET de Paris	Invité
Mr A. BENHASSAINE	Professeur - Ecole des Mines d'Alès	Directeur de Thèse

**ATLAS**

**P**HOTOGRAPHIQUE

Pierre Adamiec

L A

C

E N D R E

V

O L A N T E

S

A

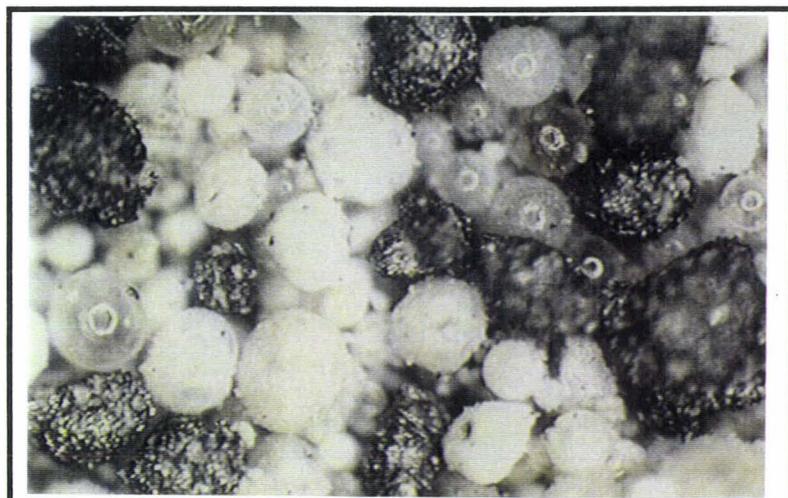
D A L B L

**LES MORPHOTYPES**

**DE LA**

**CENDRE BRUTE**

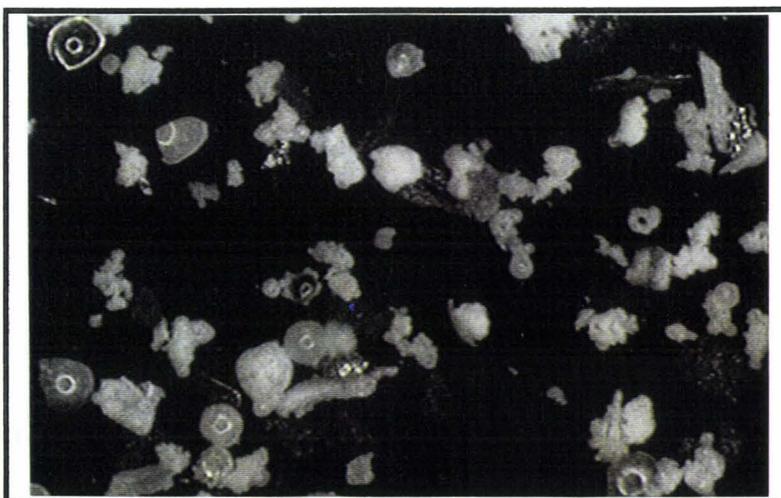
# CENDRES VOLANTES BRUTES



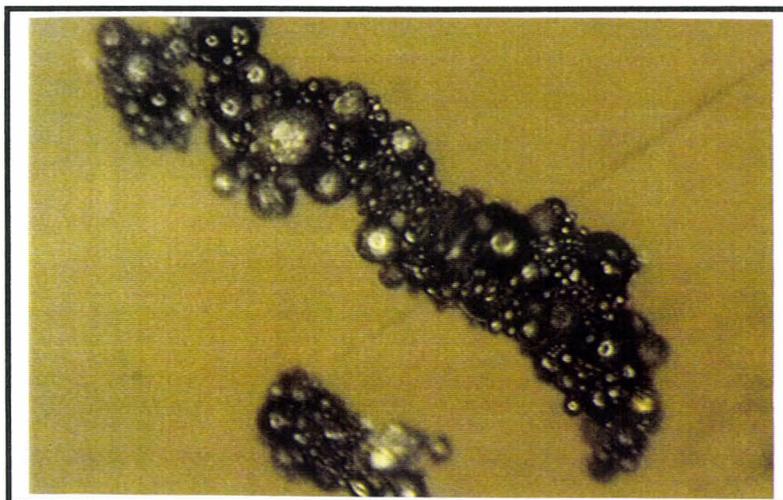
- particules noires, forme irrégulière
- grains clairs transparents, sphériques,
- particules claires plus ou moins anguleuses.

— 200  $\mu\text{m}$

- particules claires transparentes, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.



— 200  $\mu\text{m}$



- grains noirs sphériques agglomérés : particules magnétiques.

— 200  $\mu\text{m}$

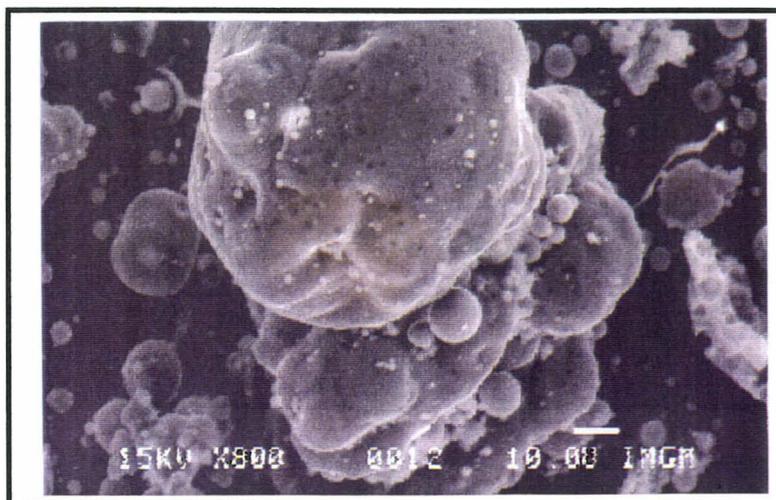
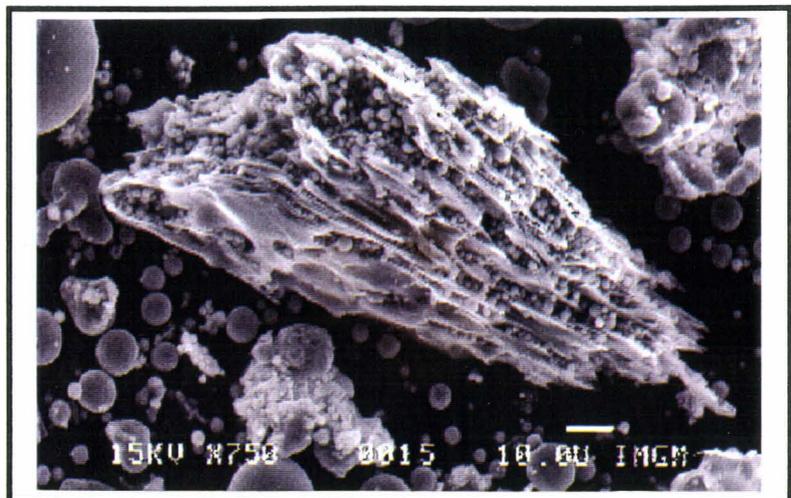
# CENDRES VOLANTES BRUTES



- très nombreux grains de forme sphérique,  
- quelques particules de forme plus irrégulière.

(échelle : 1 cm = 10  $\mu\text{m}$ )

- vue rapprochée d'une particule imbrulée :  
forme ligneuse avec nombreuses inclusions de particules sphériques de très petite taille,  
- l'analyse qualitative montre la présence de carbone, de silice et d'alumine.



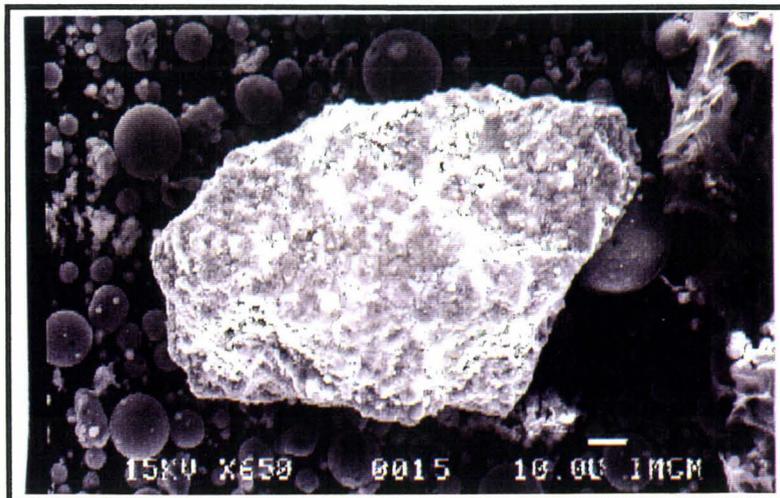
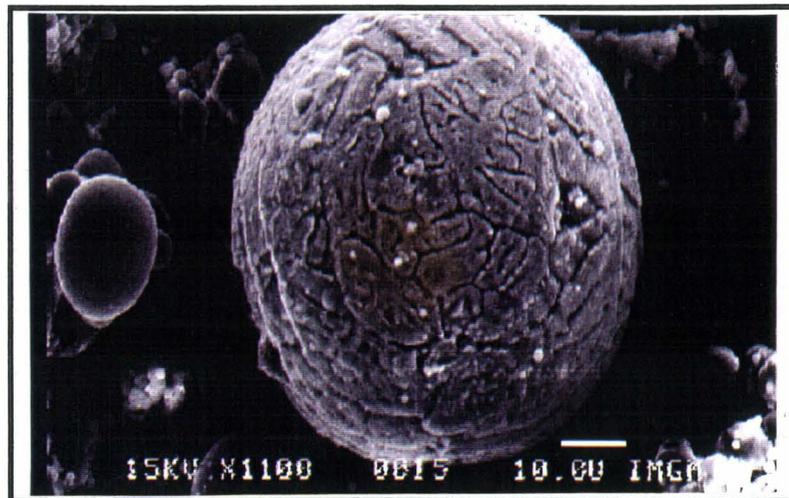
- grain de forme globulaire à contour très irrégulier entouré de nombreuses particules sphériques très petites.

# CENDRES VOLANTES BRUTES



- nombreux grains de forme sphérique à l'arrière plan,
- grosse particule de forme anguleuse au premier plan,
- l'analyse qualitative de ce gros grain montre qu'il est composé de silice uniquement (quartz).

- vue rapprochée d'une particule magnétique: forme sphérique,
- assemblage biphasé (en « écailles »),
- l'analyse qualitative montre la présence de fer (majoritaire) et un peu de silice et d'alumine.



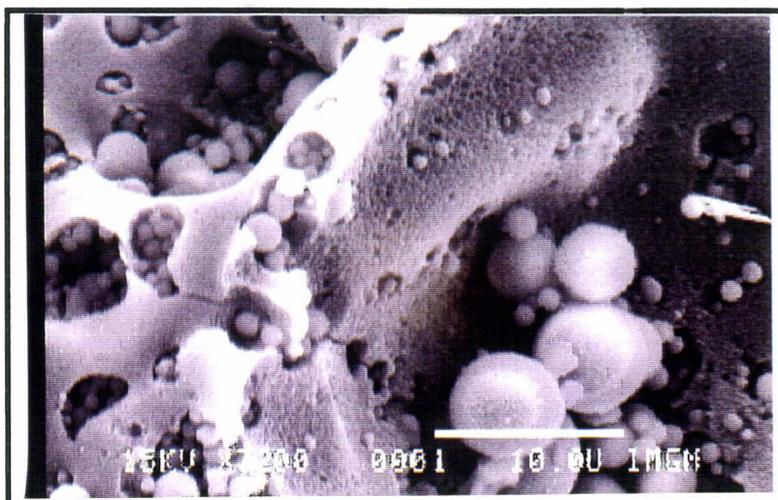
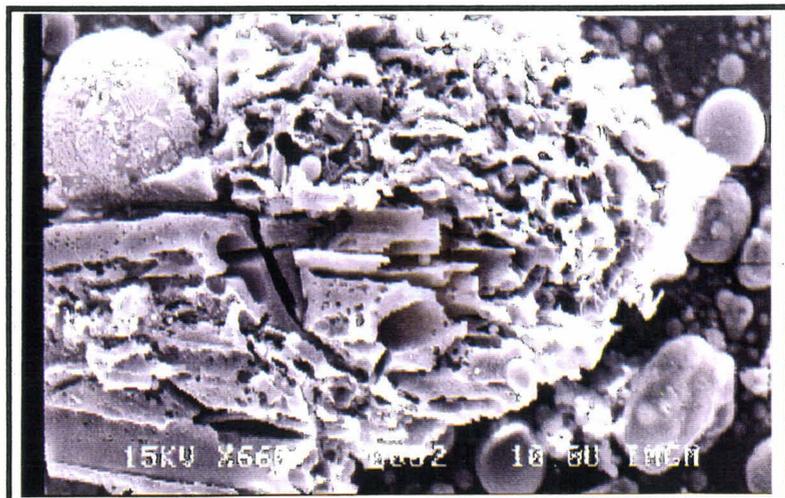
- grain massif de forme très irrégulière au premier plan entouré de nombreuses particules sphériques très petites,
- l'analyse qualitative du grain massif montre uniquement la présence d'alumine (grain de corindon).

# CENDRES VOLANTES BRUTES



- grain de forme sphérique,
- surface assez irrégulière, (association d'alumine majoritaire et de silice).

- vue rapprochée d'une particule imbrulée: forme ligneuse, avec nombreuses canelures,
- l'analyse qualitative montre la présence de carbone et de silice et d'alumine (grains sphériques).



- particule alvéolaire avec très nombreuses micro-particules sphériques en inclusions ou externes.

**LES MORPHOTYPES**

**DES 4 CLASSES**

**GRANULAIRES**

## CLASSE GRANULAIRE A (>80 $\mu$ m)



Particules > 80  $\mu$ m

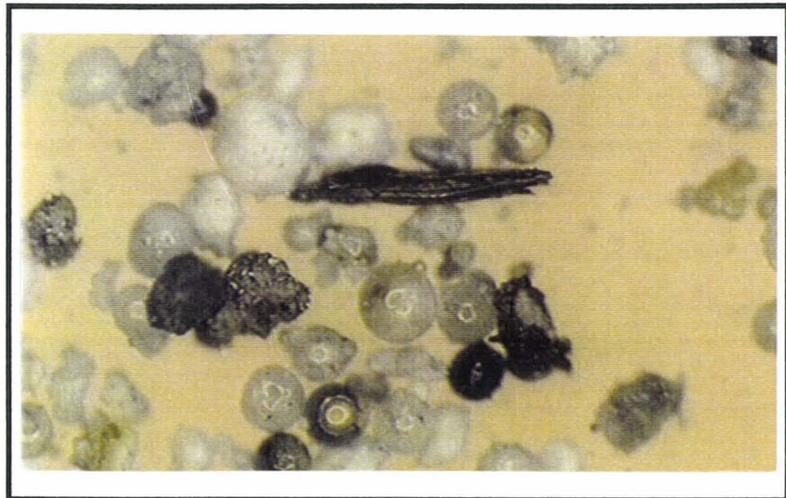
- grains noirs, forme irrégulière,
- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.

— 200  $\mu$ m

Particules > 80  $\mu$ m

- au centre particule noire, forme allongée : imbrûlé,
- grains clairs sphériques, transparents,
- grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains noirs sphériques.

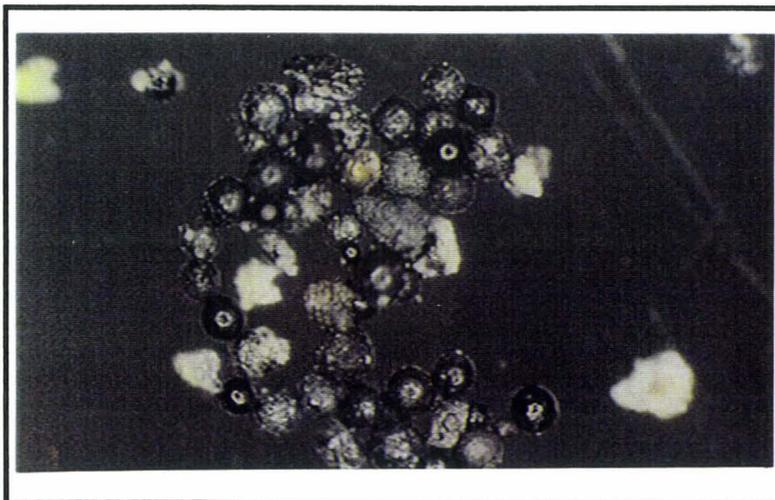
— 200  $\mu$ m



Particules > 80  $\mu$ m

- grains noirs sphériques agglomérés : grains magnétiques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.

— 200  $\mu$ m



## CLASSE GRANULAIRE A (>80µm)



Particules > 80 µm

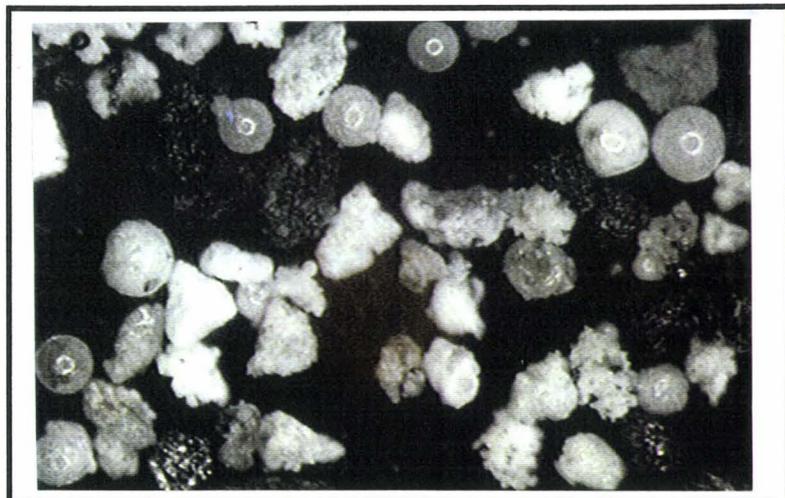
- grains noirs, forme irrégulière,
- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.

————— 200 µm

Particules > 80 µm

- idem à la photo précédente,
- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains noirs sphériques.

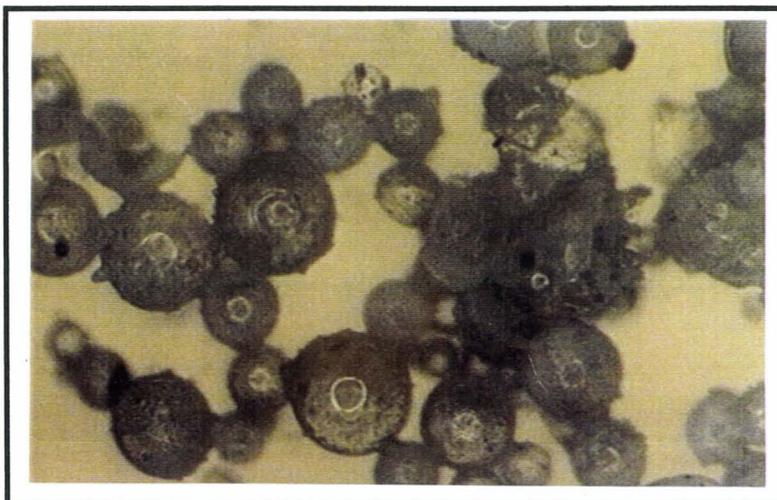
————— 200 µm



Particules > 80 µm

- grains clairs sphériques, particules recueillies à la surface du liquide de tamisage: très légères.

————— 200 µm

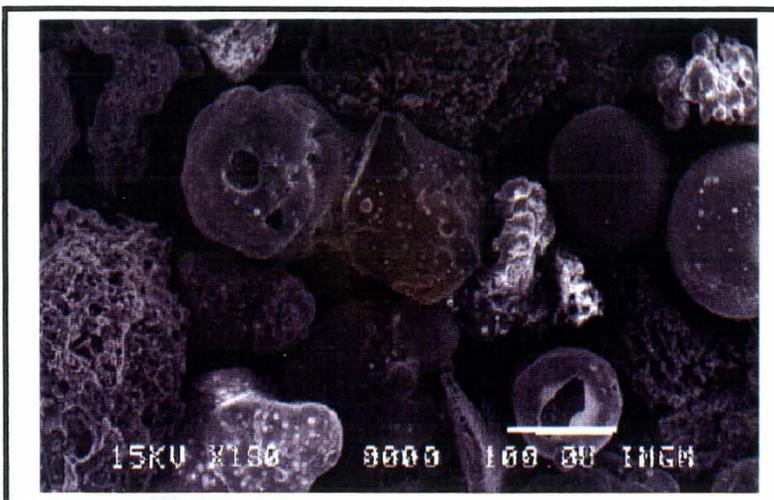
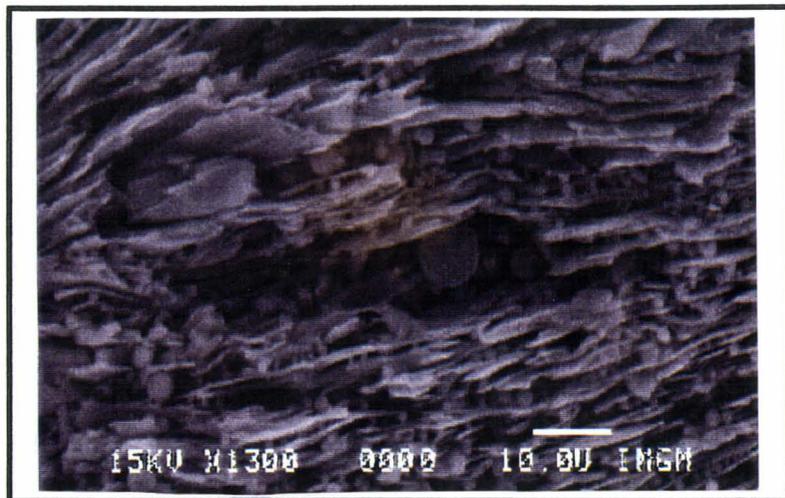


## CLASSE GRANULAIRE A (>80 $\mu$ m)



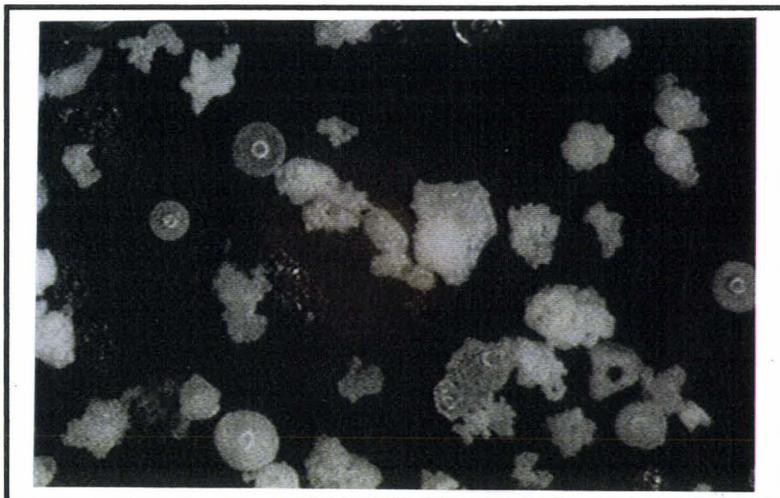
- Vue d'ensemble de la fraction,
- très nombreux grains de forme sphérique,
- quelques particules de forme plus irrégulière.

- vue rapprochée d'une particule imbrulée : forme ligneuse avec nombreuses inclusions de particules sphériques de très petite taille,
- l'analyse qualitative montre la présence de carbone, de silice et d'alumine.



- au centre de la photo : grain de quartz anguleux et massif,
- grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains alvéolaires,
- particules sphériques dont certaines sont creuses (**cénosphère**: particule creuse au niveau de l'échelle, et **clathrosphère** à gauche du grain de quartz).

## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)



Particules 40-80  $\mu$ m

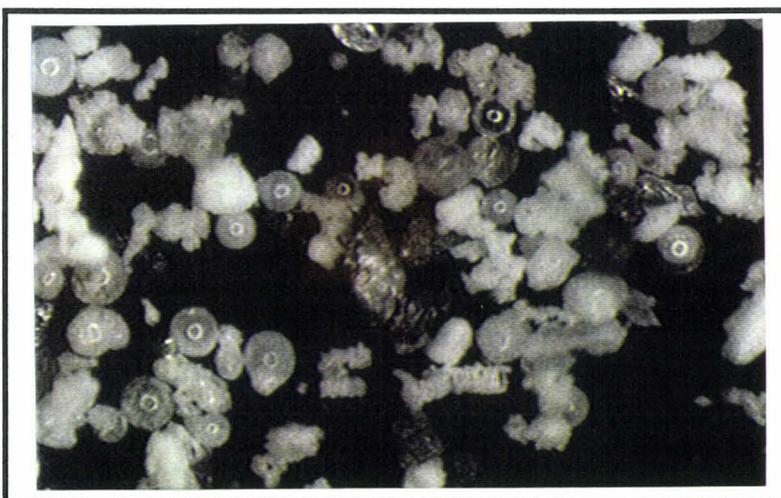
- grains noirs, forme irrégulière,
- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.

— 80  $\mu$ m

Particules 40-80  $\mu$ m

- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains noirs sphériques,
- grains blancs anguleux.

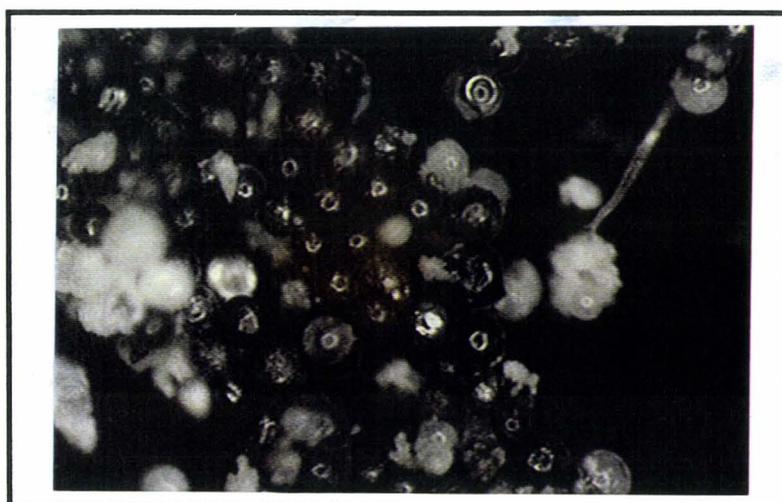
— 80  $\mu$ m



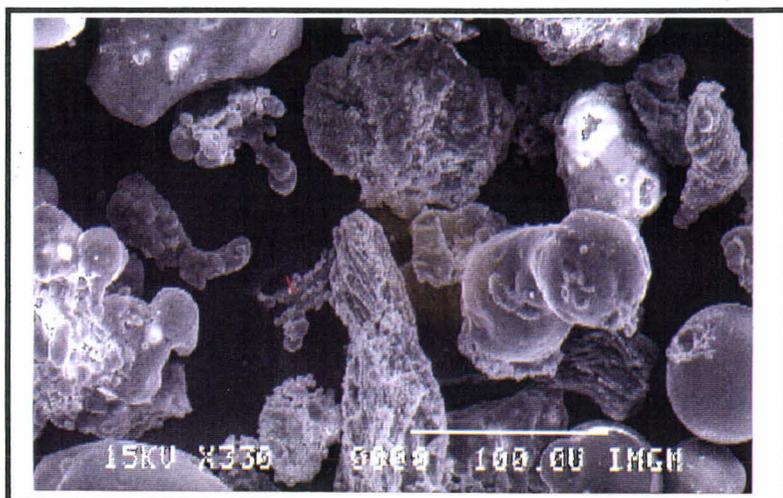
Particules 40-80  $\mu$ m

- grains noirs sphériques agglomérés : grains magnétiques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.

— 80  $\mu$ m

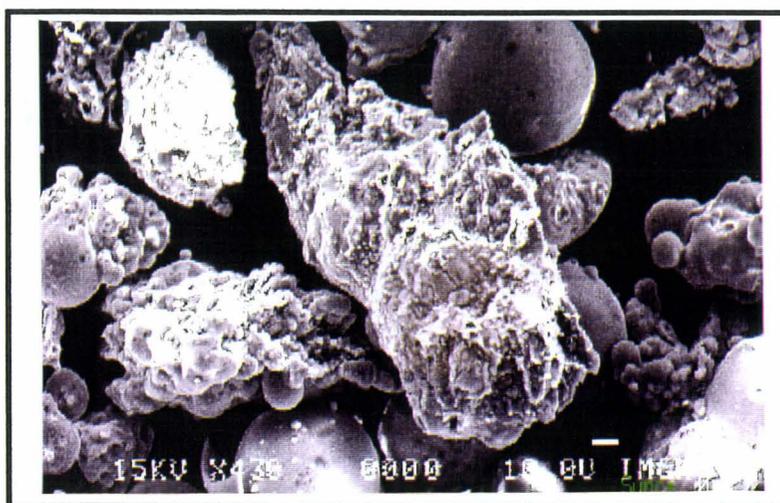
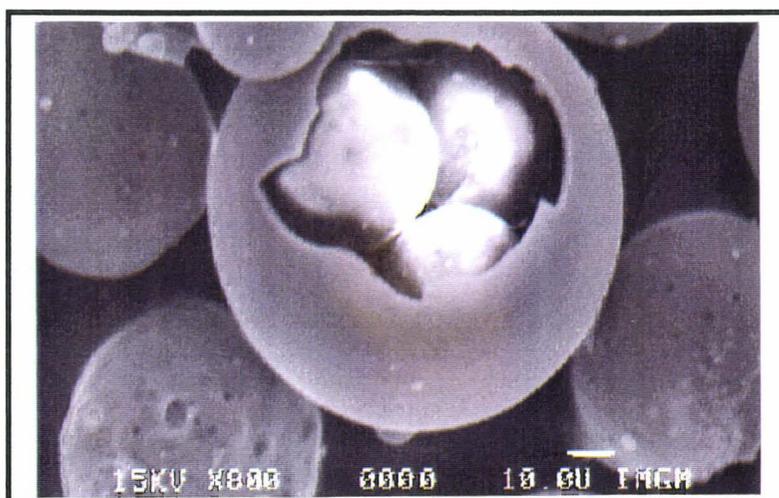


## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)



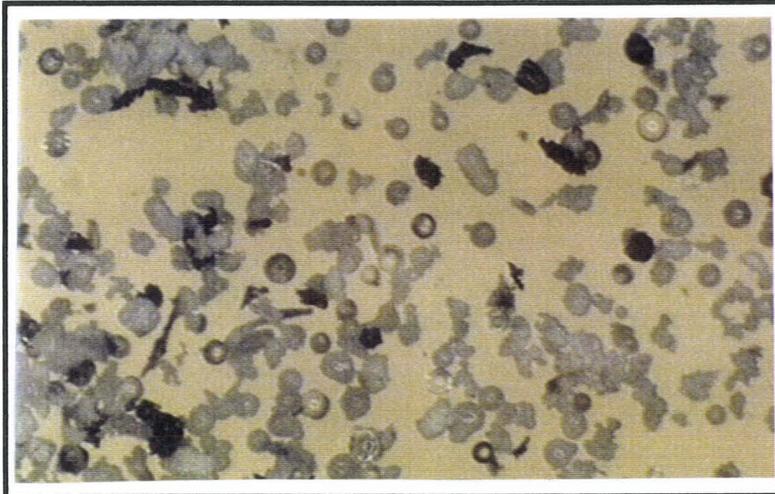
- Vue d'ensemble de la fraction,
- particules de forme irrégulière,
- moins de particules sphériques que dans la classe A.

- vue rapprochée d'une particule sphérique creuse avec inclusion de petites particules elles-mêmes sphériques (**plérosphère**),
- une analyse qualitative de la carapace montre la présence de K associé à Si et Al.



- au centre de la photo : grain de corindon de forme très irrégulière,
- grains alvéolaires,
- présence de particules sphériques .

## CLASSE GRANULAIRE C (25-40 $\mu$ m)



Particules 25-40  $\mu$ m

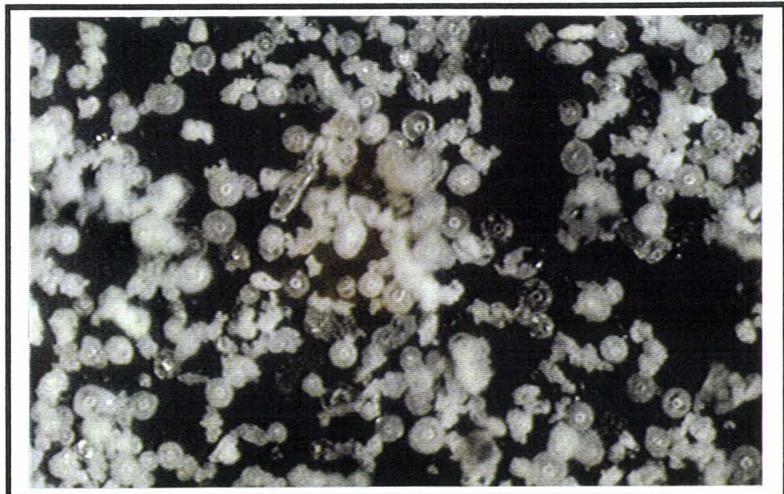
- grains noirs, forme irrégulière,
- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.

— 80  $\mu$ m

Particules 25-40  $\mu$ m

- grains clairs sphériques, transparents,
- grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains noirs sphériques,
- grains blancs anguleux.

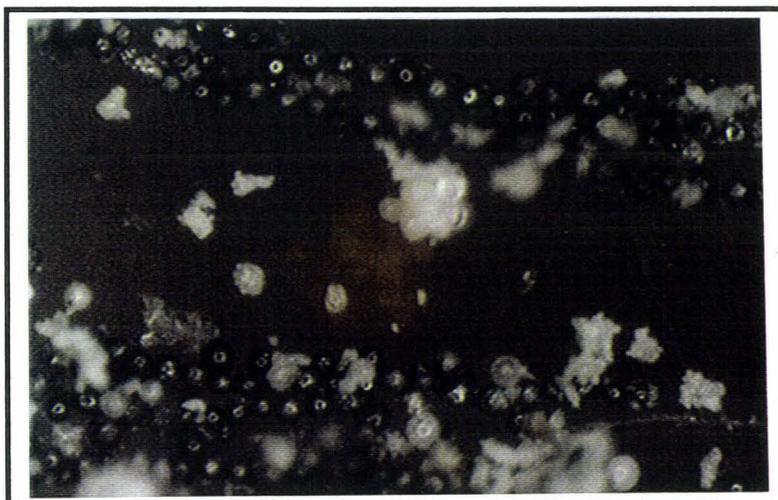
— 80  $\mu$ m



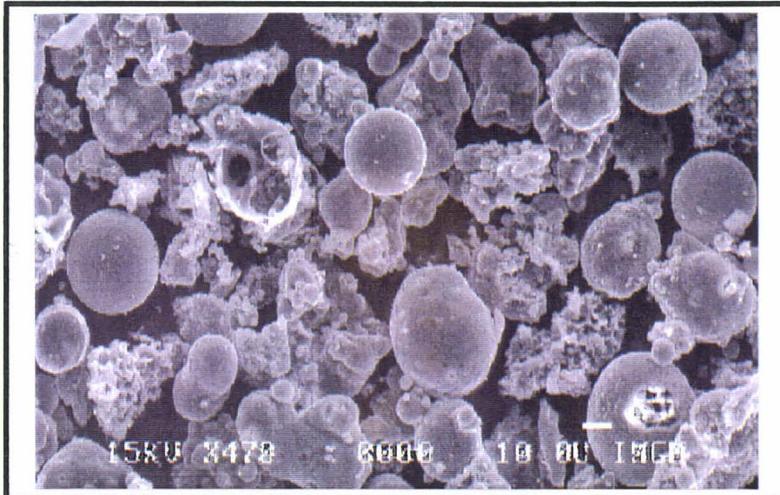
Particules 25-40  $\mu$ m

- grains noirs sphériques agglomérés : grains magnétiques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.

— 80  $\mu$ m

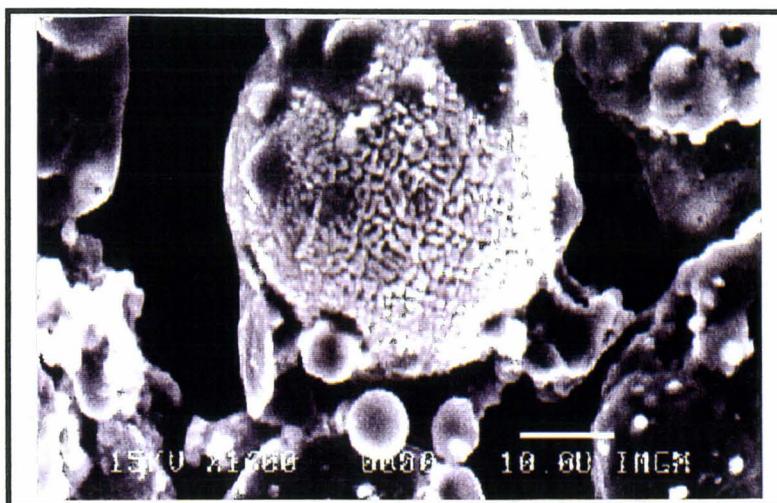


## CLASSE GRANULAIRE C (25-40 $\mu$ m)



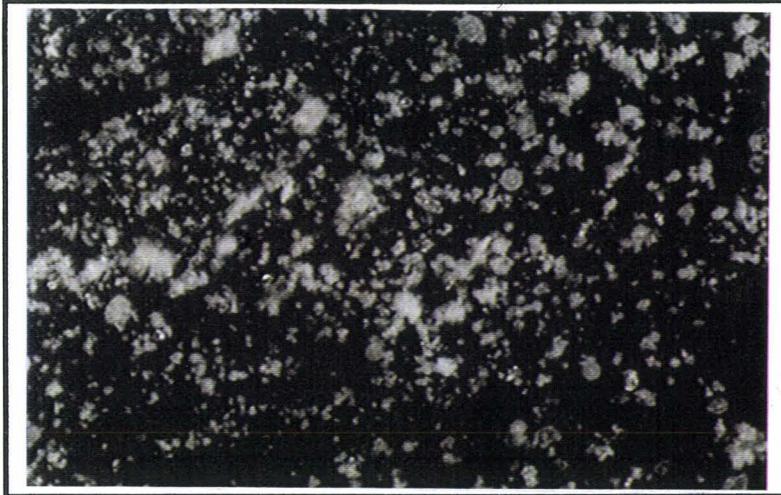
- Vue d'ensemble de la fraction,
- particules de forme irrégulière,
- particules sphériques assez nombreuses,
- peu ou pas de particules d'imbrûlées.

- autre vue de particules sphériques avec un grain de quartz au centre de la photo,
- toujours présence de grains très irréguliers (plus ou moins grésés entre eux).



- cliché d'une particule métallique avec boursoufflures constituées de Si et Al (Si = Al) avec un peu de Fe.

## CLASSE GRANULAIRE D (<25 $\mu$ m)



Particules < 25  $\mu$ m

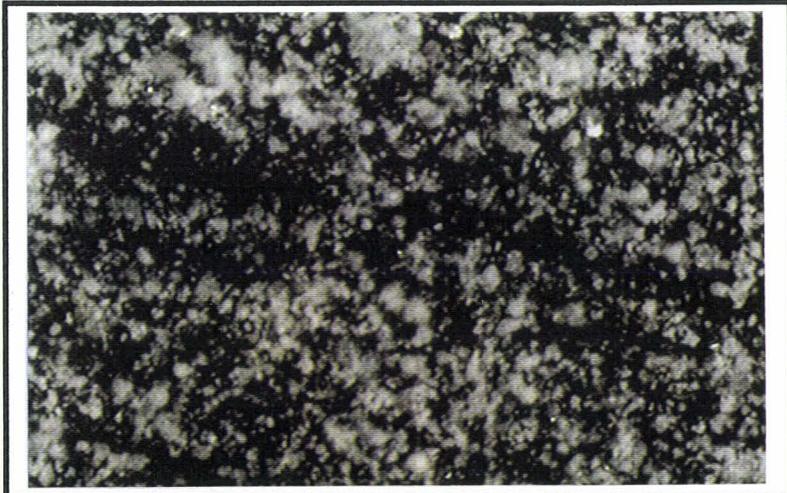
- grains noirs, forme irrégulière,
- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux,
- observations difficiles.

— 80  $\mu$ m

Particules < 25  $\mu$ m

- grains clairs transparents, sphériques,
- grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains noirs sphériques,
- grains blancs, anguleux.

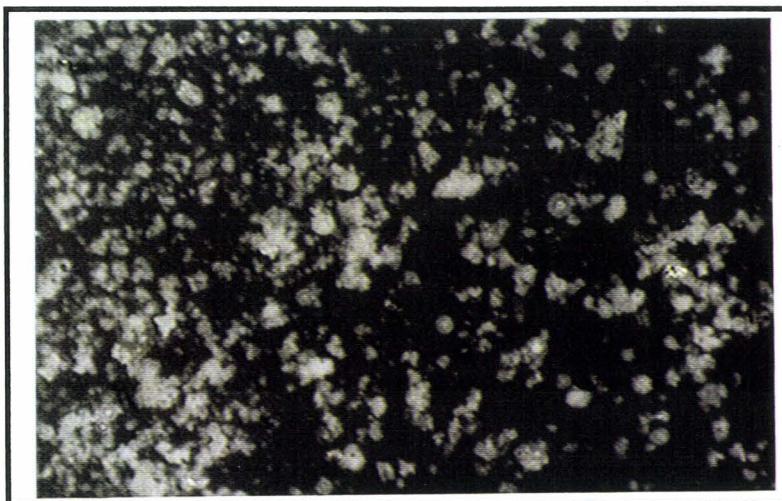
— 80  $\mu$ m



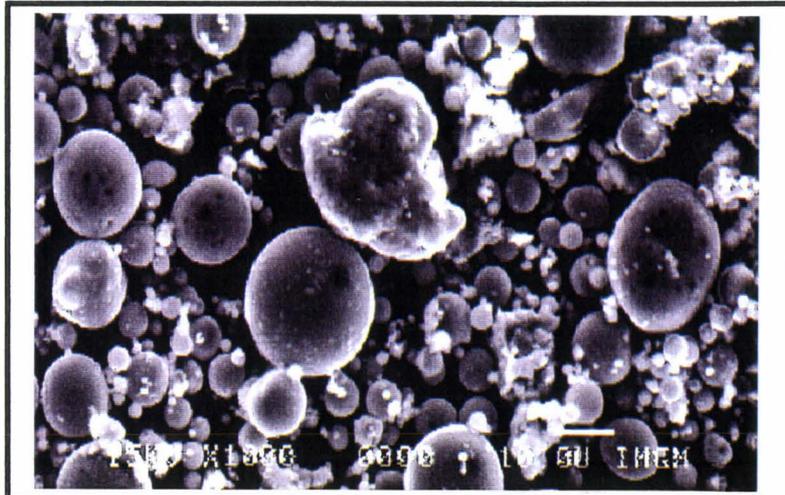
Particules < 25  $\mu$ m

- quelques grains noirs sphériques : grains magnétiques,
- grains clairs plus ou moins anguleux.
- observations difficiles.

— 80  $\mu$ m

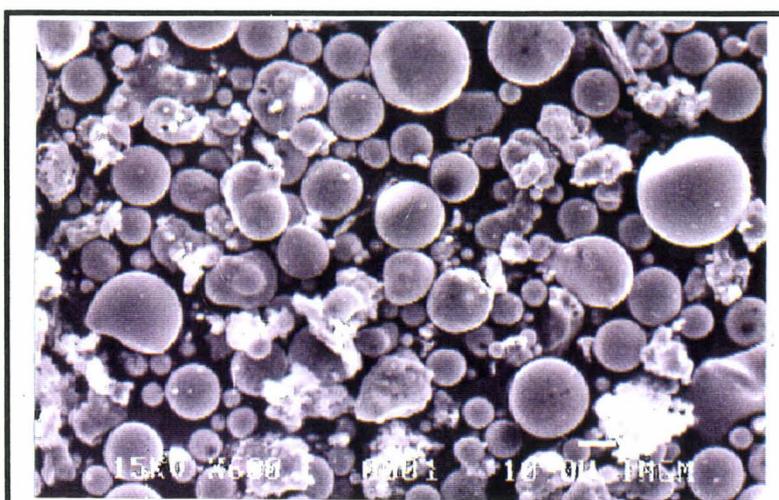
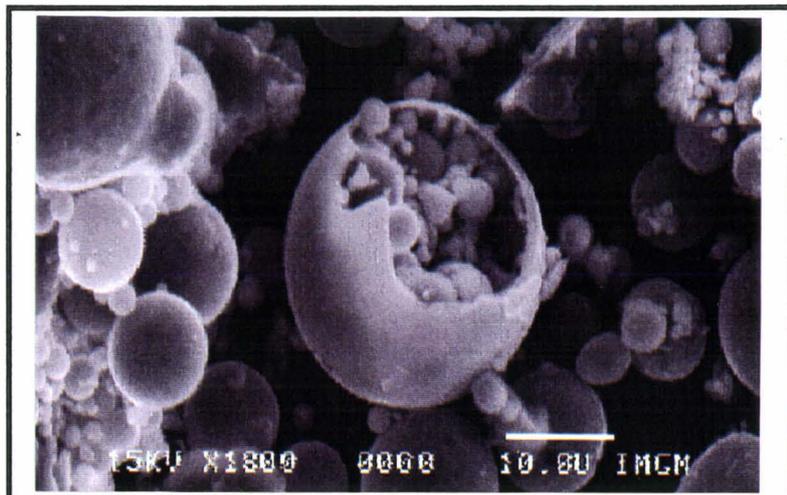


## CLASSE GRANULAIRE D (<math> < 25\mu\text{m}</math>)



- Vue d'ensemble de la fraction,
- particules sphériques très nombreuses,
- peu ou pas de particules d'imbrûlées,
- inclusions de petites particules dans sphère creuse.

- autre vue d'ensemble montre que les particules sphériques sont majoritaires,
- l'analyse qualitative sur les sphères lisses donne  $\text{Si} > \text{Al}$  avec un peu de K et  $\text{Al} > \text{Si}$  sur les autres avec un peu de Fe et de Ca,
- ( plérosphère au centre de la photo).



- autre vue de particules sphériques,
- peu de grains de forme irrégulière (alvéolaires ou imbrûlés),
- l'analyse qualitative donne  $\text{Al} > \text{Si}$  avec présence de Ca et un peu de Fe.

LES MORPHOTYPES

DES

SOUS-CLASSES

DENSIMETRIQUES

## CLASSE GRANULAIRE A (>80 $\mu$ m)



**Densité < 1.2**

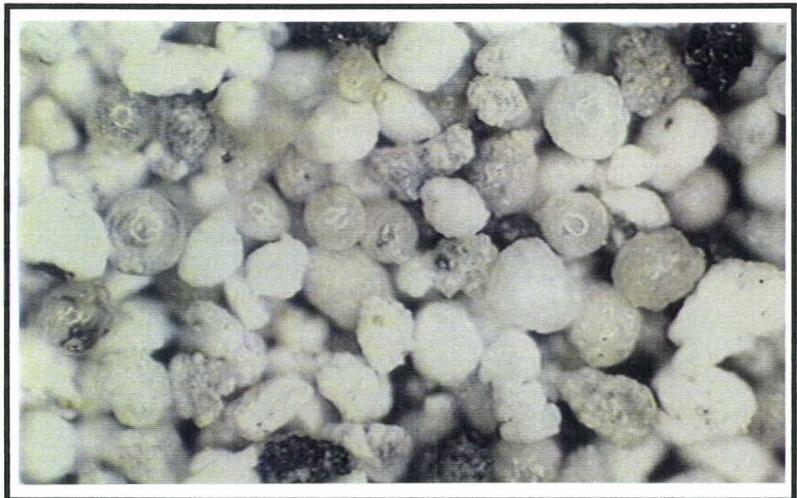
- particules de forme sphérique, de couleur claire,
- présence de grains noirs, de forme moins régulière.

————— 100  $\mu$ m

**Densité 1.2 à 1.8**

- grains clairs et transparents, de forme sphérique et nombreux grains clairs anguleux,
- rares grains noirs sphériques.

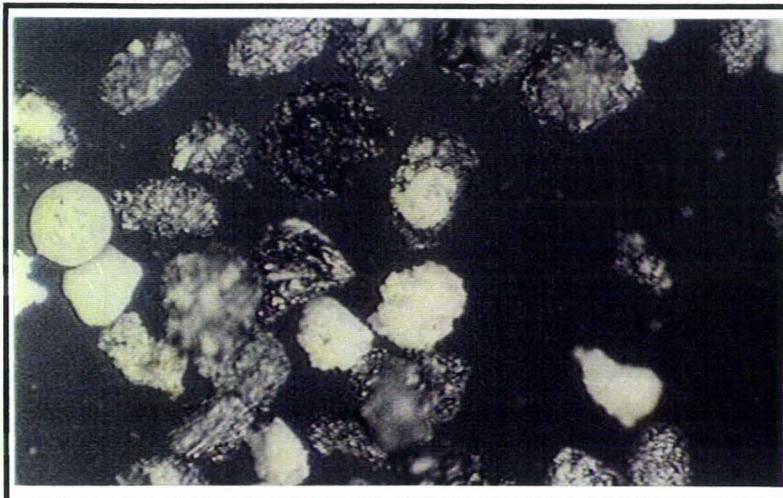
————— 200  $\mu$ m



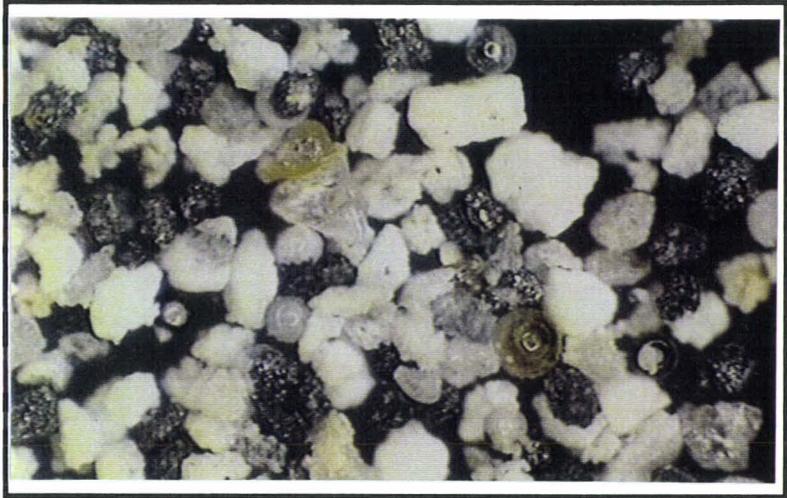
**densité 1.8 à 2.9**

- très nombreux grains noirs de forme irrégulière : particules imbrûlées,
- grains blancs plus ou moins anguleux,
- 1 particule blanche sphérique (sur la gauche de la photo).

————— 200  $\mu$ m



**CLASSE GRANULAIRE A (>80 $\mu$ m)**



**densité > 2.9**

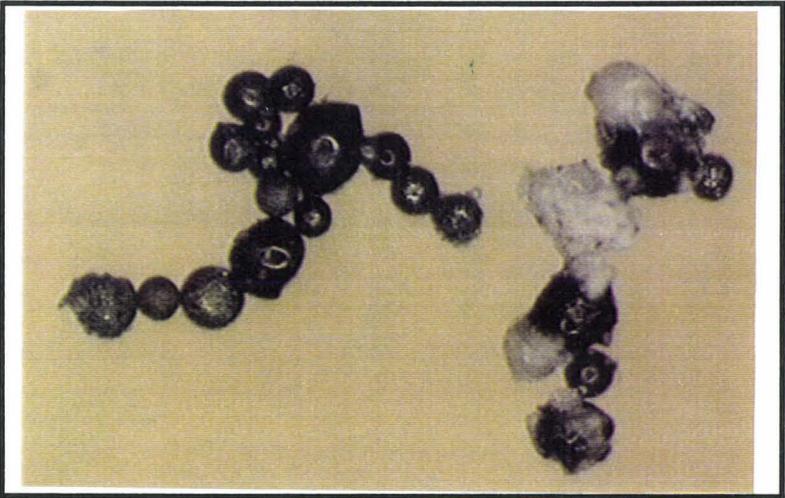
- nombreux grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains clairs transparents, sphériques,
- quelques grains foncés.

————— 200  $\mu$ m

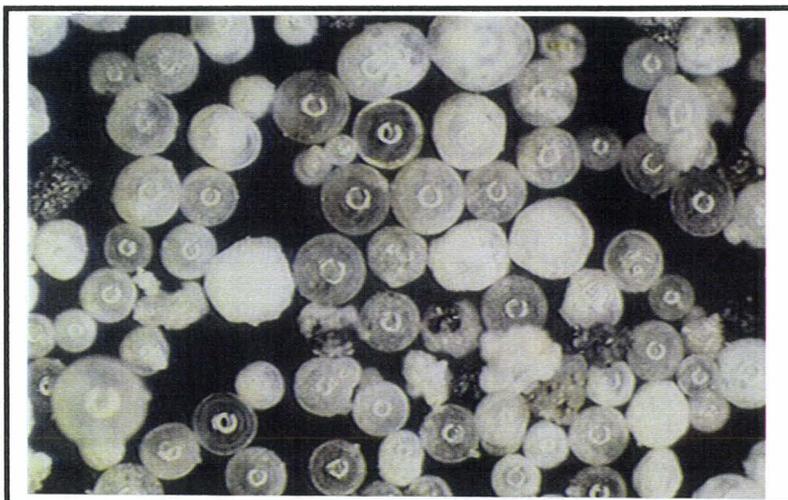
**densité > 2.9**  
**Particules magnétiques**

- nombreux grains foncés et agglomérés,
- quelques grains clairs plus ou moins anguleux.

————— 200  $\mu$ m



## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)



**densité < 1.2**

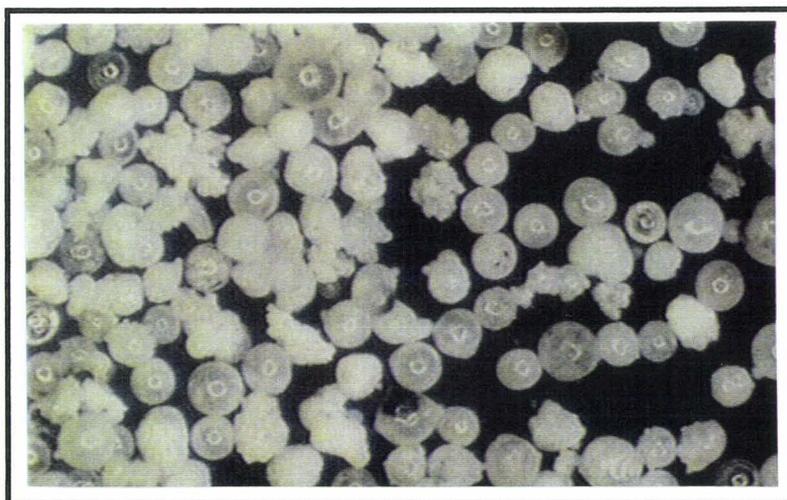
- particules sphériques de couleur claire,
- certaines transparentes,
- grains blancs plus opaques de forme moins régulière.

— 80 $\mu$ m

**densité 1.2 à 1.8**

- grains clairs transparents, sphériques,
- grains blancs plus ou moins anguleux.

— 200 $\mu$ m

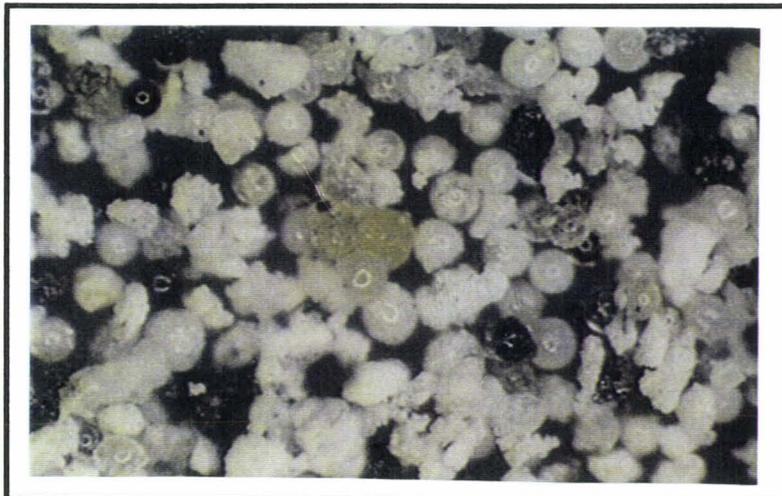


**densité 1.8 à 2.9**

- grains clairs transparents, sphériques et nombreux grains anguleux clairs,
- rares grains noirs sphériques.

— 200  $\mu$ m

## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)



densité > 2.9

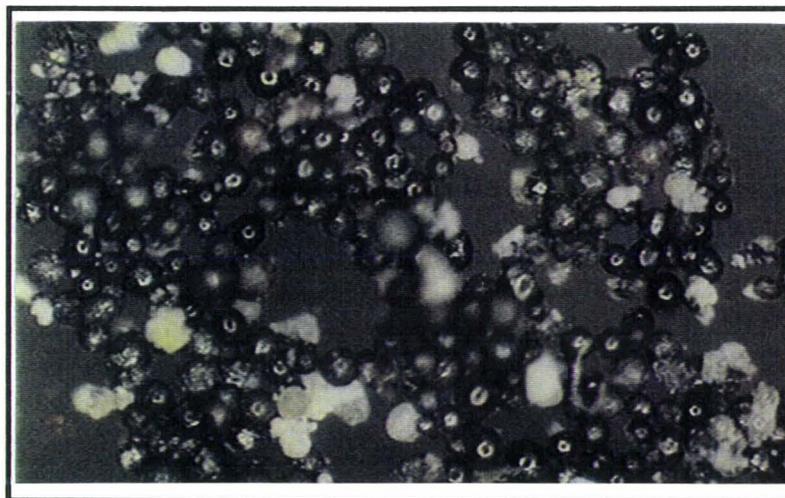
- nombreux grains clairs plus ou moins anguleux,
- grains clairs transparents, sphériques,
- quelques grains foncés.

————— 200  $\mu$ m

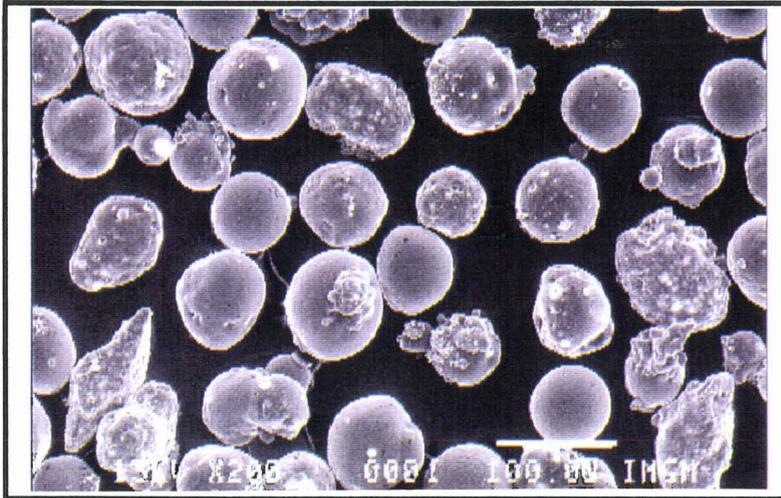
densité > 2.9  
particules  
magnétiques

- nombreux grains sphériques foncés et agglomérés,
- quelques grains clairs plus ou moins anguleux.

————— 200  $\mu$ m



## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)

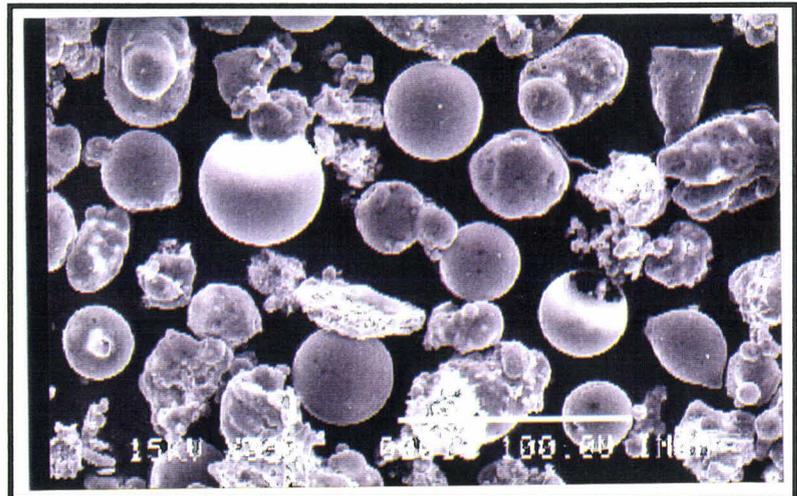


**densité 1.2 à 1.8**

- vue globale de la fraction > 40  $\mu$ m et de densité 1.2 à 1.8 : particules sphériques et irrégulières,
- l'analyse qualitative indique que Si > Al en moyenne sur les sphères avec présence de potassium et un peu de fer.

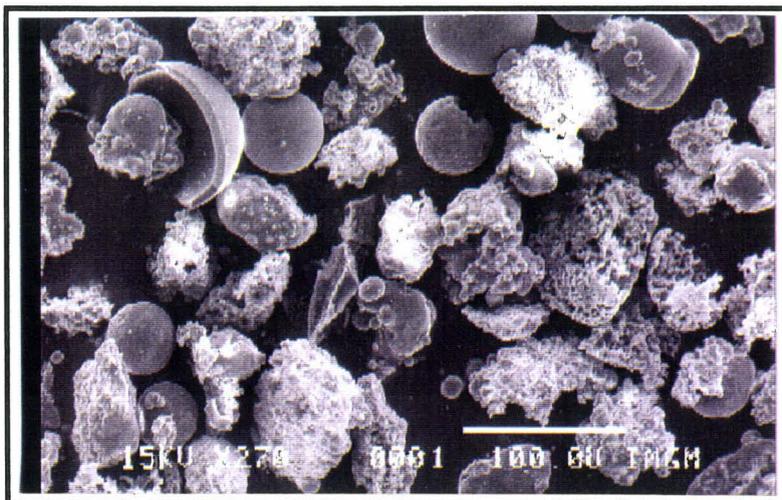
**densité 1.8 à 2.9**

- vue globale : présence de particules de forme irrégulière dont l'analyse qualitative donne Al > Si sans K et toujours particules sphériques.

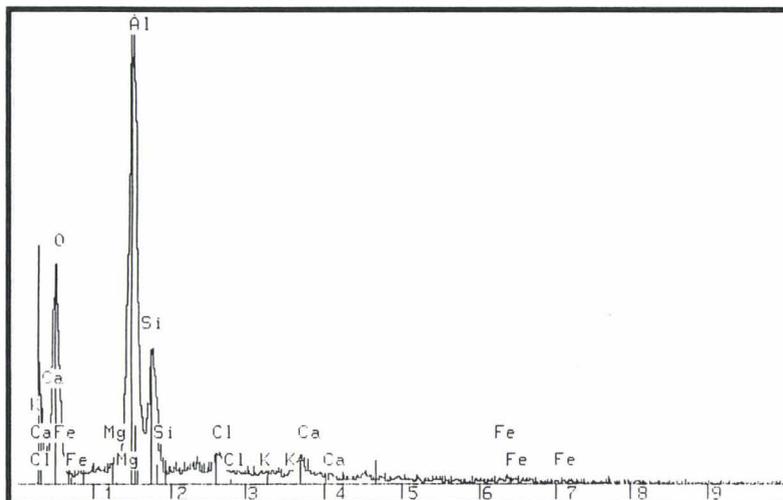


**densité > 2.9**

- très nombreuses particules de forme irrégulière dont l'analyse qualitative donne Al majoritaire, avec toujours un peu de Si.  
(photo sans particule magnétique).



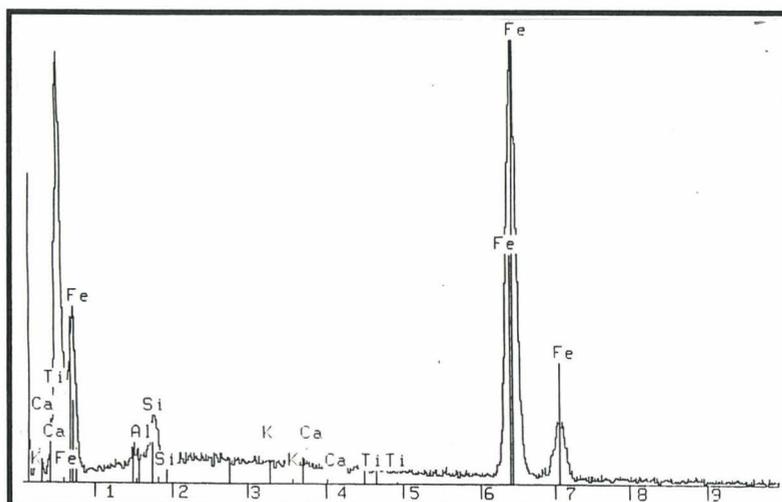
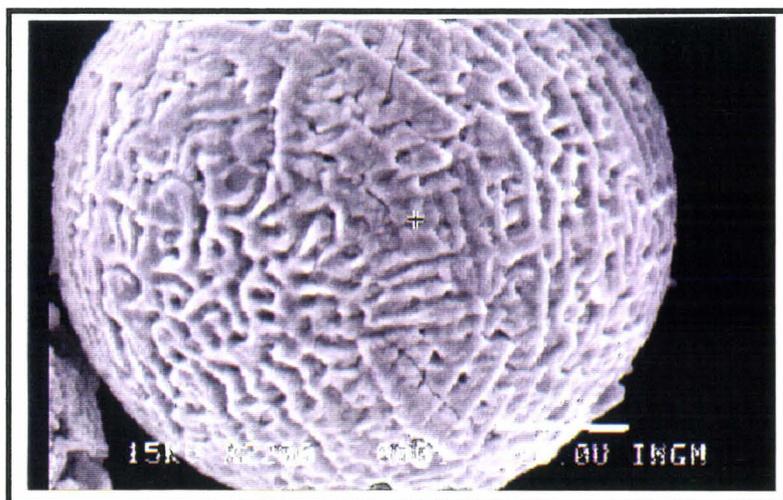
## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)



- analyse qualitative des particules alvéolaires de la classe densimétrique comprise entre 1.2 et 1.8.  
( présence de Si et de Al sous forme d'oxydes, avec Al > Si).

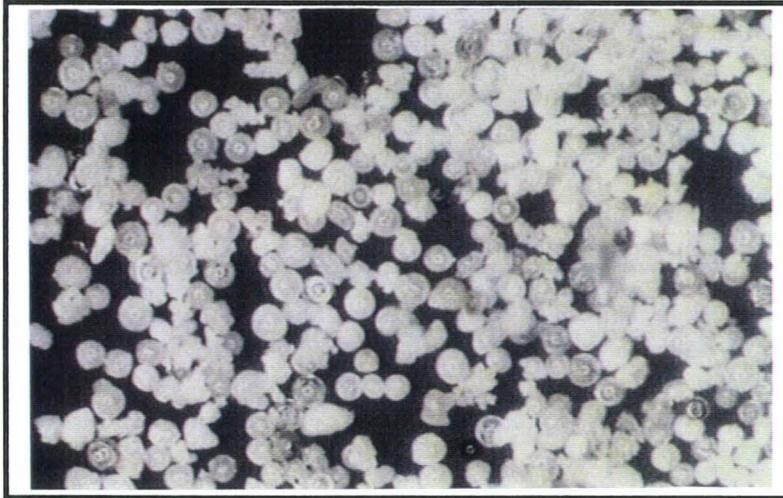
### Particule magnétique

- détails d'une particule magnétique :  
assemblage de petits triangles,  
- l'analyse qualitative indique que l'oxyde de fer est associé à un peu de verre silico-alumineux.



- analyse qualitative de la particule magnétique de la photo précédente.

## CLASSE GRANULAIRE C (25-40 $\mu\text{m}$ )



densité < 1.2

- très nombreux grains sphériques clairs,
- certains sont transparents, d'autres plus opaques et un peu moins sphériques.

— 100  $\mu\text{m}$

densité 1.2 à 1.8

- grains clairs voire transparents, sphériques,
- grains blancs plus ou moins anguleux.

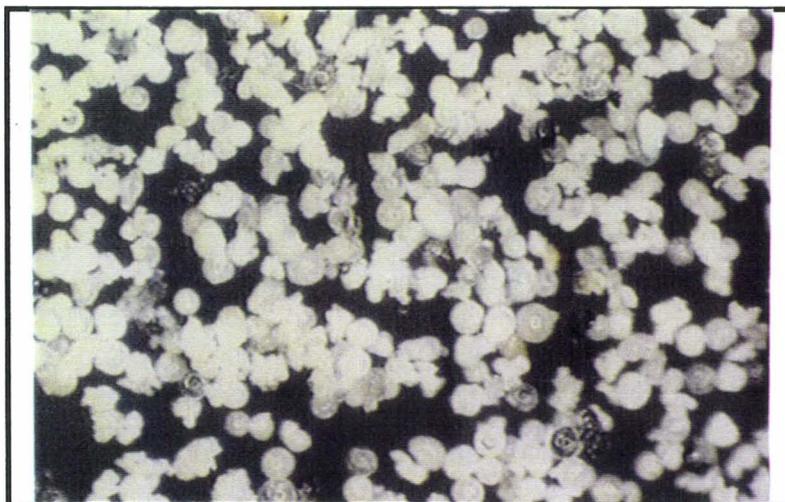
— 200 $\mu\text{m}$



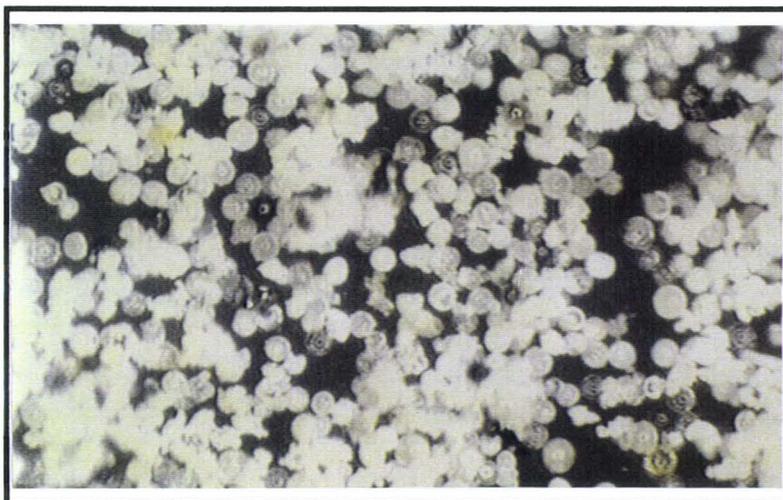
densité 1.8 à 2.9

- grains clairs transparents, sphériques et nombreux grains clairs anguleux,
- rares grains noirs sphériques.

— 200  $\mu\text{m}$



## CLASSE GRANULAIRE C (25-40 $\mu$ m)



densité > 2.9

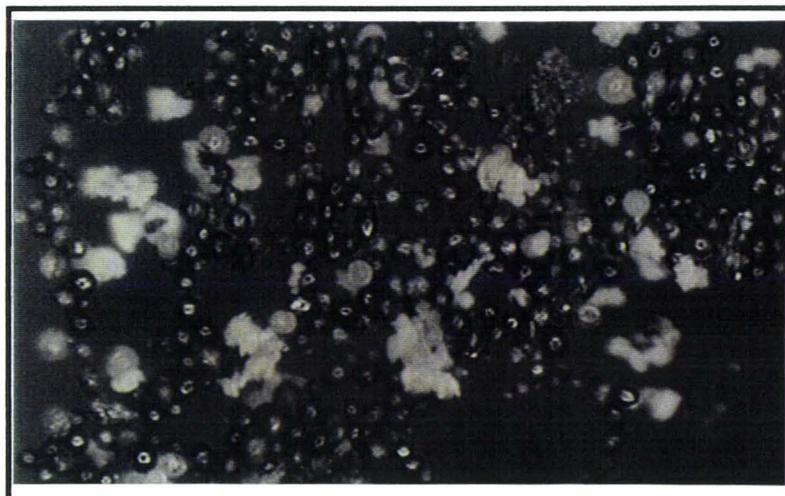
- nombreux grains plus ou moins anguleux,
- grains clairs transparents, sphériques,
- quelques grains foncés.

————— 200  $\mu$ m

densité > 2.9  
particules  
magnétiques

- nombreux grains foncés et sphériques agglomérés,
- quelques grains clairs anguleux.

————— 200  $\mu$ m



**ETUDE**

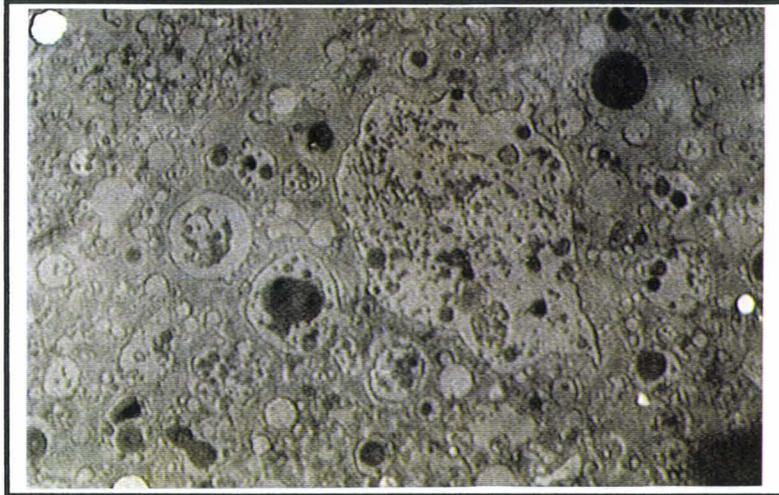
**TOMO**

**MORPHOLOGIQUE**

**DE LA**

**CENDRE BRUTE**

# CENDRES VOLANTES BRUTES

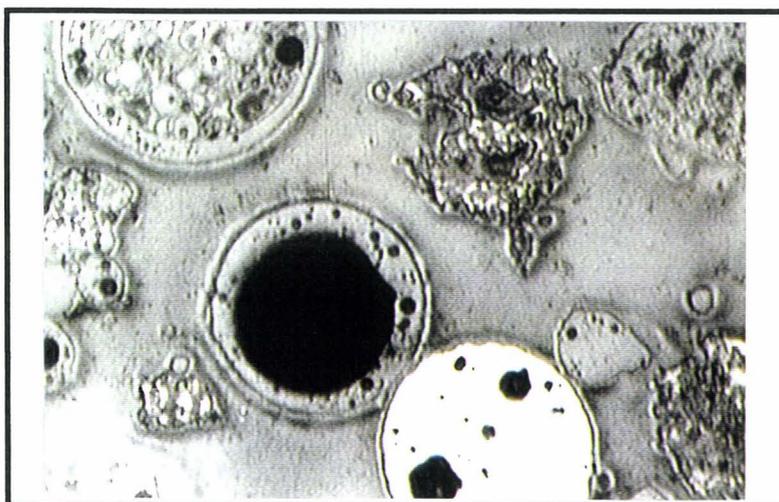
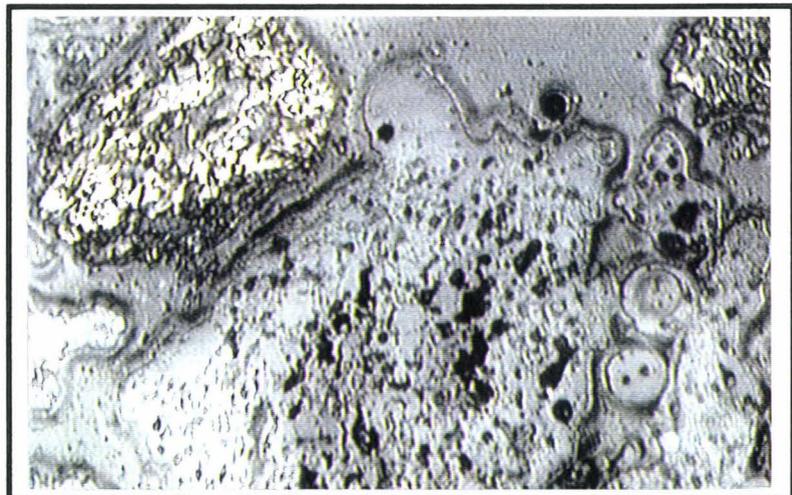


- vue d'ensemble de la cendre brute : quelques particules sphériques blanches (particules métalliques),
- grains sphériques creux ou pleins,
- grains irréguliers massifs gris ou clairs.

— 100µm

- vue d'une particule alvéolaire : forme quelconque avec nombreuses cavités,
- particule imbrûlée de couleur beige, structure ligneuse.

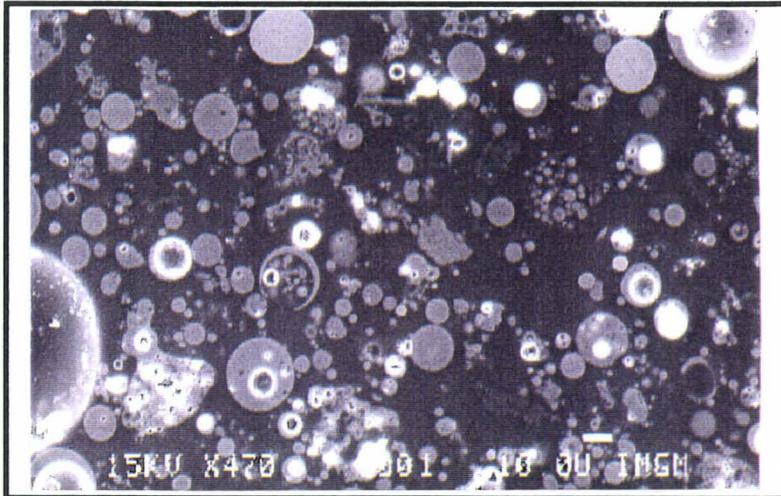
— 40µm



- particules sphériques creuses avec parfois inclusions de microbilles sphériques,
- quelques particules alvéolaires de couleur beige : imbrûlées ou blanches : verre silico-alumineux,
- particule sphérique métallique de couleur blanche.

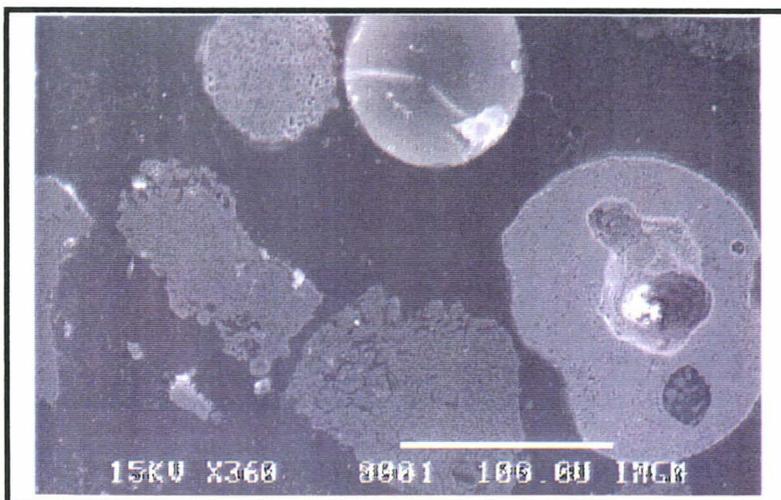
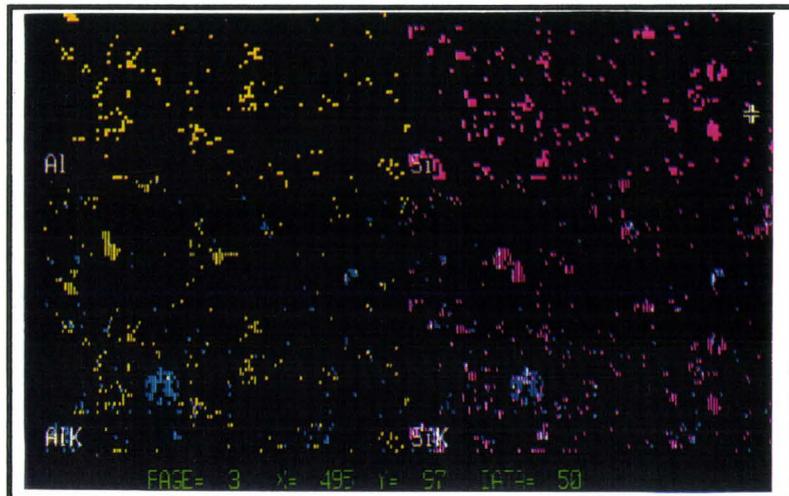
— 40µm

# CENDRES VOLANTES BRUTES



- vue de particules sphériques pleines , creuses, alvéolaires,
- « croissant de lune » avec inclusions de microbilles.

- cartographie de la photo précédente qui montre la complexité globale.



- grain de forme très irrégulière fracturé, l'analyse qualitative donne Al avec O uniquement,
- particule plus ou moins sphérique avec alvéole (Al > Si),
- grain sphérique plein.

**ETUDE**

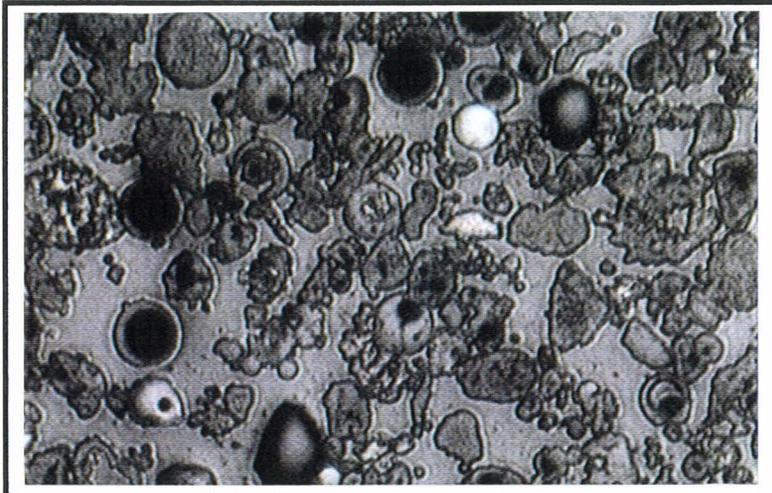
**TOMO**

**MORPHOLOGIQUE**

**DES 4 CLASSES**

**GRANULAIRES**

## CLASSE GRANULAIRE A (>80 $\mu$ m)



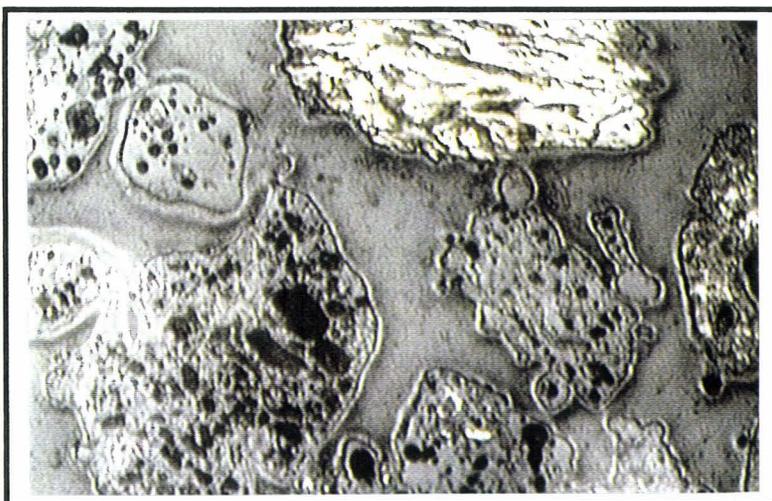
- Vue d'ensemble de la fraction,
- très nombreux grains de forme irrégulière alvéolaire,
- quelques particules de forme circulaire creuses.

— 100 $\mu$ m

- autre vue d'ensemble des particules,
- idem à la vue précédente avec présence de grains irréguliers massifs.



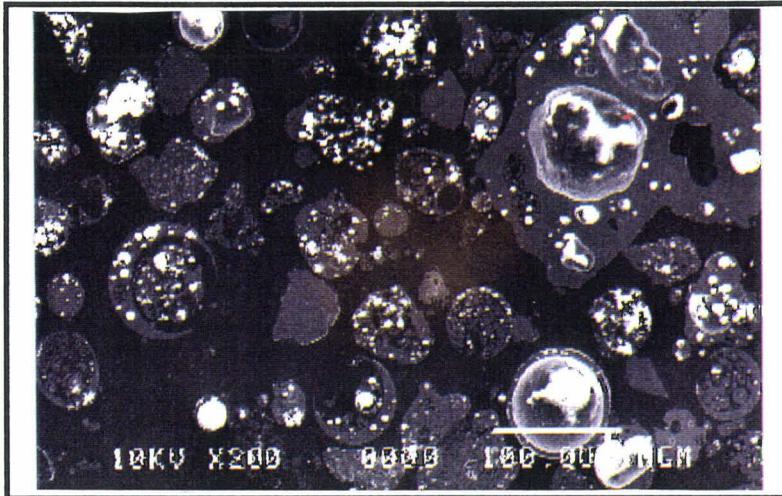
— 100 $\mu$ m



- au centre de la photo : grain alvéolaire silico-alumineux,
- particule imbrûlée de couleur beige, structure ligneuse.

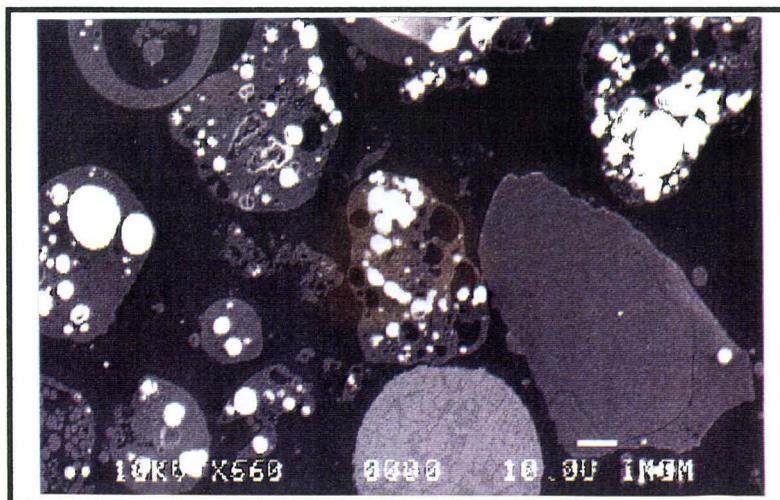
— 40 $\mu$ m

## CLASSE GRANULAIRE A



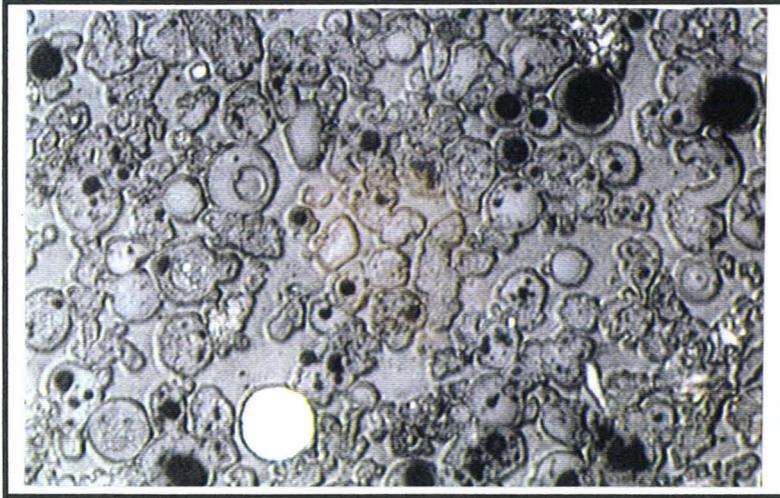
- Vue d'ensemble de la fraction,
- quelques particules sphériques dont certaines avec inclusions,
- grains alvéolaires,
- grains irréguliers massifs.

- Vue d'ensemble de la fraction,
- quelques particules sphériques dont certaines avec inclusions,
- grains alvéolaires,
- grains irréguliers massifs.



- de forme irrégulière, grain massif de quartz,
- grain sphérique avec structure dendritique (particule magnétique),
- grains alvéolaires nombreux,
- grains sphériques avec inclusions de nombreuses microsphères.

## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)

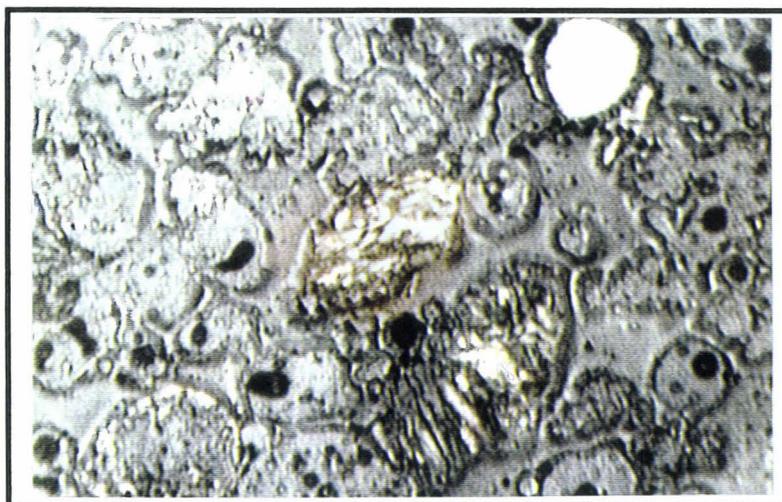
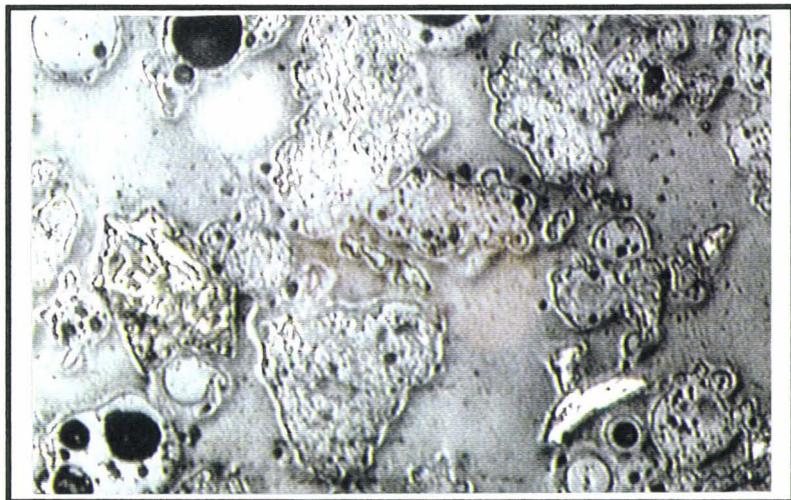


- Vue d'ensemble de la fraction,
- très nombreuses particules alvéolaires,
- quelques grains sphériques pleins,
- quelques grains métalliques sphériques
- toujours des sphères creuses et des imbrûlés.

— 80 $\mu$ m

- particules alvéolaires très présentes,
- quelques grains sphériques pleins ou creux,
- toujours des imbrûlés visibles.

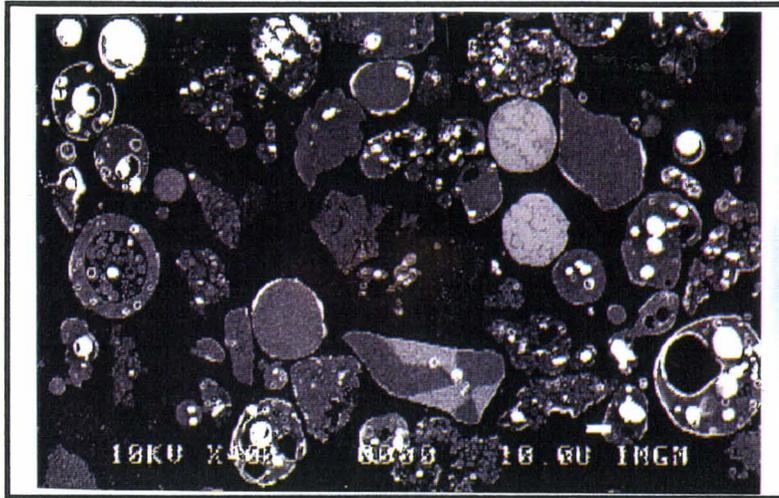
— 40 $\mu$ m



- autre vue avec imbrûlés dont certains contiennent des particules sphériques,
- grains alvéolaires ,
- particule magnétique de couleur blanche.

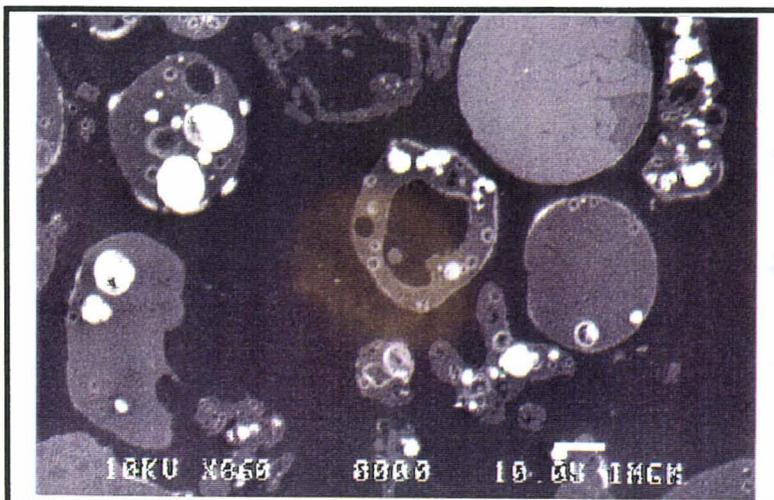
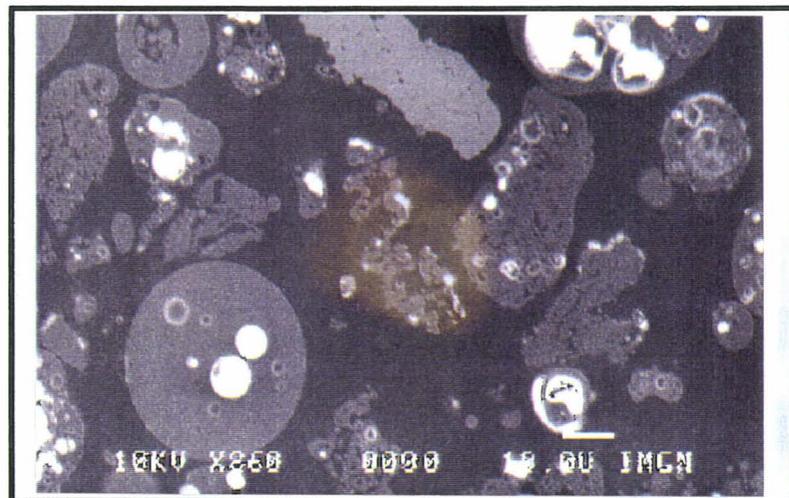
— 40 $\mu$ m

## CLASSE GRANULAIRE B (40-80 $\mu$ m)



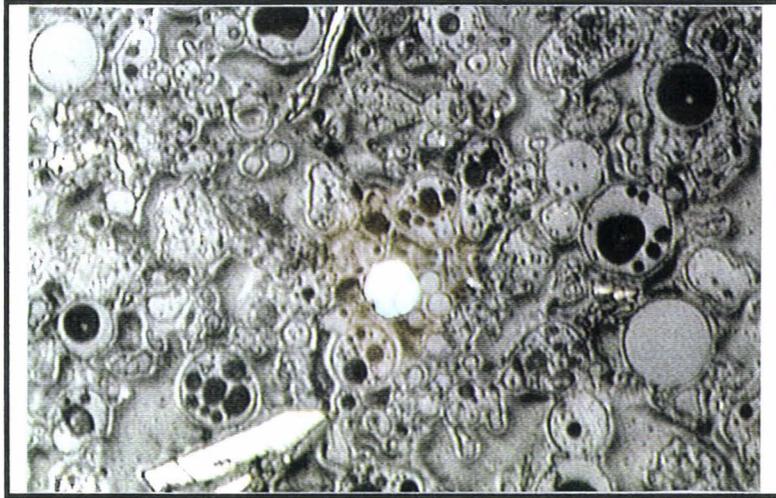
-Vue d'ensemble de la fraction,  
- mêmes remarques que pour la classe A.

- autre vue de classe B qui montre un grain de corindon de couleur gris claire, de forme irrégulière et très fracturé,  
- pas de particule métallique.



- en haut de la photo, structure d'un imbrulé avec à droite une particule magnétique sphérique ,  
- particules creuses toujours visibles.

## CLASSE GRANULAIRE C (25-40 $\mu$ m)

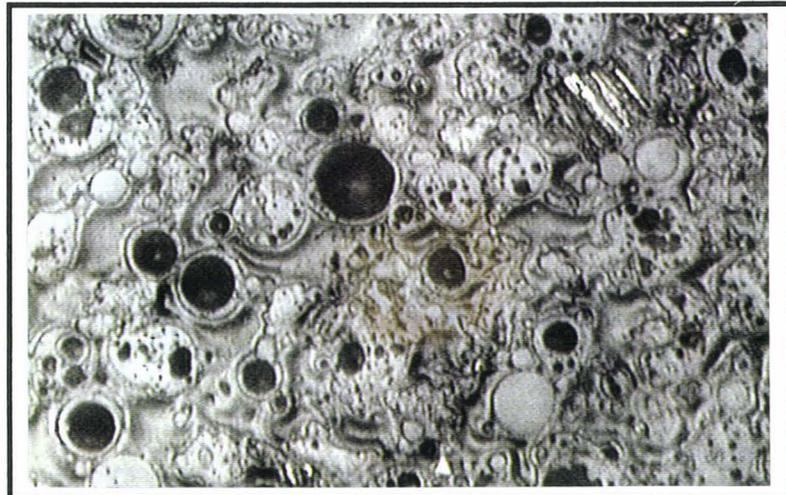


- Vue d'ensemble de la fraction ,
- nombreuses particules de forme irrégulière,
- particules sphériques assez nombreuses creuses avec inclusions,
- particules sphériques pleines.

— 40 $\mu$ m

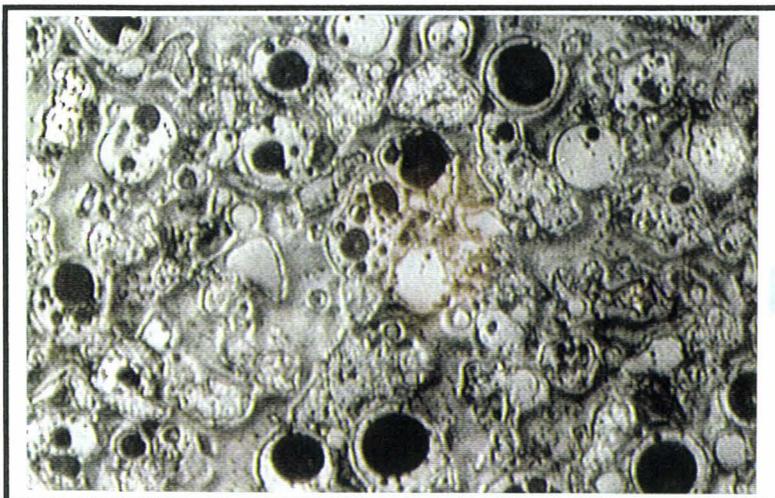
- autre vue d'ensemble de la fraction ,
- nombreuses particules de forme irrégulière,
- particules sphériques assez nombreuses creuses avec inclusions,
- particules sphériques pleines.

— 40 $\mu$ m

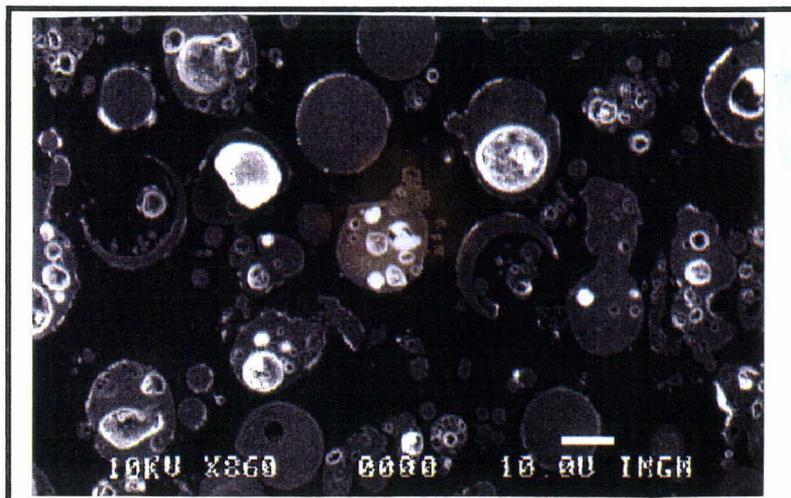


- idem, vue d'ensemble de la fraction ,
- nombreuses particules de forme irrégulière,
- particules sphériques assez nombreuses creuses avec inclusions,
- particules sphériques pleines.

— 40 $\mu$ m

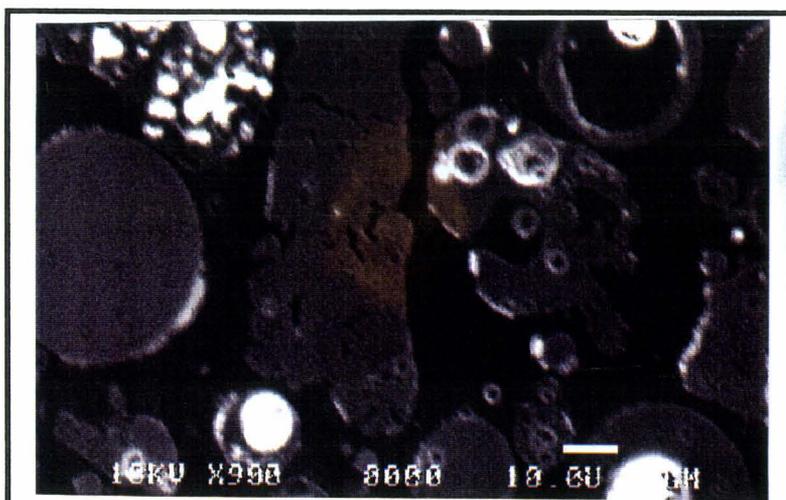
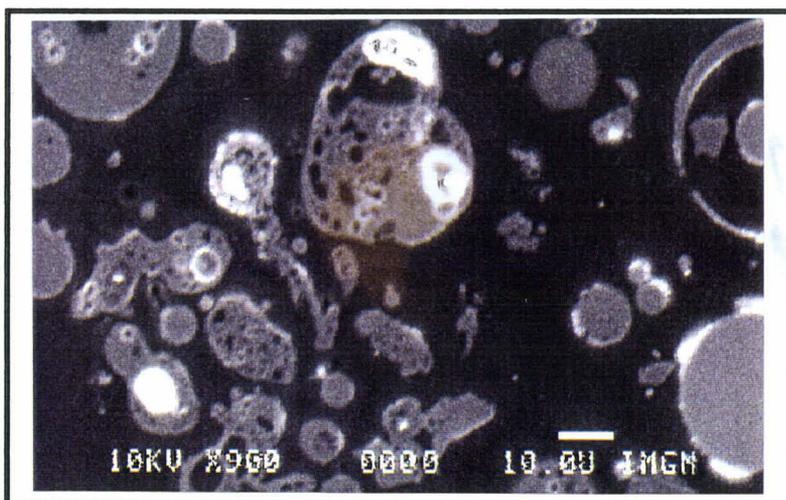


## CLASSE GRANULAIRE C (25-40 $\mu$ m)



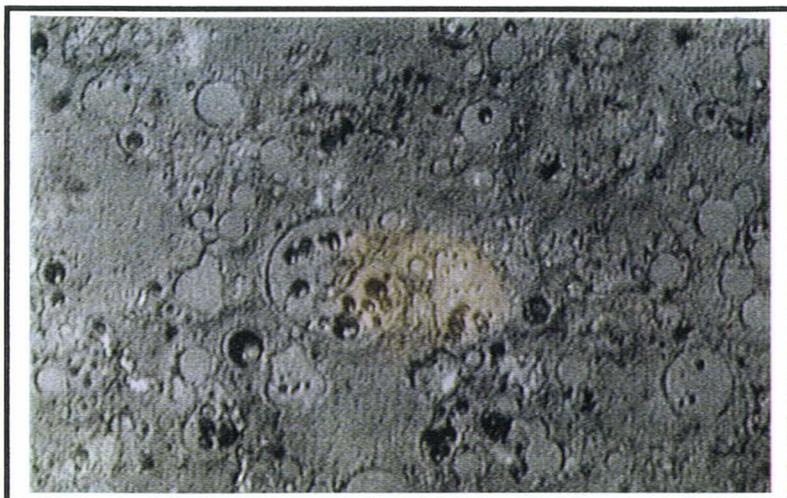
- vue d'ensemble de la fraction,
- nombreuses particules sphériques pleines et creuses avec inclusions,
- quelques « croissants de lune » avec inclusions de micro-billes.

- quelques particules alvéolaires et grains sphériques pleins,
- particule creuse avec inclusion.



- idem aux photos précédentes avec au centre un grain massif de corindon de forme irrégulière et très fracturé,
- peu ou pas d'imbrûlés.

## CLASSE GRANULAIRE D (<25 $\mu$ m)

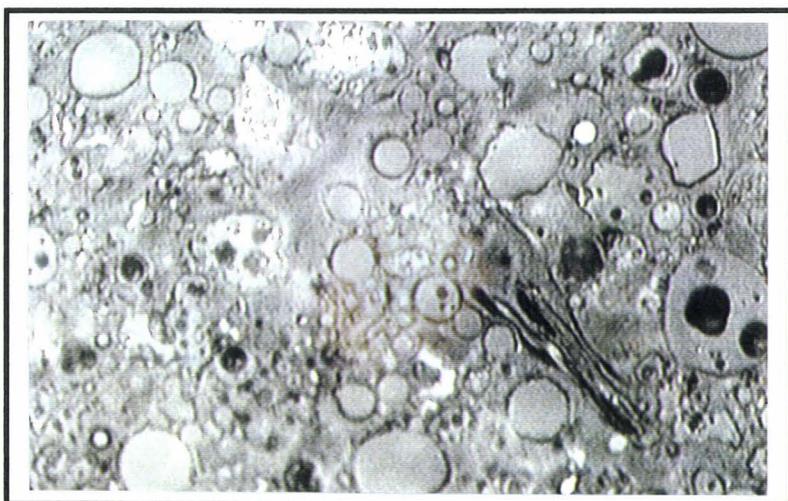


- vue d'ensemble de la fraction,
- peu de particules de forme irrégulière,
- particules sphériques creuses assez nombreuses,
- particules sphériques pleines.

— 20 $\mu$ m

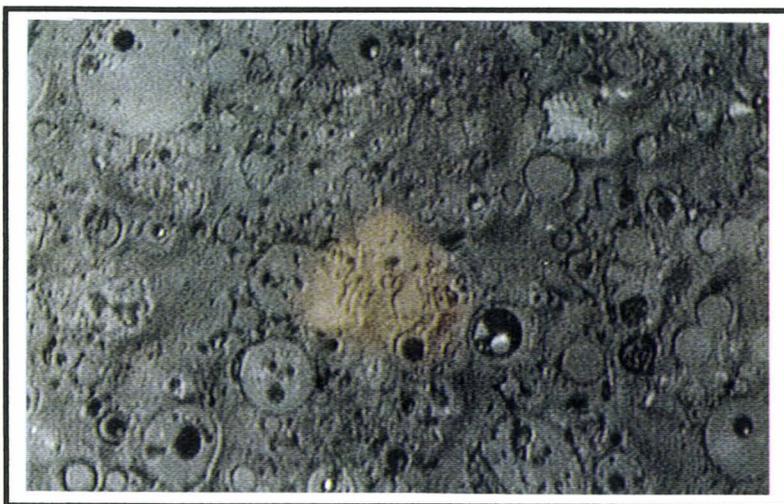
- vue d'ensemble de la fraction,
- peu de particules de forme irrégulière,
- particules sphériques creuses assez nombreuses,
- particules sphériques pleines.

— 20 $\mu$ m

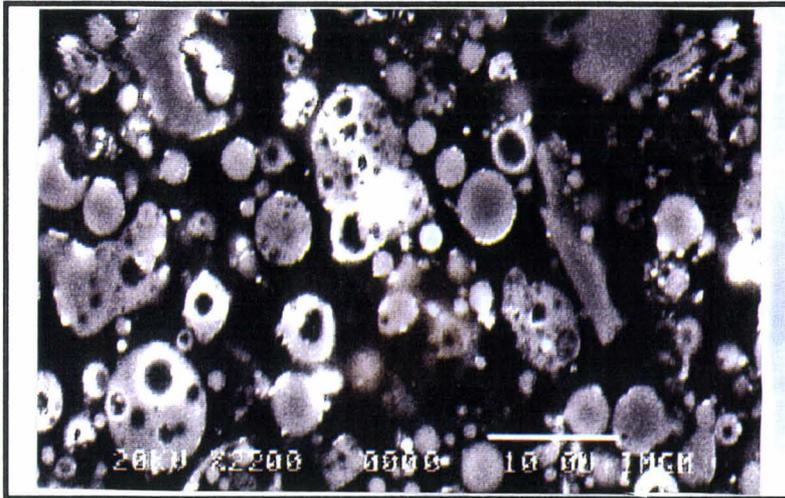


- idem, vue d'ensemble de la fraction,
- peu de particules de forme irrégulière,
- particules sphériques creuses assez nombreuses,
- particules sphériques pleines.

— 20 $\mu$ m

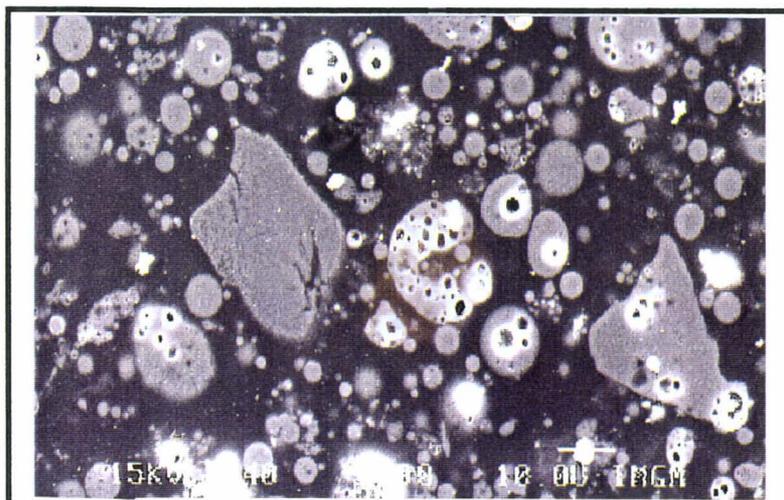
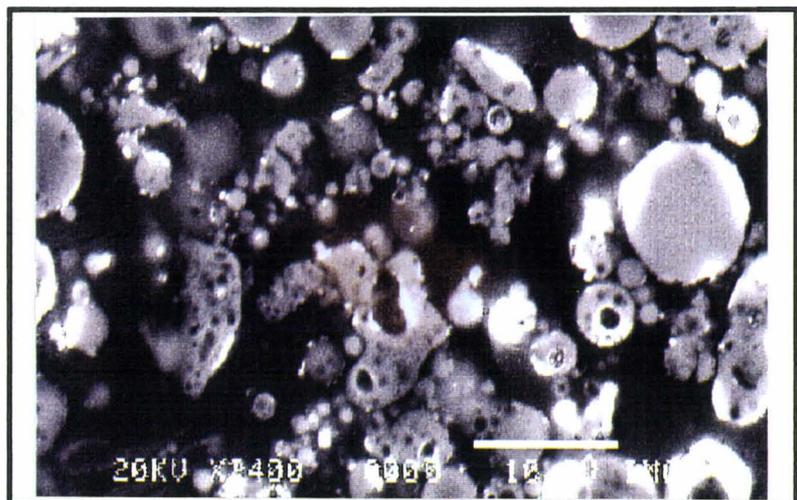


## CLASSE GRANULAIRE D (<25 $\mu$ m)



- grains sphériques souvent pleins,
- quelques grains massifs et quelques particules alvéolaires,
- les grains sphériques sont très nombreux.

- autre vue d'ensemble montre que les particules sphériques sont majoritaires,
- les particules creuses sont moins nombreuses que dans les classes précédentes.



- autre vue de particules sphériques,
- l'analyse qualitative donne souvent Al > Si avec présence de Ca.

LES CONSTITUANTS

MORPHO

DENSIMÉTRIQUES

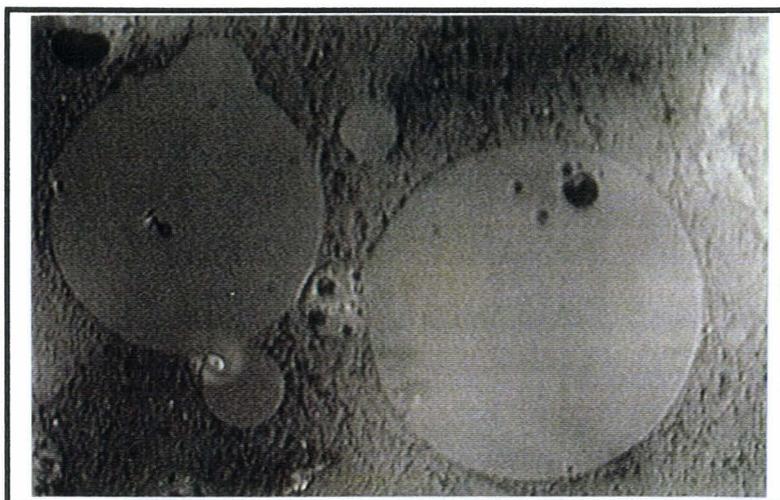
DES CENDRES

VOLANTES

**LES SPHERES**

**PLEINES**

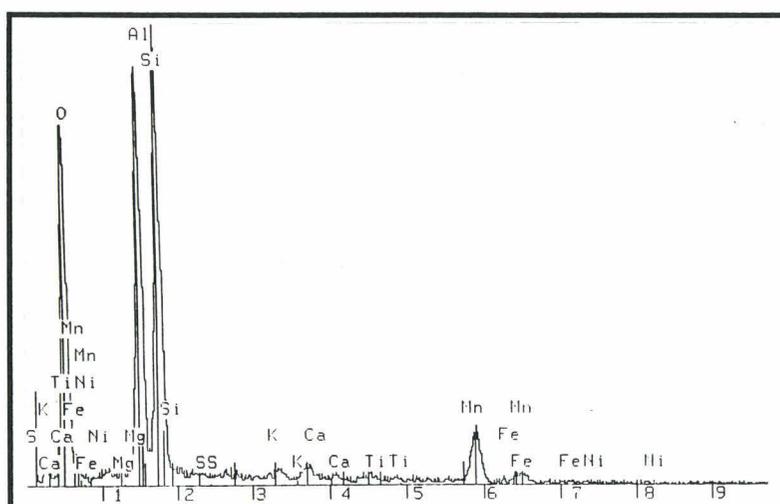
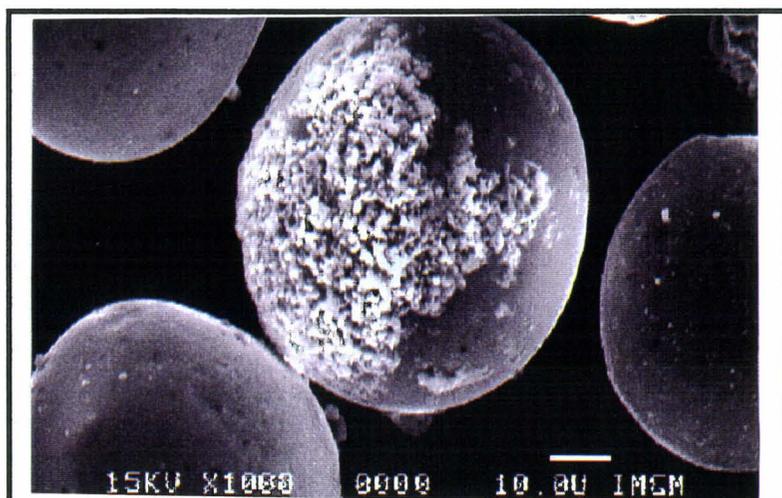
## GRAINS SPHERIQUES PLEINS (CLASSE B)



- vue de détail de la classe B,
- particules sphériques de couleur grise,
- quelques petits trous sphériques.

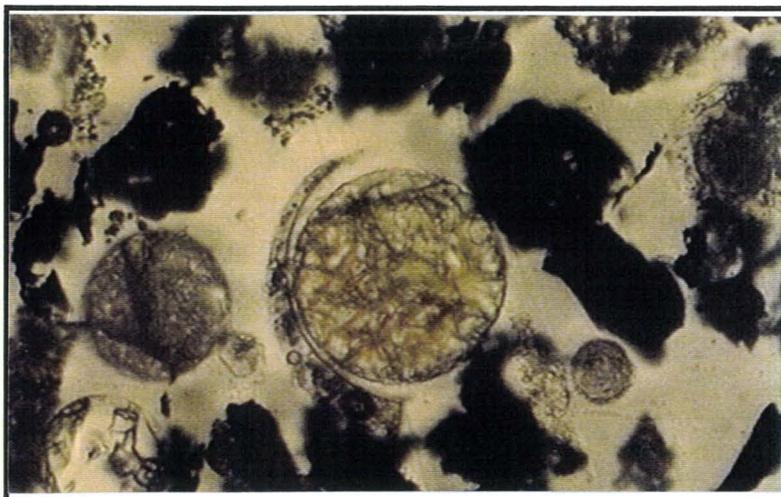
— 20 µm

- idem à la photo précédente mais observations au MEB,
- l'analyse qualitative donne en moyenne  $Si = Al$ ,
- présence de Ca sur la surface, (observation de particules non coupées).



- analyse qualitative d'une sphère pleine qui montre la présence de Mn avec surtout  $Si = Al$ .

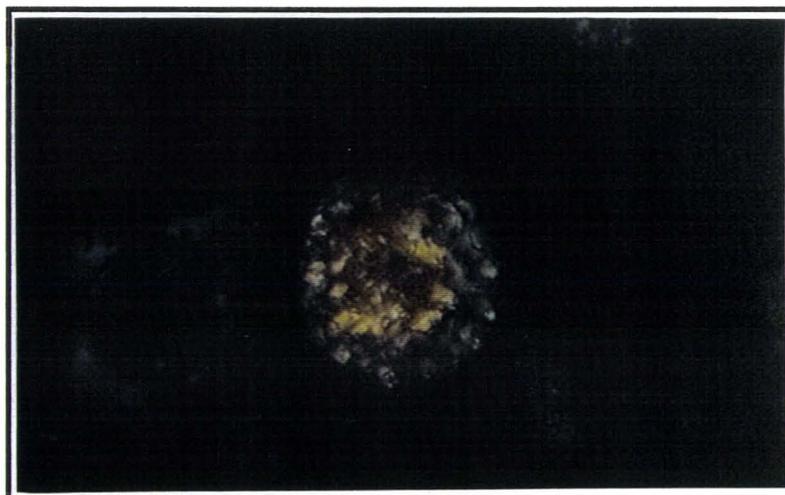
## GRAINS SPHERIQUES PLEINS (CLASSE B3 )



-observations sur lame mince,  
-particule sphérique pleine contenant des aiguilles de silicate d'alumine,  
- présence de nombreuses particules noires (imbrûlés).

————— 50  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente, en lumière polarisée.



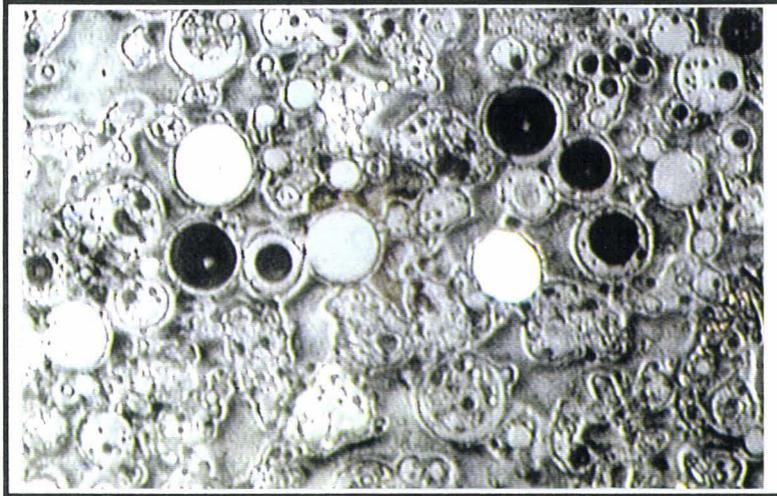
————— 50 $\mu\text{m}$



-autre vue d'une particule sphérique pleine contenant des aiguilles de mullite (silicate d'alumine).

————— 50  $\mu\text{m}$

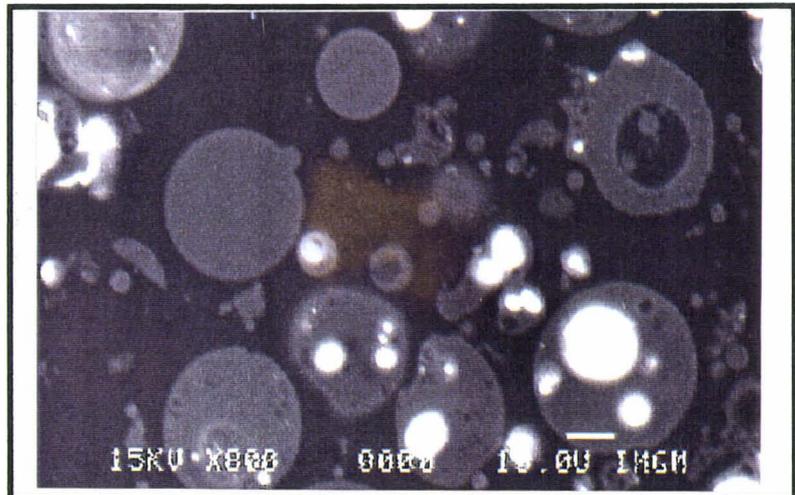
## GRAINS SPHERIQUES PLEINS (CLASSE C)



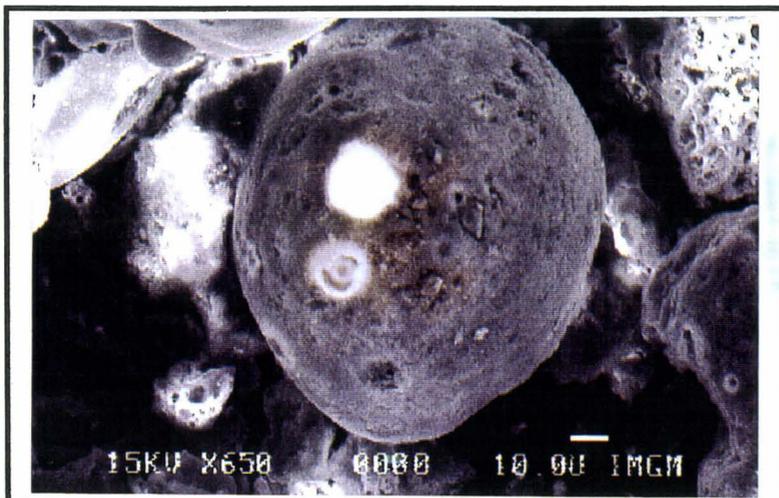
- vue d'ensemble de la classe C,
- présence de particules sphériques de couleur grise ou blanche,
- particules creuses sphériques et particules alvéolaires irrégulières.

— 40 µm

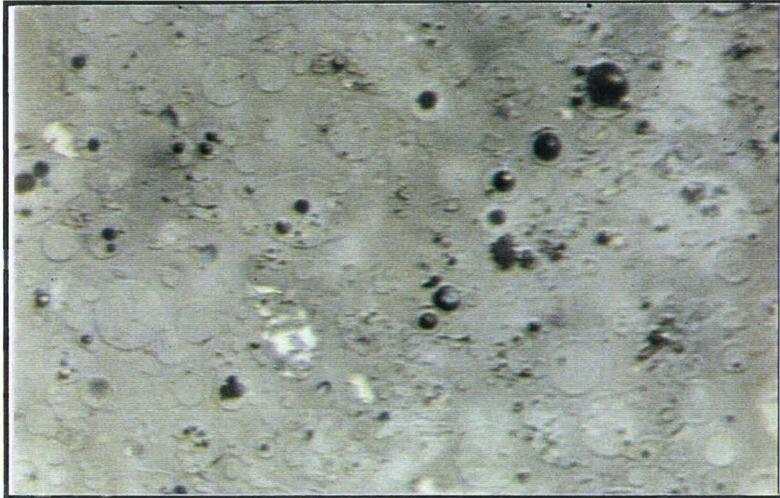
- idem à la photo précédente mais observations au MEB,
- l'analyse qualitative donne en moyenne  $Si = Al$  et présence de Ca.



- détails d'un grain sphérique observé au MEB,
- l'analyse qualitative donne  $Si = Al$  et pas de K ( certainement sphère pleine), (observation de particules non coupées).



## GRAINS SPHERIQUES PLEINS (CLASSE D3)



- vue d'ensemble de la classe D,
- présence de particules sphériques pleines, de couleur grise,
- particules creuses sphériques et particules alvéolaires irrégulières.

— 20  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente,
- particules sphériques creuses et présence de trous circulaires dans les sphères pleines.

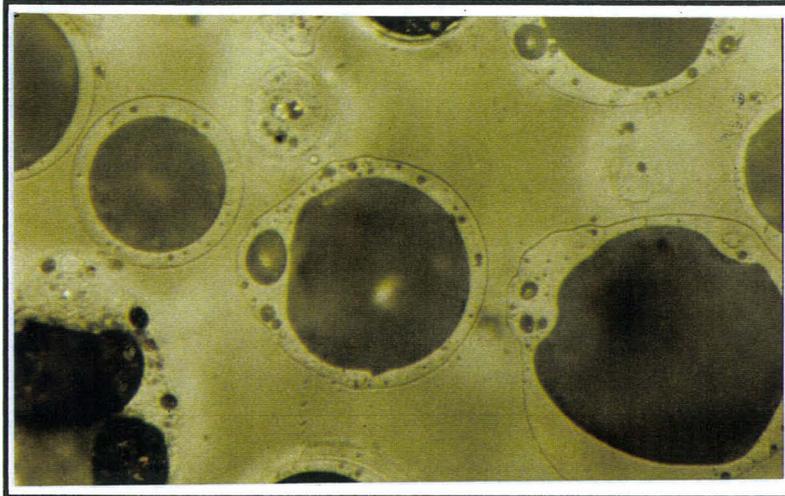
— 20  $\mu\text{m}$



**LES SPHERES**

**CREUSES**

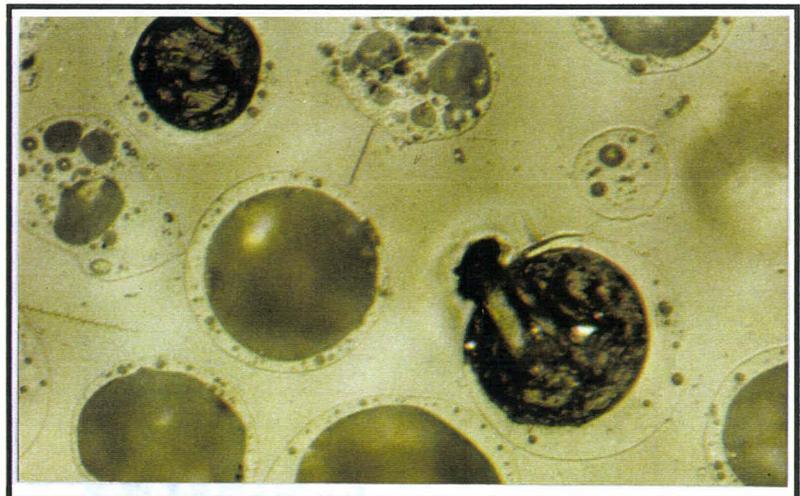
## LES SPHERES CREUSES (CLASSE A5)



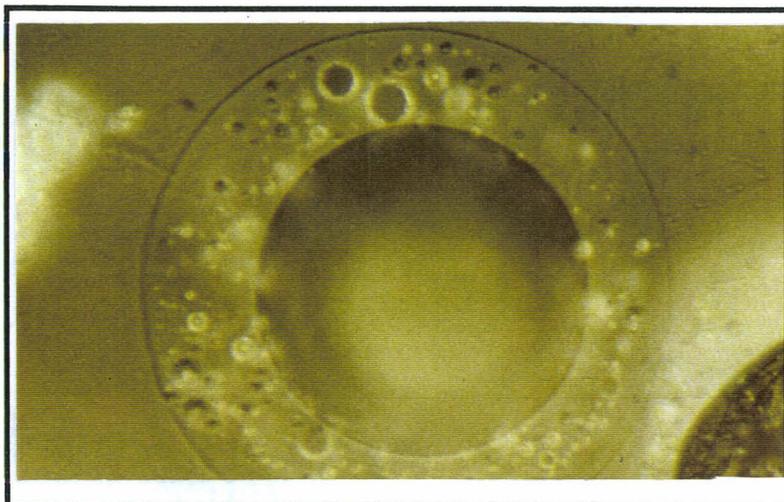
- particules creuses de forme sphérique,
- épaisseur de coquille plus ou moins importante,
- alvéoles dans coquille.

— 40  $\mu\text{m}$

- couleur grise en LPNA,
- pouvoir réflecteur assez faible,
- réflexions internes claires en LPA,
- isotropie : verre silicaté.



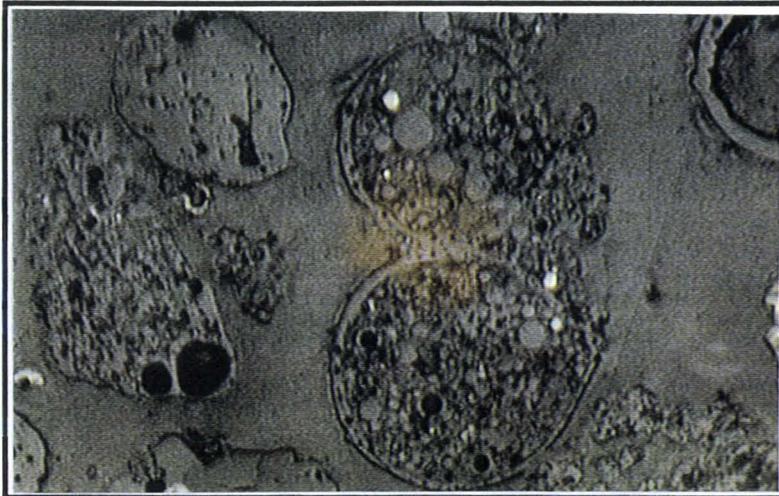
— 40  $\mu\text{m}$



- détails de grains sphériques creux,
- alvéoles dans la carapace de forte épaisseur.

— 20  $\mu\text{m}$

## LES SPHERES CREUSES (CLASSE A3)

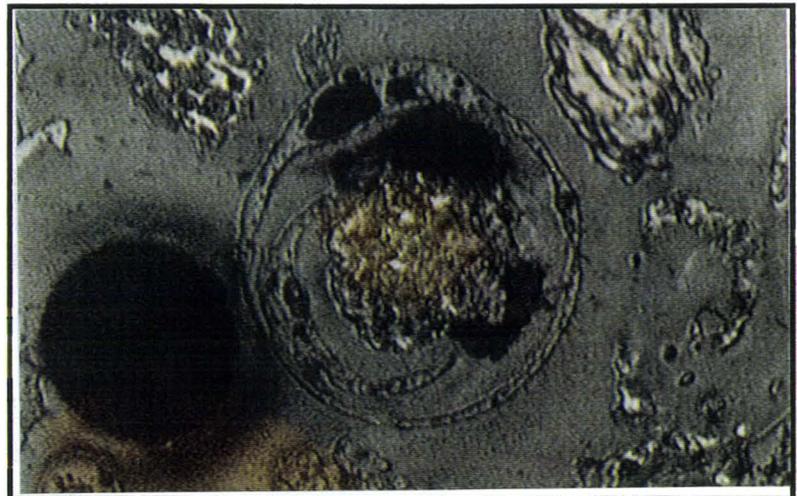


- particules creuses de forme sphérique,
- épaisseur de coquille faible,
- très nombreuses inclusions de micro-billes pleines ou creuses.

— 40  $\mu\text{m}$

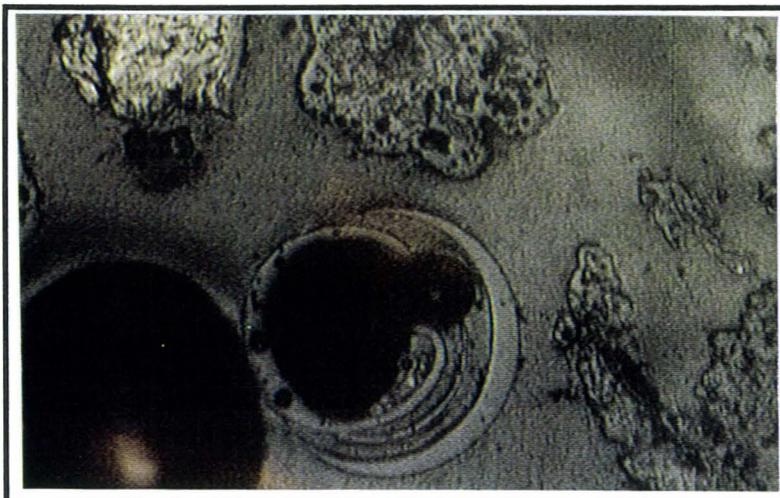
- Autre particule sphérique creuse avec inclusions d'une partie de coquille et d'un nodule de forme très irrégulière.

— 40  $\mu\text{m}$

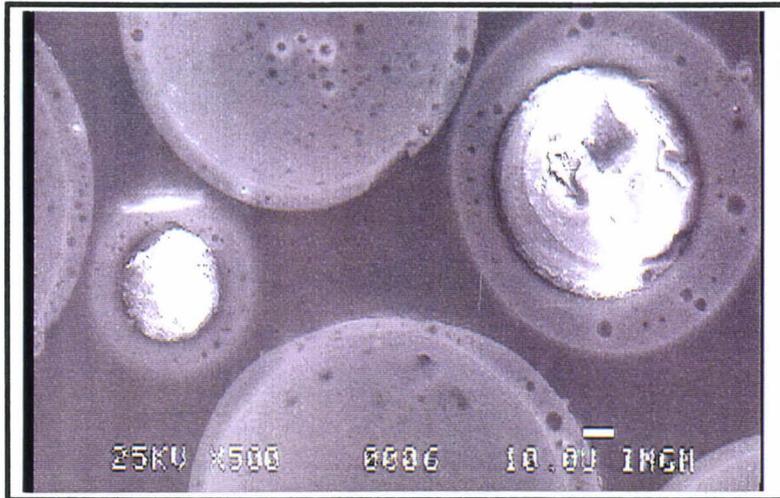


- « croissants de lune » imbriqués les uns dans les autres avec inclusions de quelques micro-billes dont une creuse.

— 40  $\mu\text{m}$

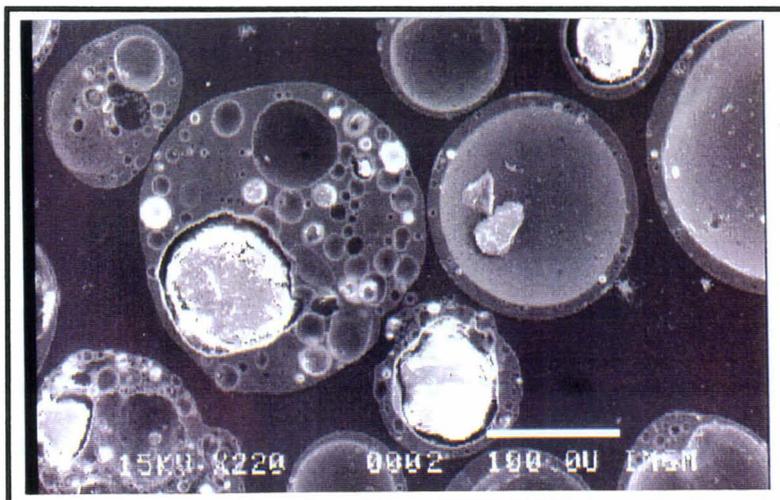
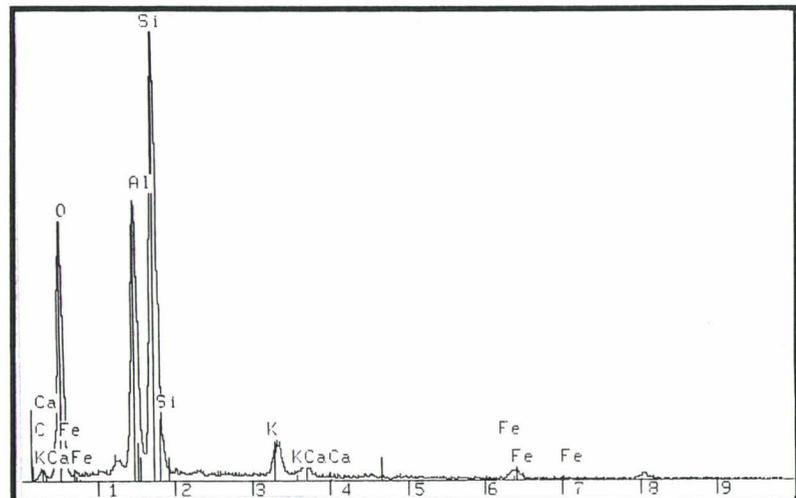


## LES SPHERES CREUSES (CLASSE A5)



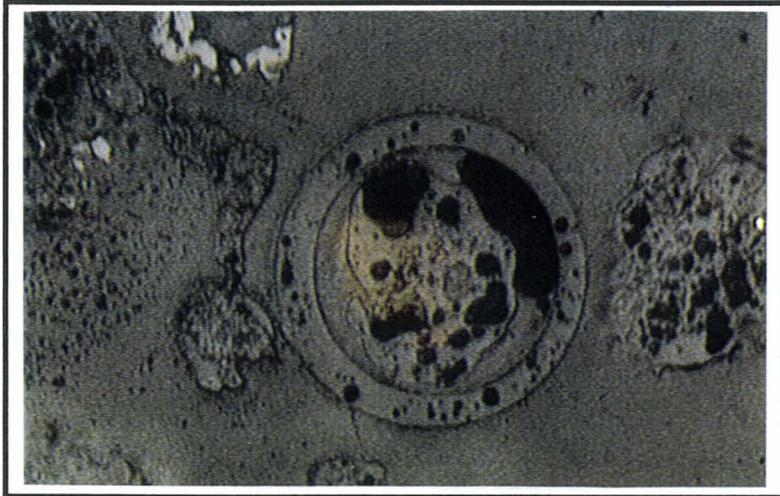
- particules creuses de forme sphérique,
- épaisseur de coquille plus ou moins importante,
- trous dans coquille non débouchants,
- présence d'un nodule interne.

- analyse qualitative de la carapace : Si, Al et K (toujours exprimés sous forme d'oxydes).



- détails de grains sphériques creux avec nodules dont l'analyse qualitative montre la présence de Si pur.

## LES SPHERES CREUSES (CLASSE A3)

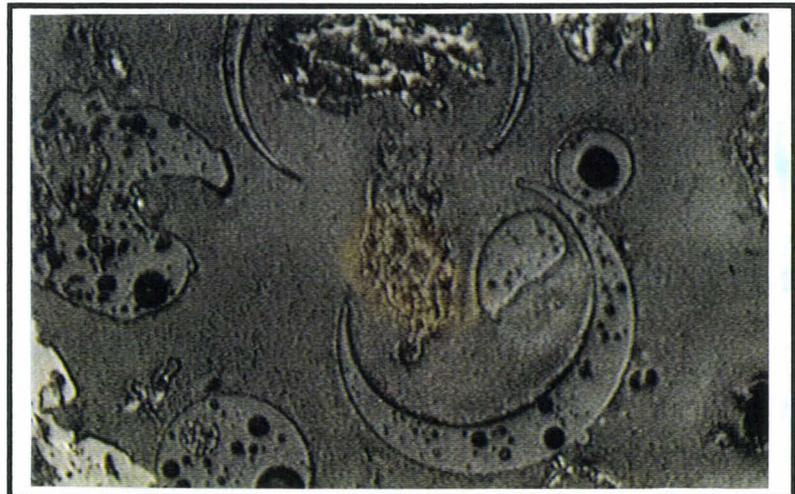


- particules creuses de forme sphérique,
- trous dans coquille non débouchants,
- inclusion d'un nodule alvéolaire.

— 40  $\mu\text{m}$

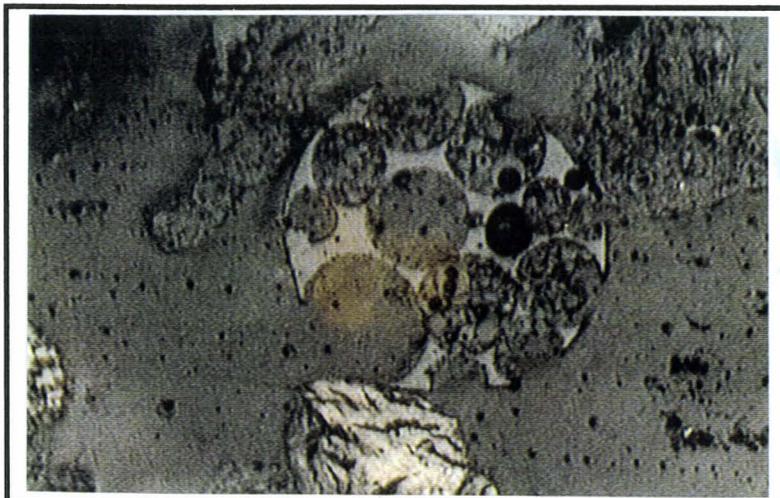
- particules en forme de croissant de lune (trous non débouchants et en dessous sphères avec un trou non concentrique rempli de micro-billes.

— 40  $\mu\text{m}$

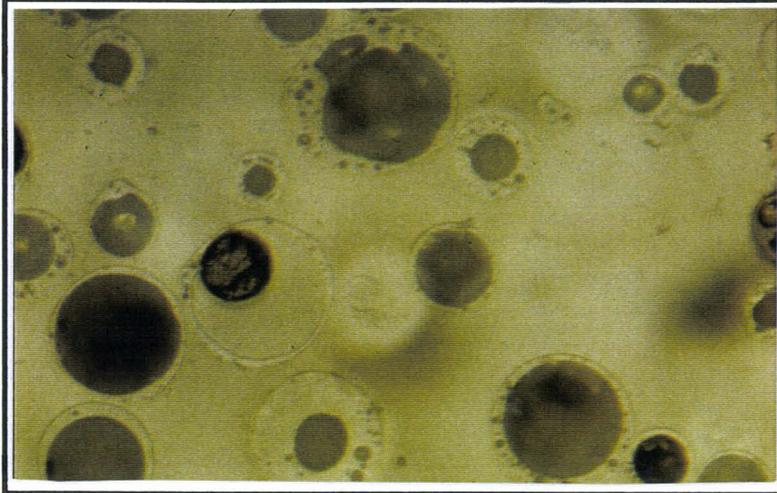


- grains sphériques avec multi-alvéoles ouvertes ou non dont certaines contiennent des micro-billes parfois creuses.

— 40  $\mu\text{m}$



## LES SPHERES CREUSES (CLASSE B5)

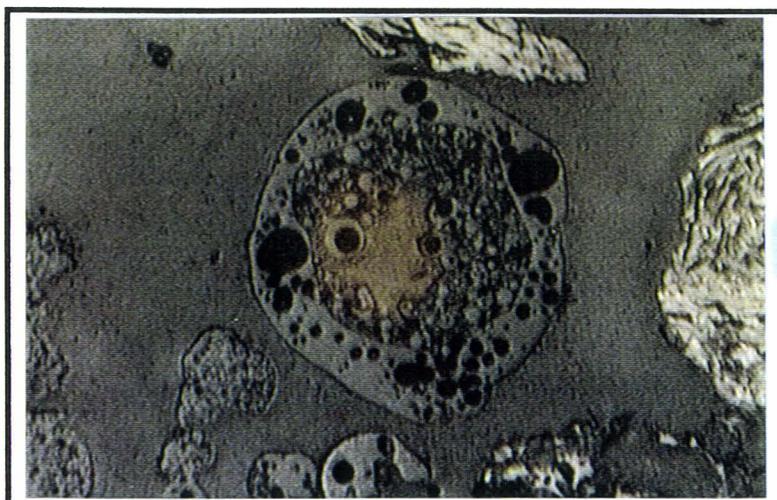
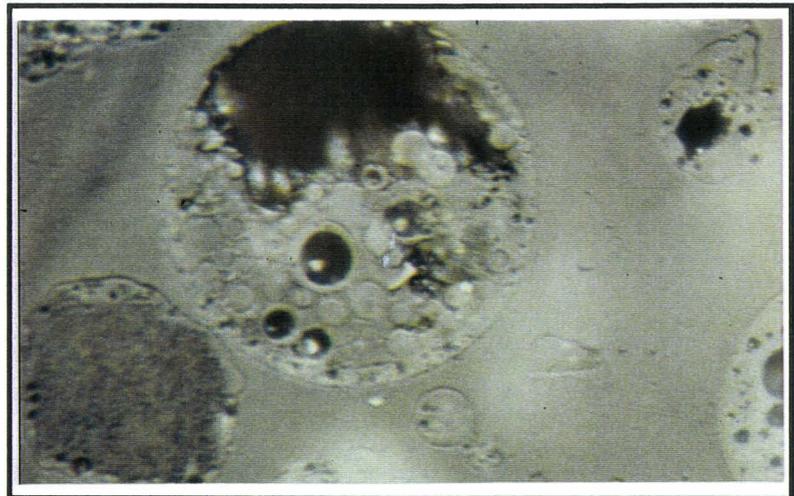


- particules creuses de forme sphérique,
- épaisseur de coquille plus ou moins importante,
- trous dans coquille non débouchants.

— 40  $\mu\text{m}$

- couleur grise en LPNA,
- pouvoir réflecteur assez faible,
- réflexions internes claires en LPA, sans anisotropie: verre silicaté,
- inclusions de petites particules sphériques pleines et creuses.

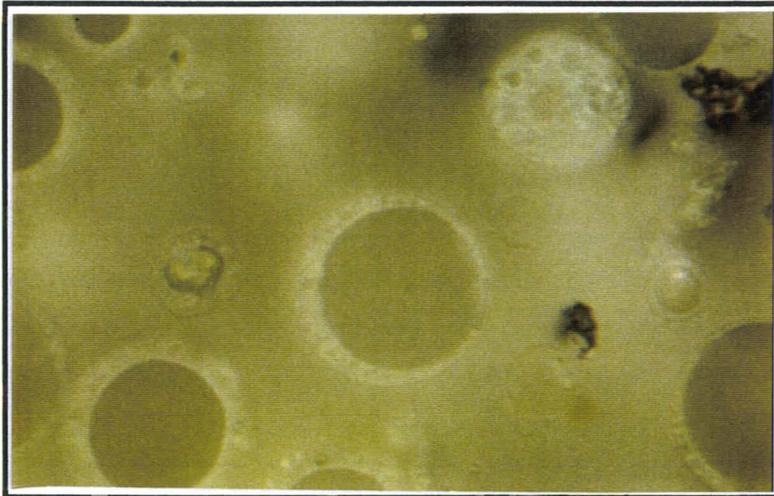
— 20  $\mu\text{m}$



- détails de grains sphériques creux,
- nombreuses inclusions de micro-sphères pleines ou creuses.

— 20  $\mu\text{m}$

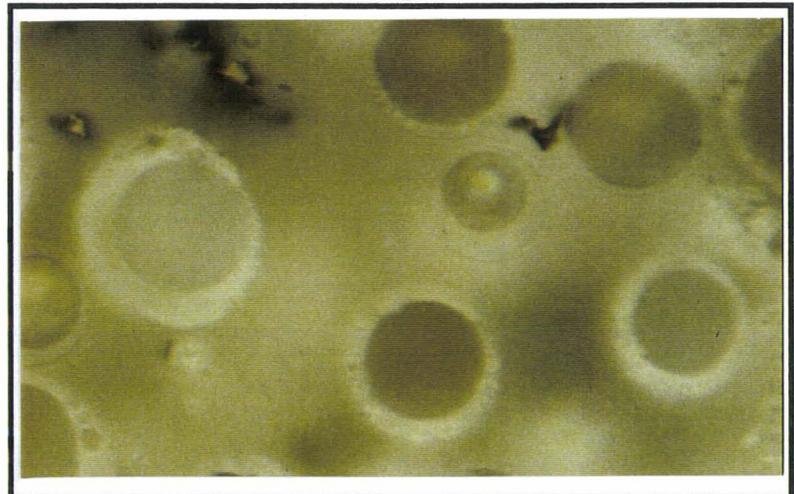
## LES SPHERES CREUSES (CLASSE C5)



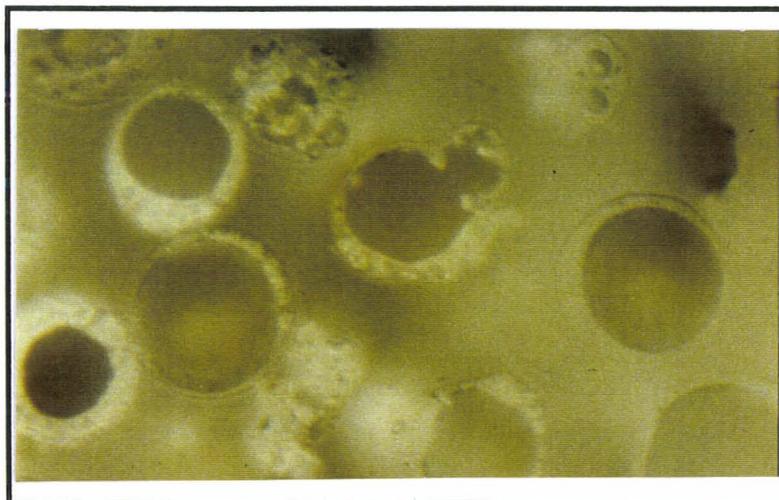
- particules creuses de forme sphérique,
- épaisseur de coquille plus ou moins importante,
- trous dans coquille non débouchants
- propriétés des verres silicatés.

— 20  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente.



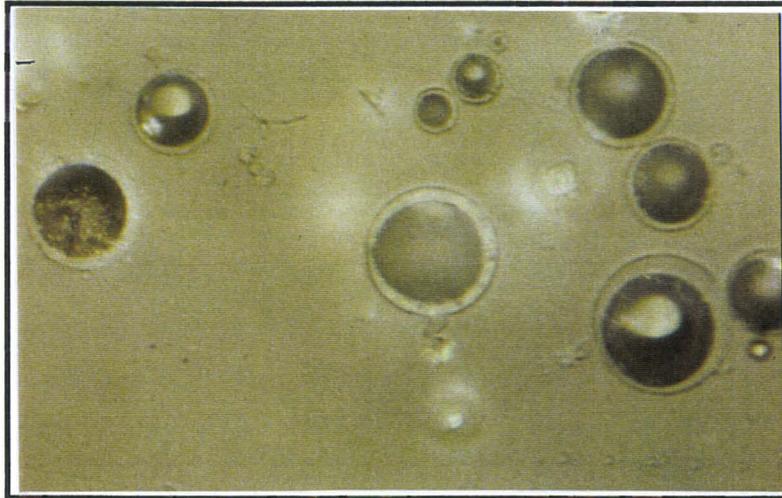
— 20  $\mu\text{m}$



- idem aux photos précédentes,
- toujours particules sphériques creuses dont certaines sont multilobes.

— 20  $\mu\text{m}$

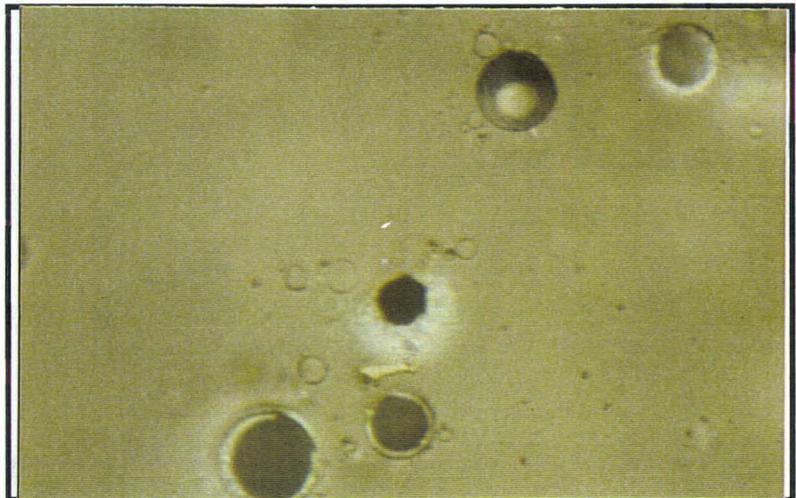
## LES SPHERES CREUSES (CLASSE D5)



- particules creuses de forme sphérique,
- épaisseur de coquille plus ou moins importante,
- trous dans coquille non débouchants.
- propriétés des verres silicatés.

— 20  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente,
- certaines particules creuses ont une taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ .

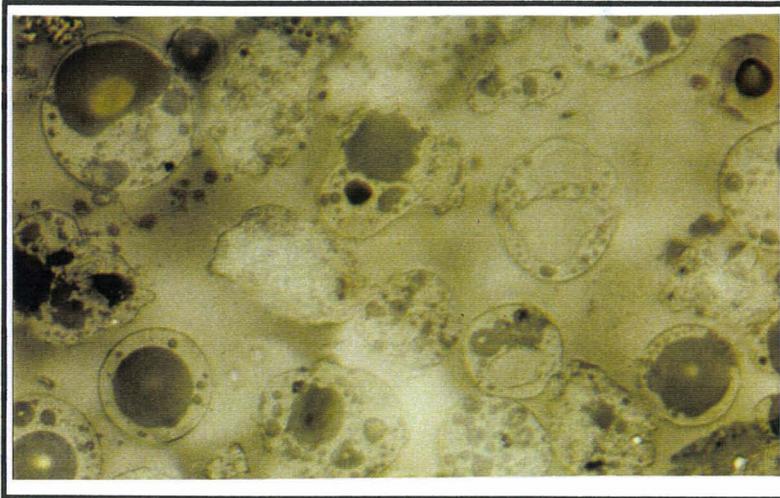


— 20  $\mu\text{m}$

**LES PARTICULES**

**ALVEOLAIRES**

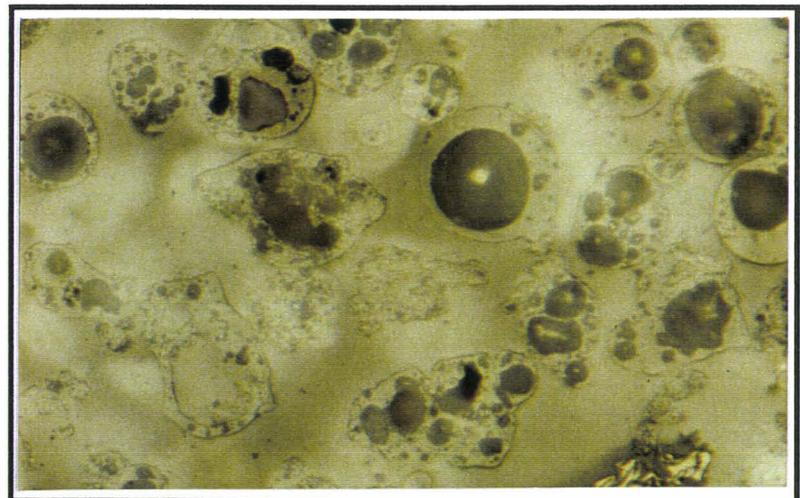
## PARTICULES ALVEOLAIRES (CLASSE A4)



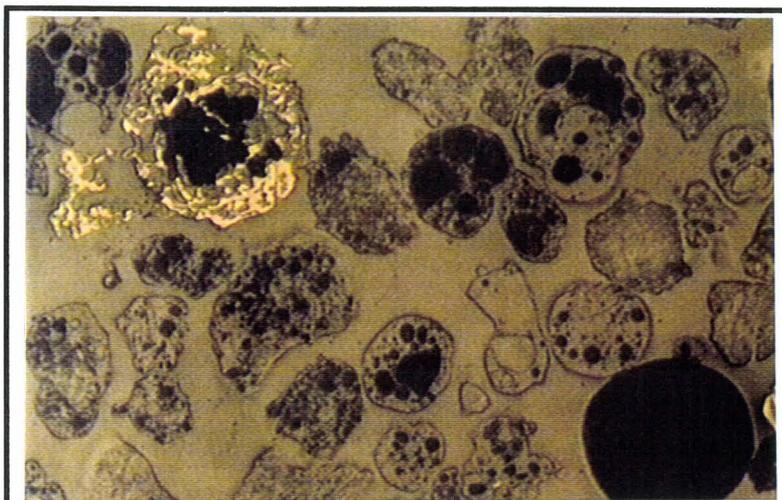
- particules alvéolaires de forme irrégulière,  
- et particules sphériques creuses avec des épaisseurs de carapace plus importantes que dans les classes 5.

— 40  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente,  
- présence d'un imbrûlé (en bas à droite de la photo).



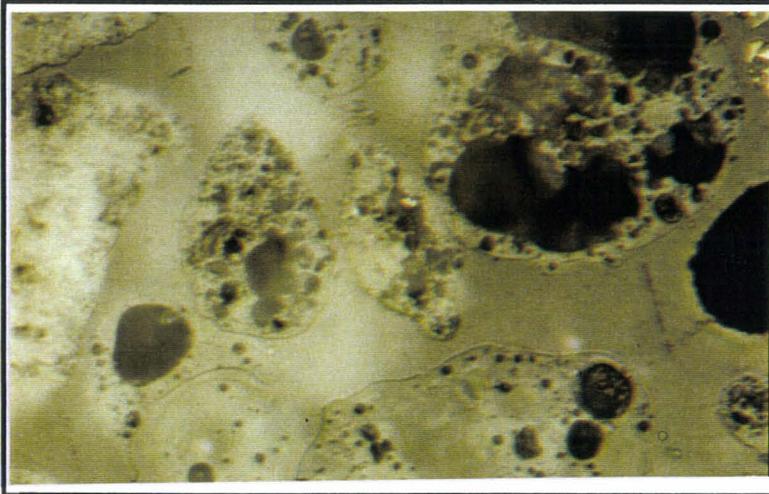
— 40  $\mu\text{m}$



- particules alvéolaires de forme irrégulière,  
- présence d'un imbrûlé (couleur beige), et de grains plus massifs.

— 40  $\mu\text{m}$

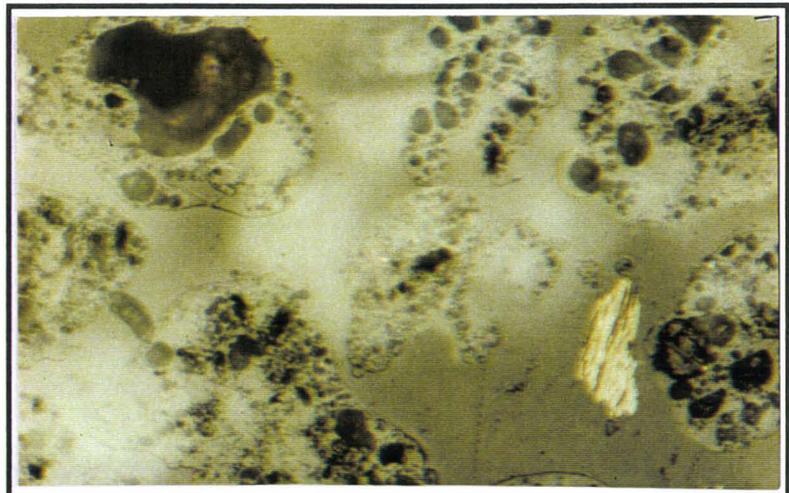
## PARTICULES ALVEOLAIRES (CLASSE B4)



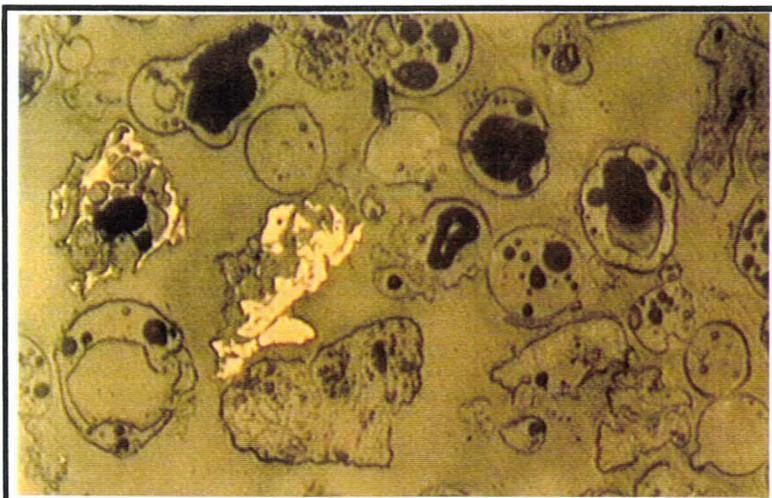
- particules alvéolaires de forme irrégulière,
- couleur grise en LPNA,
- pouvoir réflecteur faible,
- diffusion en LPA : verre silicaté.

— 20  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente,
- présence d'un imbrûlé (en bas à droite de la photo).



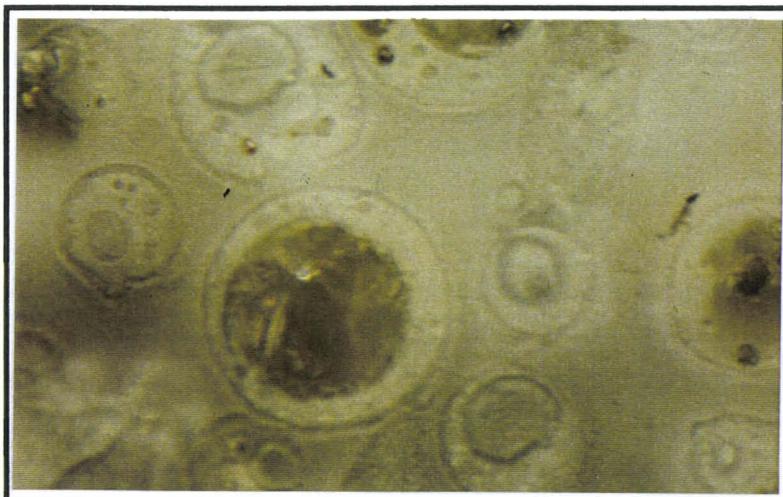
— 20  $\mu\text{m}$



- particules alvéolaires de forme irrégulière,
- grains plus sphériques pleins,
- présence de grains massifs irréguliers et d'imbrûlés (couleur beige).

— 40  $\mu\text{m}$

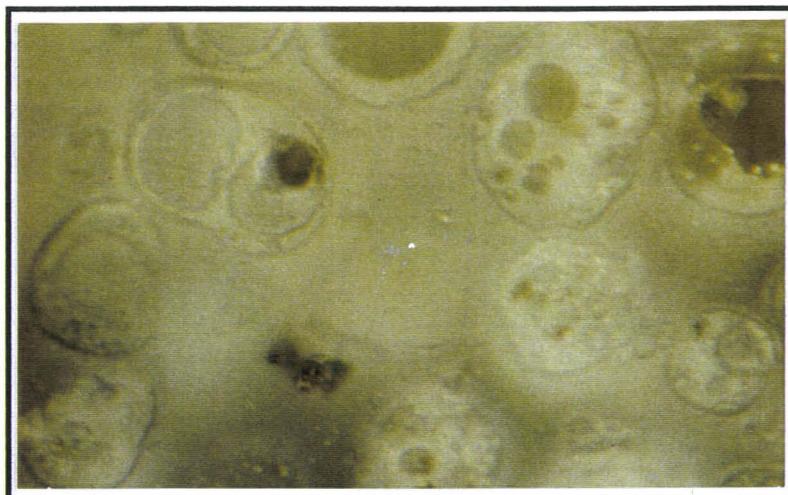
## PARTICULES ALVEOLAIRES (CLASSE C4)



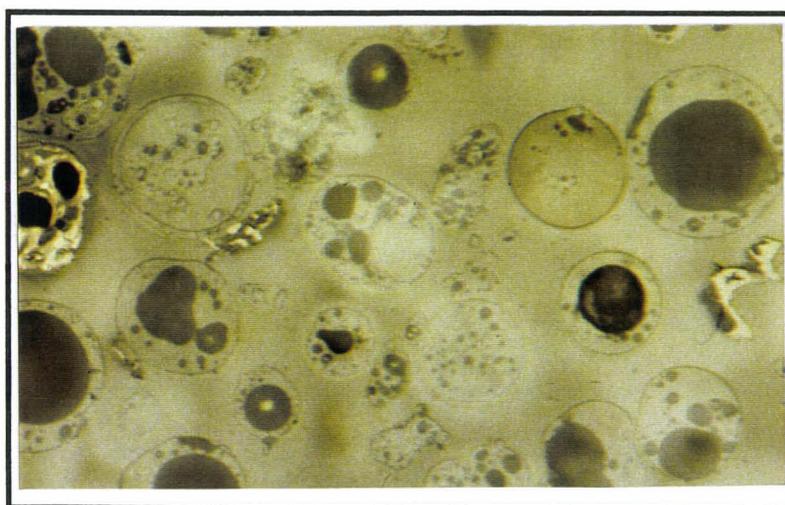
- particules alvéolaires de forme irrégulière,  
- et particules sphériques creuses avec des épaisseurs de carapace plus importantes que dans les classes 5.

— 20  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente,  
- avec un bilobe et des grains alvéolaires.



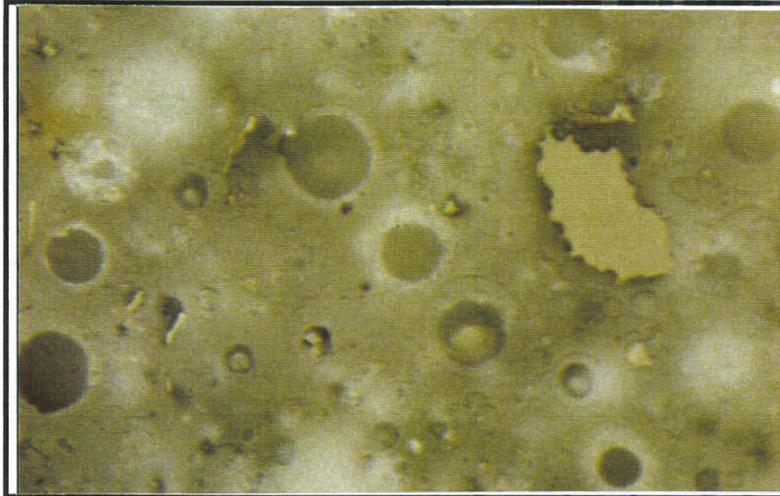
— 20  $\mu\text{m}$



- idem aux photos précédentes,  
- toujours particules sphériques creuses avec carapace de forte épaisseur et imbrûlé.

— 20  $\mu\text{m}$

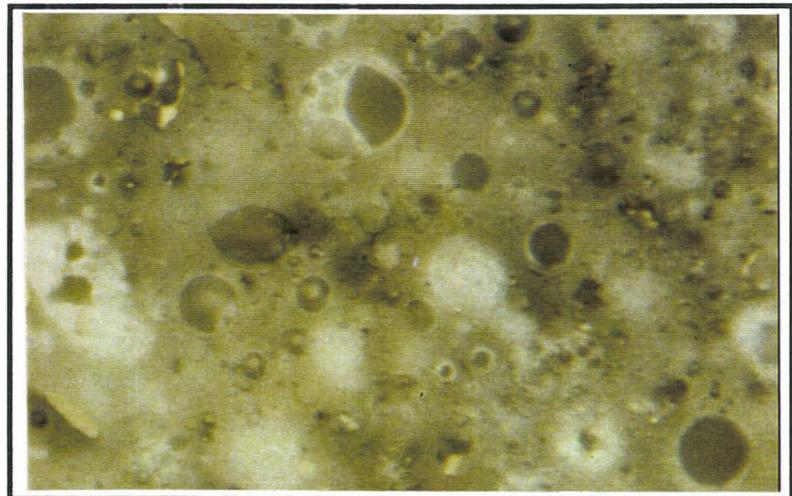
## PARTICULES ALVEOLAIRES (CLASSE D4)



- particules alvéolaires de forme irrégulière,
- couleur grise en LPNA,
- pouvoir réflecteur faible,
- diffusion en LPA : verre silicaté.

— 20  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente,
- présence de petites particules sphériques creuses.



— 20  $\mu\text{m}$

**LE CORTEGE  
MINERAL PEU  
TRANSFORME**

**QUARTZ**

**CORINDON**

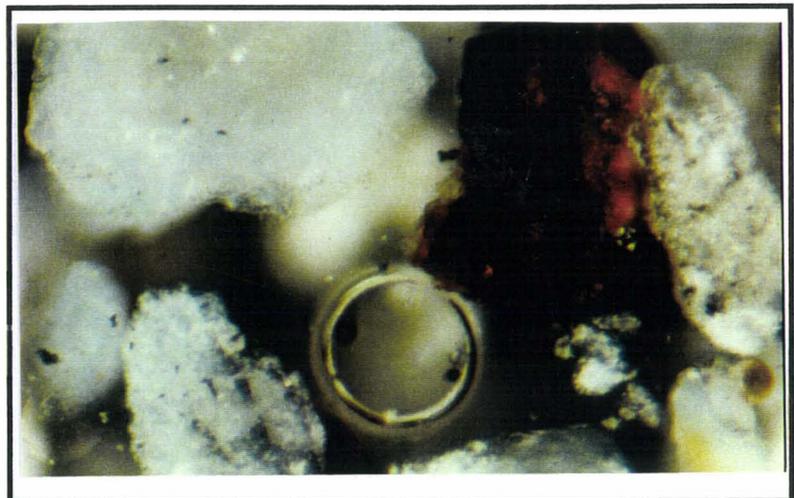
## QUARTZ - CORINDON (CLASSE A2)



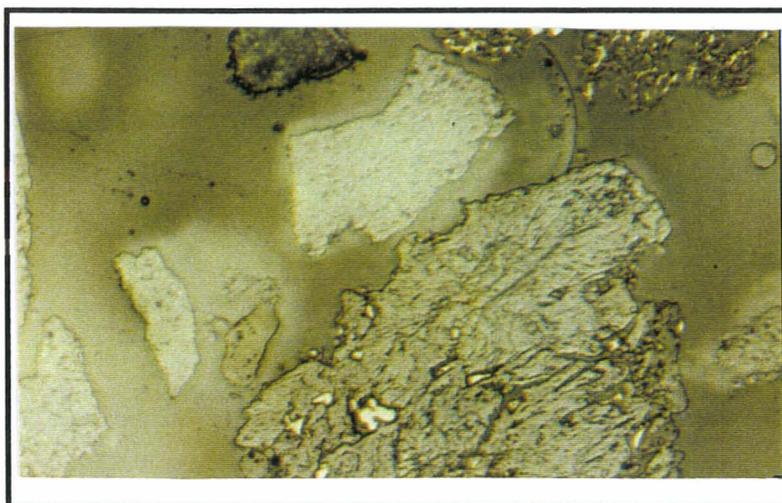
- grains massifs, de forme irrégulière,
- couleur grise, mauvais poli,
- faible pouvoir réflecteur (en LNPA),
- réflexions internes blanches (en LNPA) : grains d'alumine.

— 40  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente (ici en LNPA)
- réflexions internes orangées : oxyde de fer.



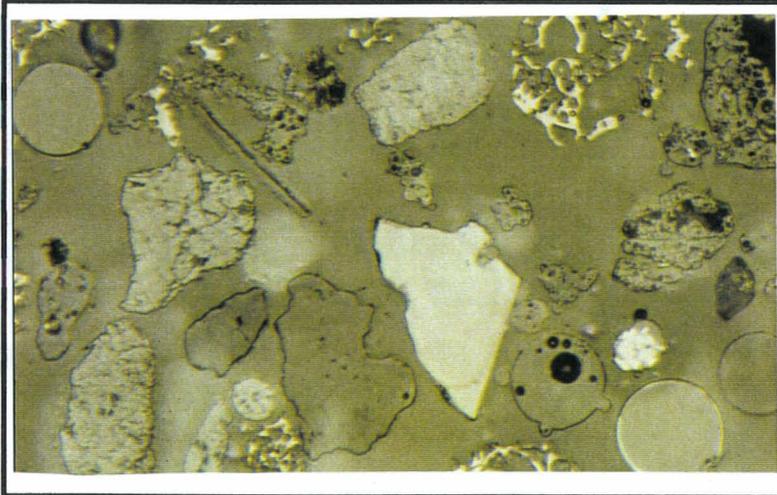
— 40  $\mu\text{m}$



- détails d'un grain massif irrégulier, très fracturé,
- gris et pouvoir réflecteur faible : alumine.

— 20  $\mu\text{m}$

## QUARTZ - CORINDON (CLASSE B2)



- grains massifs, de forme irrégulière, de couleur grise, très fracturés, faible pouvoir réflecteur : alumine,
- grains non fracturés : quartz,
- particules sphériques pleines.

— 40  $\mu\text{m}$

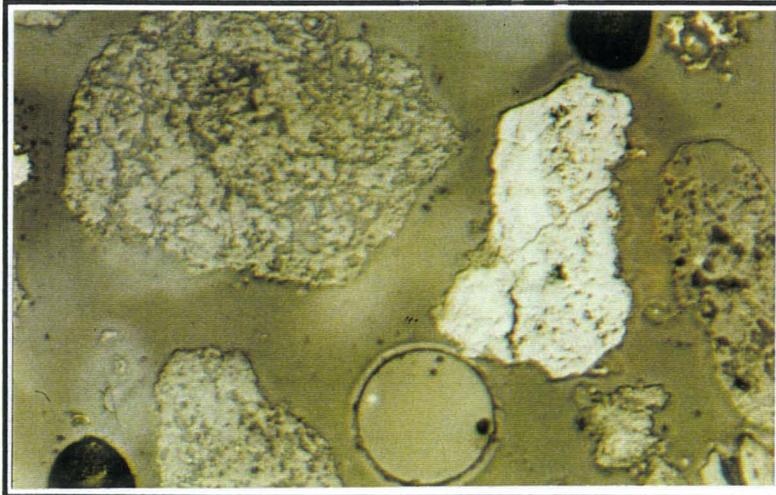
- grain massif, de forme irrégulière,
- grain fracturé,
- couleur grise, mauvais poli, faible pouvoir réflecteur.

(photo en LNPA)

— 20  $\mu\text{m}$



## QUARTZ - CORINDON (CLASSE C2)

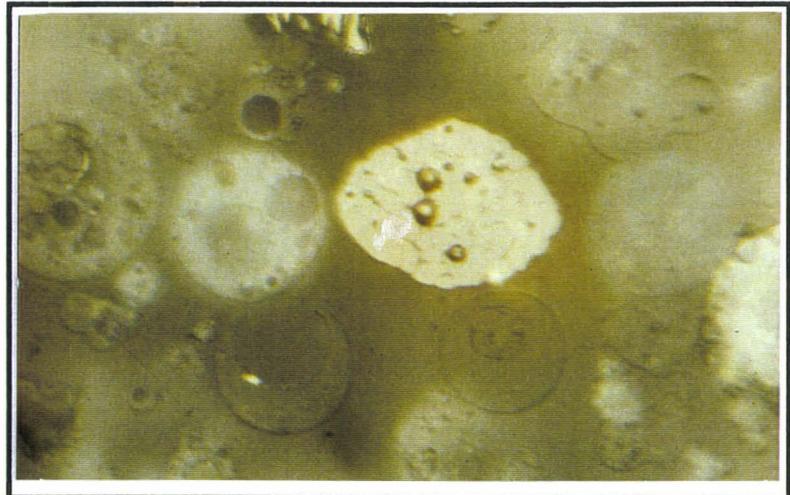


-idem aux photos des autres classes précédentes,  
- présence de grains silico-alumineux (couleur grise et faible pouvoir réflecteur, assez alvéolaire).

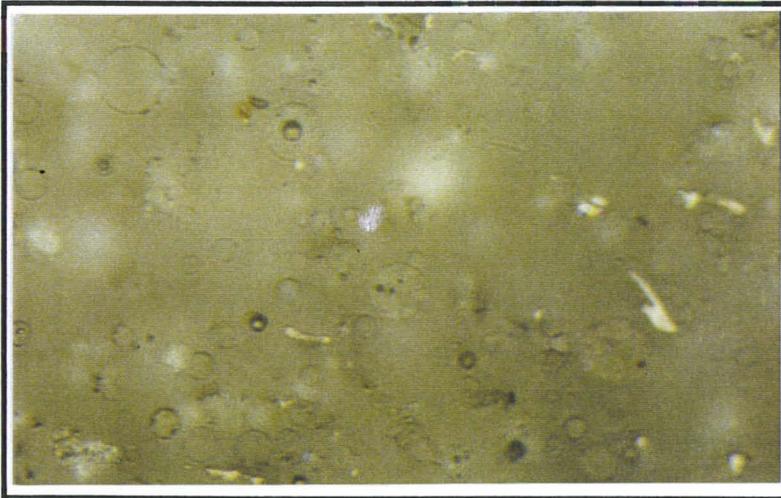
— 20  $\mu\text{m}$

- grains massifs, de forme irrégulière,  
- couleur grise, mauvais poli, faible pouvoir réflecteur : grain d'alumine,  
- toujours présence de grains silico-alumineux

— 20  $\mu\text{m}$



**(CLASSE D2)**



- grains de très petite taille, de forme sphérique,
- observations difficiles en microscopie optique.

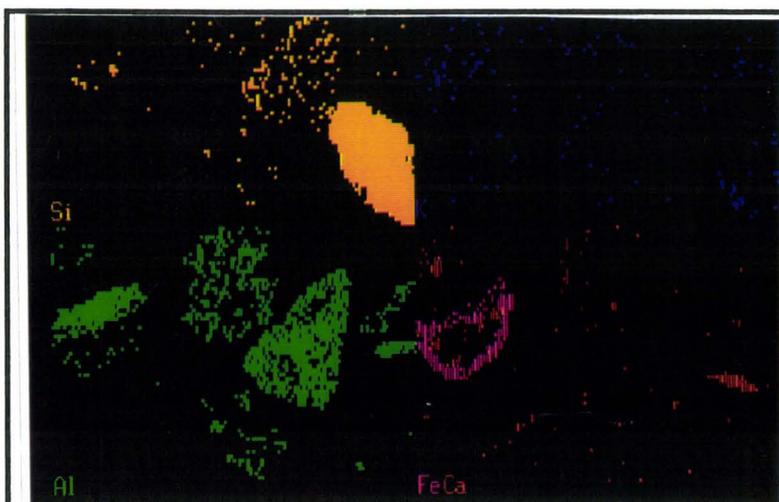
— 20  $\mu\text{m}$

## QUARTZ - CORINDON (CLASSE A3)



- vue d'ensemble de la classe granulaire A : le grain de corindon (au dessus de l'échelle) est de forme très massive, le grain de quartz ( en haut à gauche de la photo) est beaucoup plus lisse et anguleux que le corindon.

- particules grises de forme irrégulière,
- quelques grains sphériques en inclusion dans une particule,
- la cartographie de ce cliché montre la présence d'un grain de quartz fracturé et de grains très alumineux.



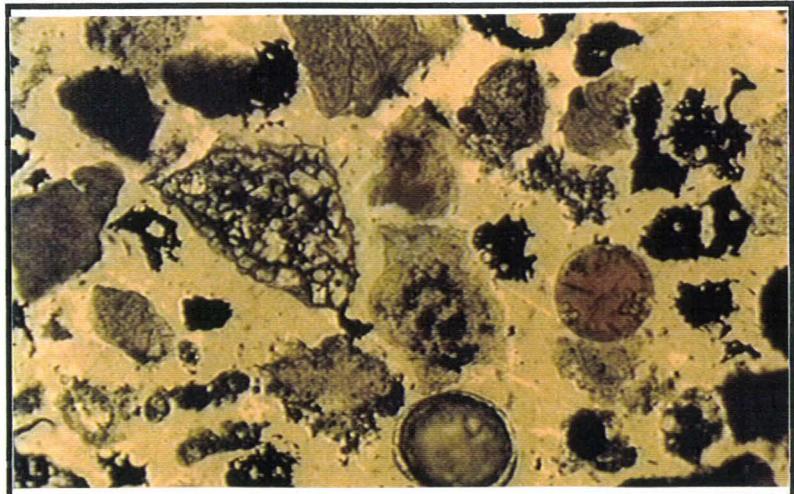
- cartographie de la photo précédente : mélange très complexe de Si, Al, Fe et calcium.

## QUARTZ - CORINDON (CLASSE B2)

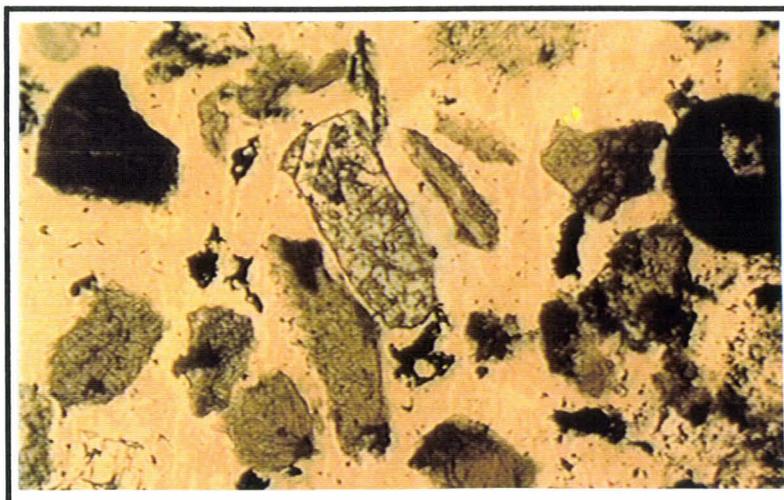


- vue de 4 familles de grains : en haut, à droite de la photo : quartz, au centre : corindon très fracturé, en bas à gauche : verre silico alumineux et le croissant de lune qui est un verre silico-alumineux avec présence de potassium.

- observations sur lame mince,  
 - en haut de la photo, centré : mullite,  
 - au centre : très gros grain de quartz fracturé,  
 - sur la droite : particule sphérique de verre silicaté.



— 100 μm



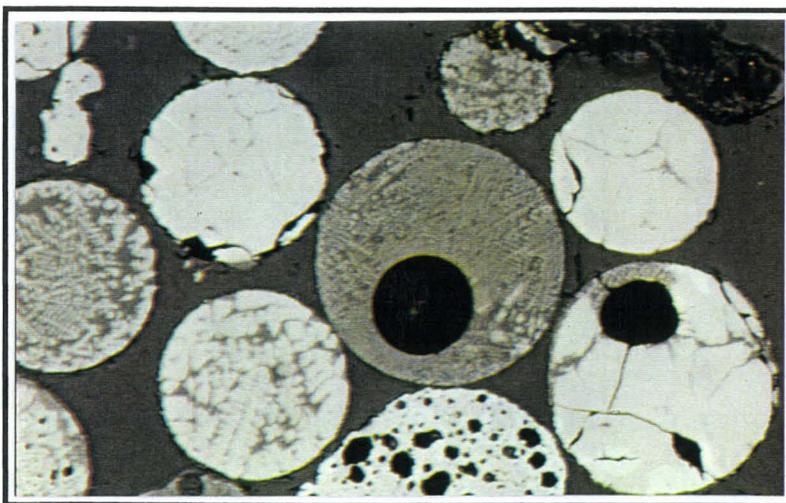
- lame mince avec au centre regroupement d'alumine et de silice dans un grain massif.

— 100 μm

**LES PARTICULES**

**MAGNETIQUES**

## PARTICULES MAGNETIQUES (CLASSE A1)

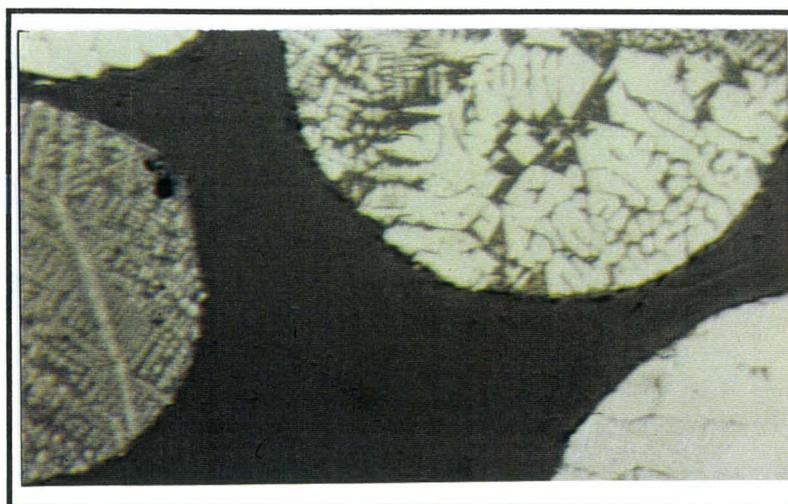
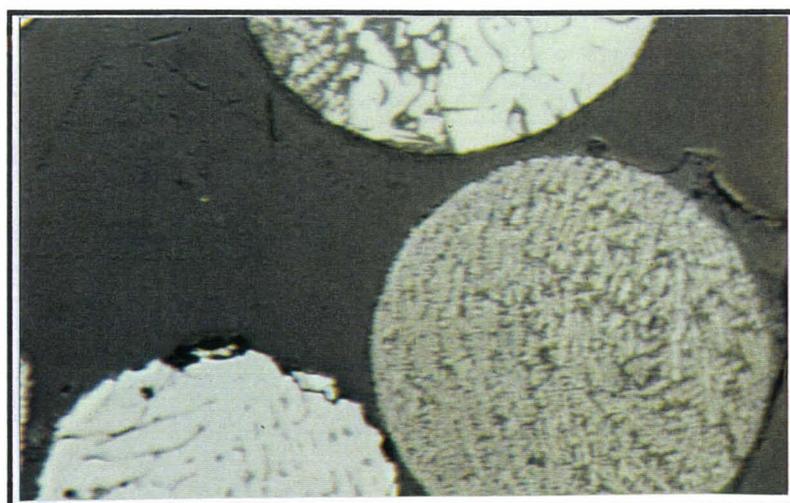


- particules sphériques souvent pleines,
- structure dendritique plus ou moins fine,
- grains parfois fracturés,
- couleur gris brunâtre en lumière naturelle,
- poli assez bon et bon pouvoir réflecteur.

—— 40  $\mu\text{m}$

- idem à la photo précédente,
- structure orientée,
- cristaux plus ou moins gros.

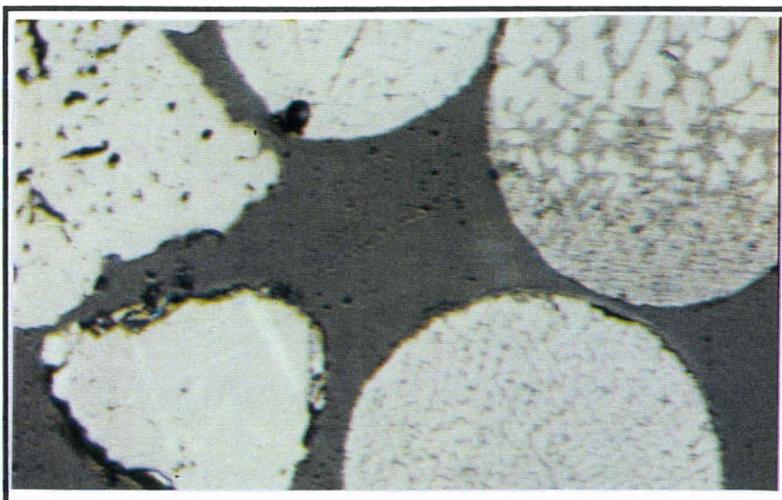
—— 20  $\mu\text{m}$



- détails de grains magnétiques,
- de couleur blanc à blanc gris légèrement bleuté : hématite, nette anisotropie,
- de couleur brunâtre en lumière naturelle : magnétite, de pouvoir réflecteur moyen et isotrope.

—— 20  $\mu\text{m}$

## PARTICULES MAGNETIQUES (CLASSE B1)

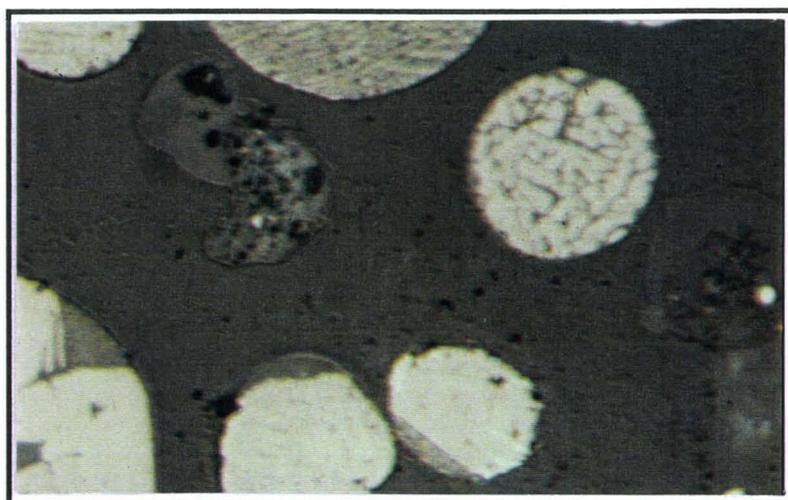


- structure dendritique plus ou moins fine,
- hématite sous forme lamellaire à la périphérie et à coeur,
- gris brunâtre en LPNA,
- poli assez bon,
- bon pouvoir réflecteur.

————— 40  $\mu$ m

- idem à la photo précédente,
- structure orientée,
- cristaux plus ou moins gros,
- toujours hématite au coeur et à la périphérie de certains grains.

————— 20 $\mu$ m



- structure orientée,
- cristaux plus ou moins gros,
- toujours hématite au coeur et à la périphérie de certains grains,
- verre silico-alumineux gris entre l'hématite.

————— 40 $\mu$ m

## PARTICULES MAGNETIQUES (CLASSE B1)

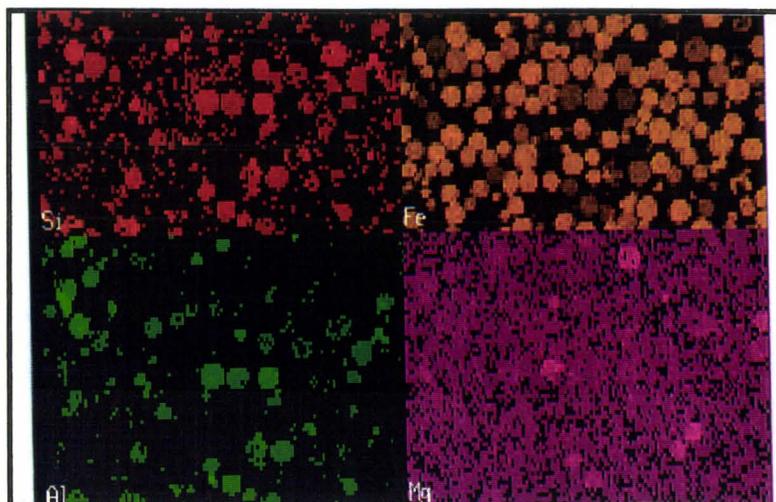
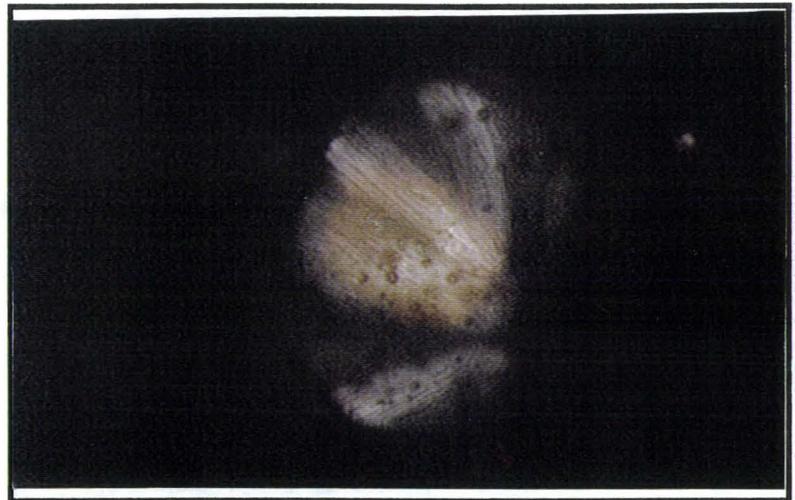


- observation sur lame mince:
- minéraux opaques sphériques,
- minéraux sphériques biphasés: une phase silicatée isotrope et une phase fibreuse brunâtre à forte anisotropie.

————— 20  $\mu\text{m}$

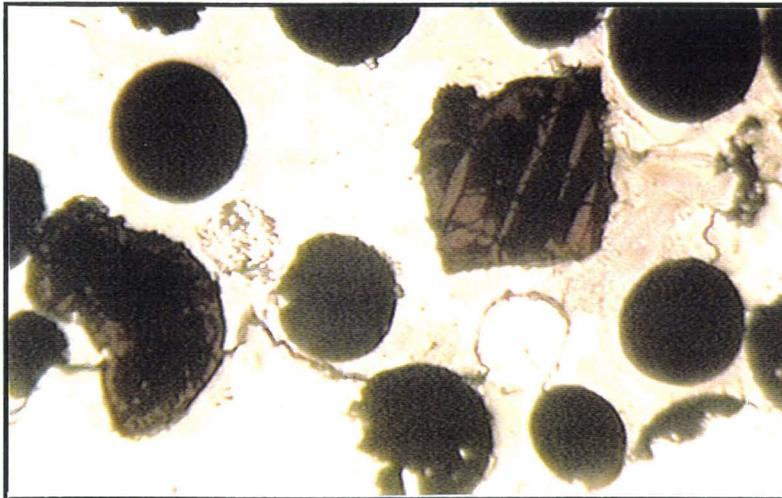
- idem à la photo précédente mais en lumière polarisée,
- structure fibro radiée en éventail (silicate d'alumine).

————— 20  $\mu\text{m}$



- cartographie de particules sphériques de la classe B1,
- composition variable allant du fer seul au fer associé à la silice, l'alumine et parfois le magnésium.

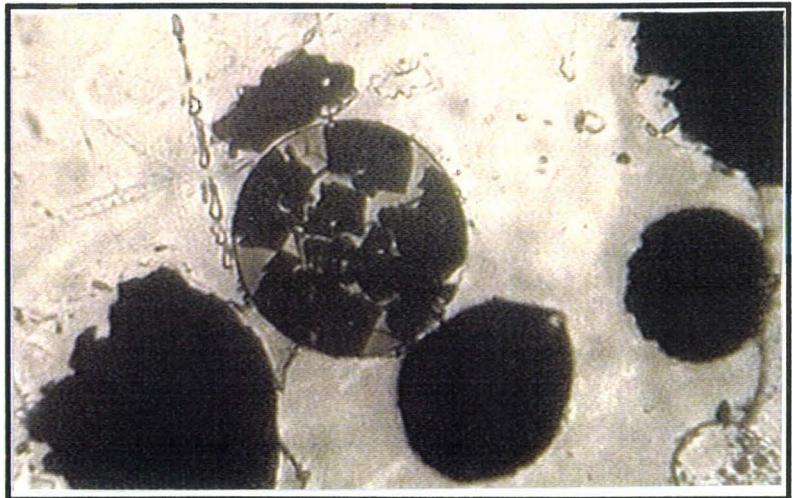
## PARTICULES MAGNETIQUES (CLASSE B1)



- observation sur lame mince:
  - particules opaques sphériques,
  - au centre de la photo, de forme presque carrée, association d'une structure opaque et de parties brunâtres à forte anisotropie (silicates d'Al).
- 20  $\mu\text{m}$

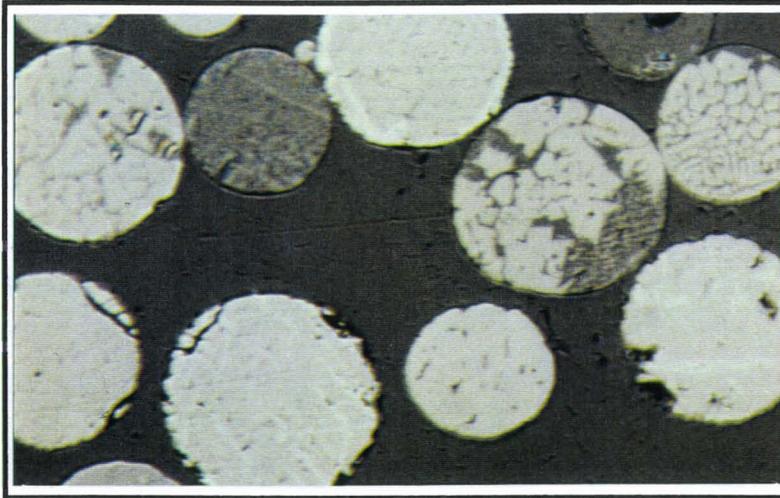
- observations en lumière naturelle d'une lame mince:
- minéraux opaques cubiques associés à un verre silicaté isotrope.

————— 20  $\mu\text{m}$



- autre photo sur lame mince en lumière naturelle:
  - particules sphériques opaques (particules magnétiques),
  - au centre structure en aiguilles à très faible anisotropie (aiguilles de mullite).
- 20  $\mu\text{m}$

## PARTICULES MAGNETIQUES (CLASSE C1)

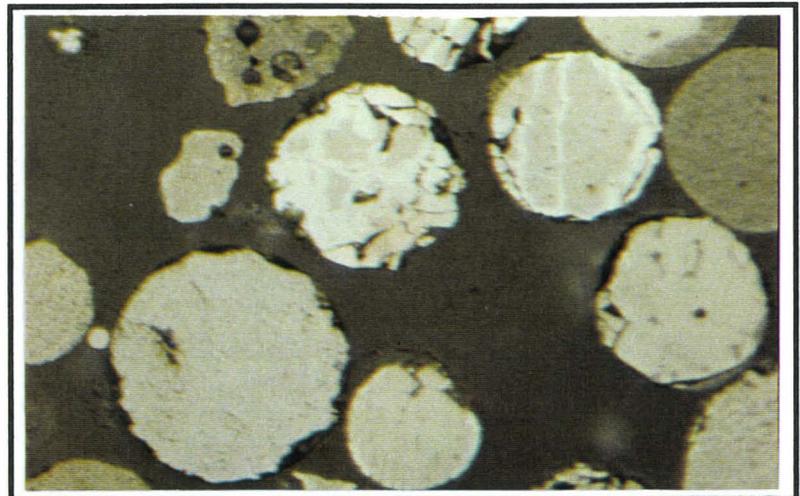


- structure dendritique plus ou moins fine,
- hématite sous forme lamellaire à la périphérie et à coeur,
- gris brunâtre en LPNA,
- poli assez bon,
- bon pouvoir réflecteur.

———— 20  $\mu\text{m}$

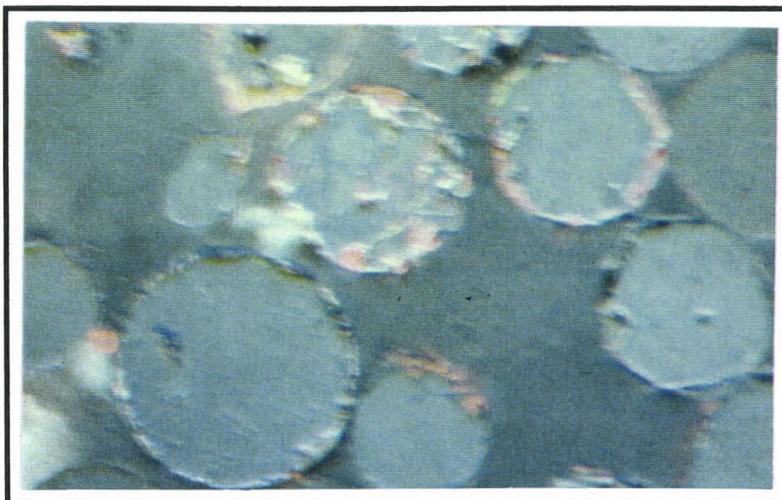
- idem à la photo précédente,
- structure orientée,
- cristaux plus ou moins gros,
- toujours hématite au coeur et à la périphérie de certains grains.

———— 20  $\mu\text{m}$



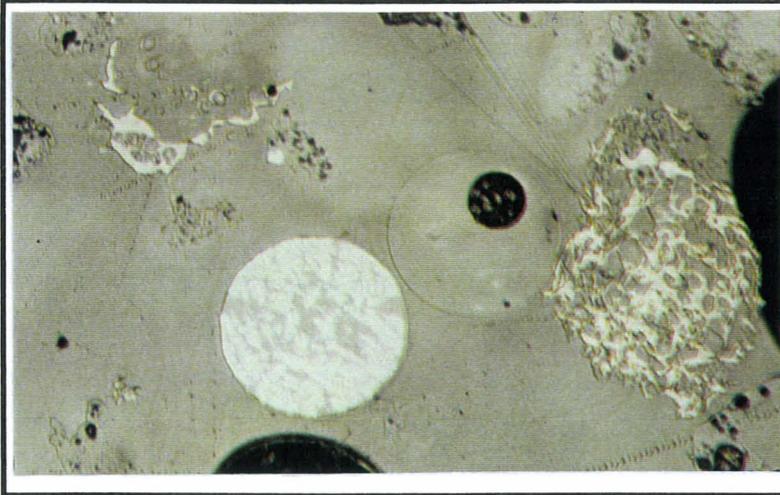
- même photo que la précédente mais en lumière polarisée,
- détails de grains magnétiques,
- réflexions internes rougeâtres à la périphérie.

———— 20  $\mu\text{m}$



# LES IMBRULES

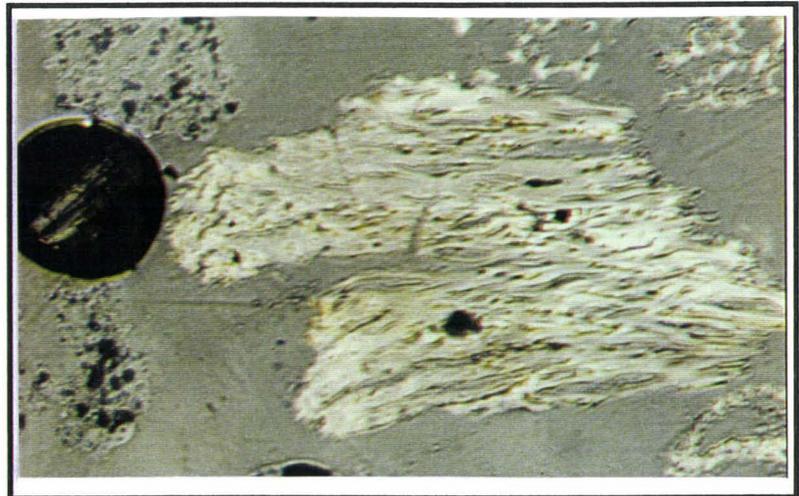
## PARTICULES IMBRULEES (CLASSE A3)



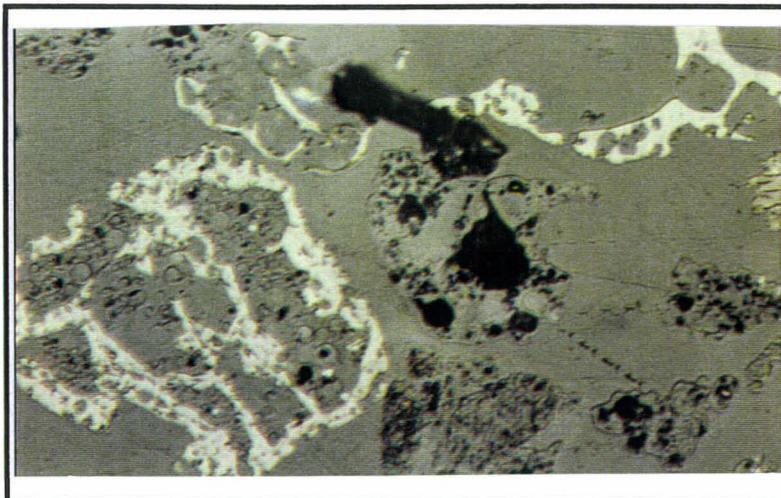
- particules imbrûlées graphitisées de couleur beige, de forme irrégulière,  
- au centre de la photo particule de forme sphérique et de couleur claire (particule magnétique).

— 40 µm

- détails d'un grain graphitisé de couleur beige, structure ligneuse.



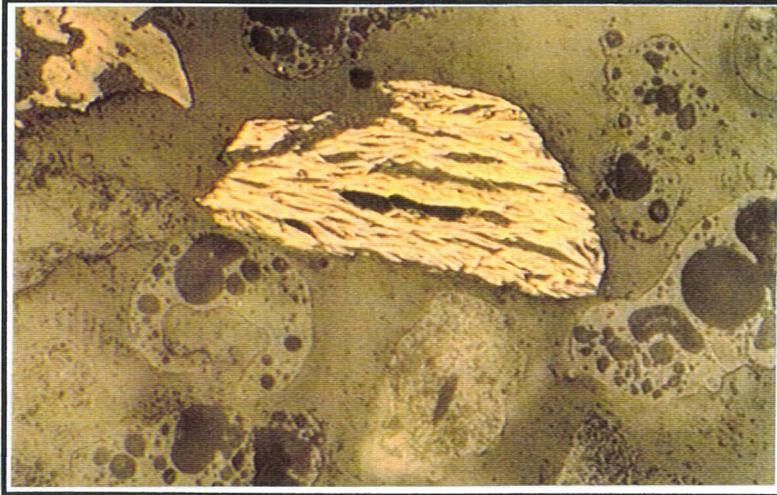
— 40 µm



- particules imbrûlées graphitisées avec inclusions de micro-billes pleines ou creuses.

— 40 µm

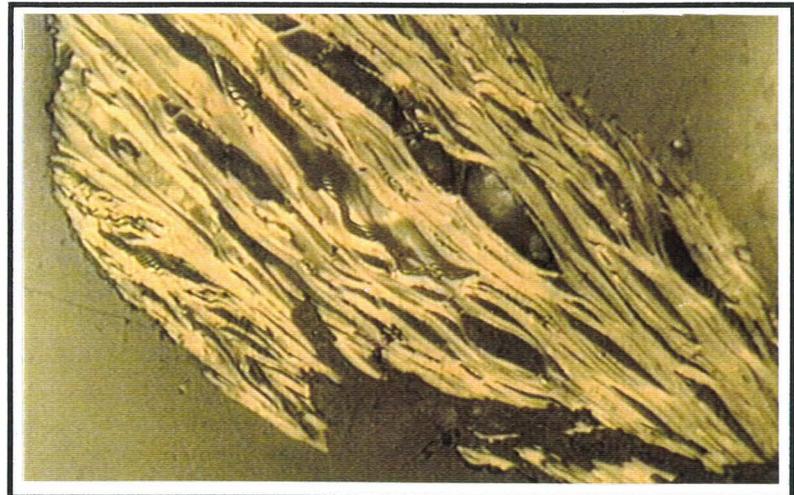
## PARTICULES IMBRULEES (CLASSE A4)



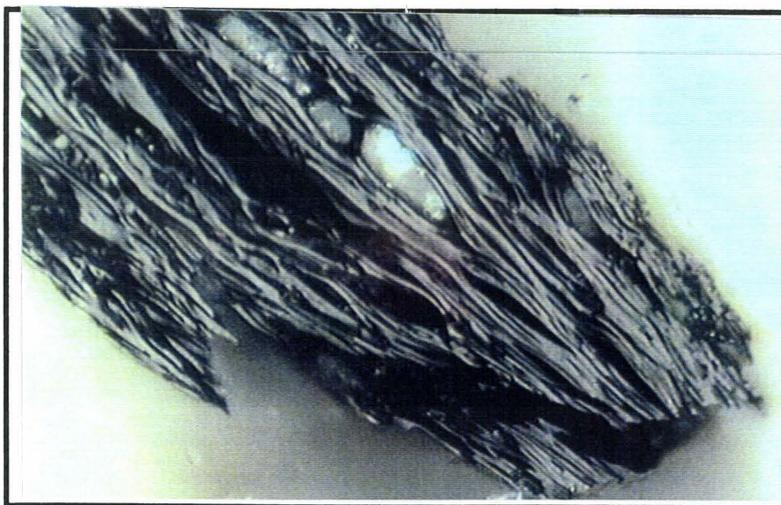
- particules imbrûlées graphitisées de couleur beige, de forme irrégulière,  
- particules plus ou moins alvéolaires à la périphérie.

— 40  $\mu\text{m}$

- détails d'un grain graphitisé de couleur beige, structure ligneuse avec inclusions de micro-billes.



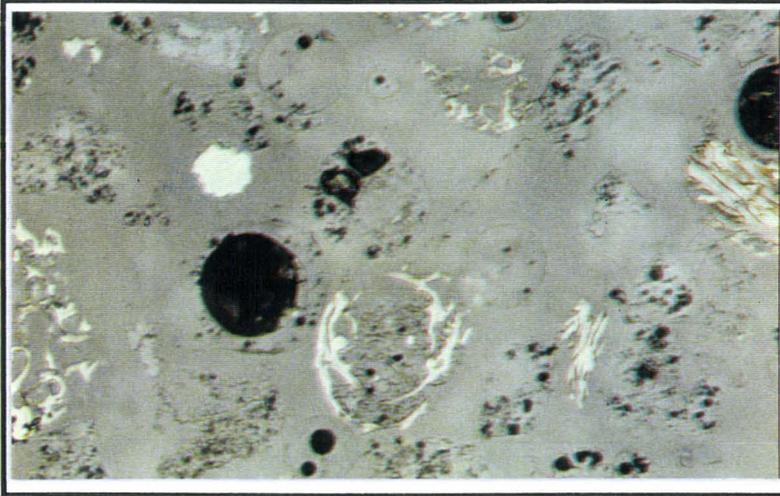
— 20  $\mu\text{m}$



-même vue en lumière polarisée.

— 20  $\mu\text{m}$

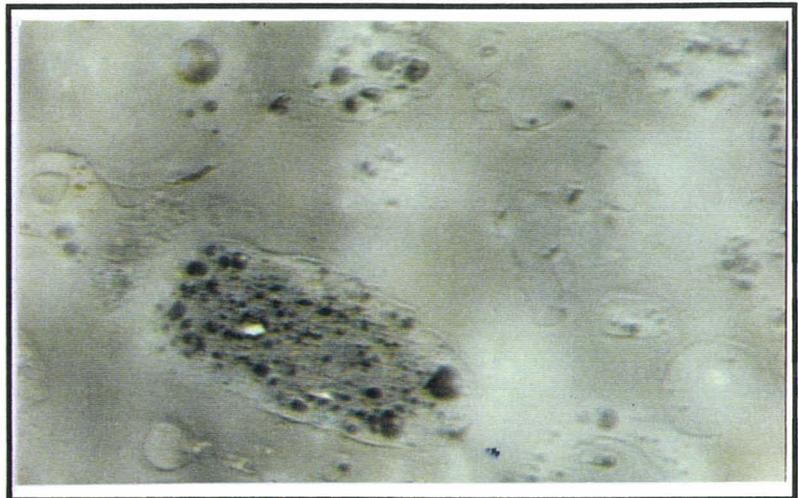
## PARTICULES IMBRULEES (CLASSE B3)



- au centre imbrûlé graphitisé de couleur beige, de forme sphérique, avec inclusions ,
- nombreuses particules alvéolaires grises .

— 40  $\mu\text{m}$

- particules alvéolaires grises,
- faible pouvoir réflecteur (LNPNA),
- réflexions internes claires avec anisotropie (LNPA) : verre silico-alumineux.



— 40 $\mu\text{m}$



- au centre: particule massive d'un imbrûlé, à la périphérie, grains sphériques pleins ou creux avec ou sans inclusions.

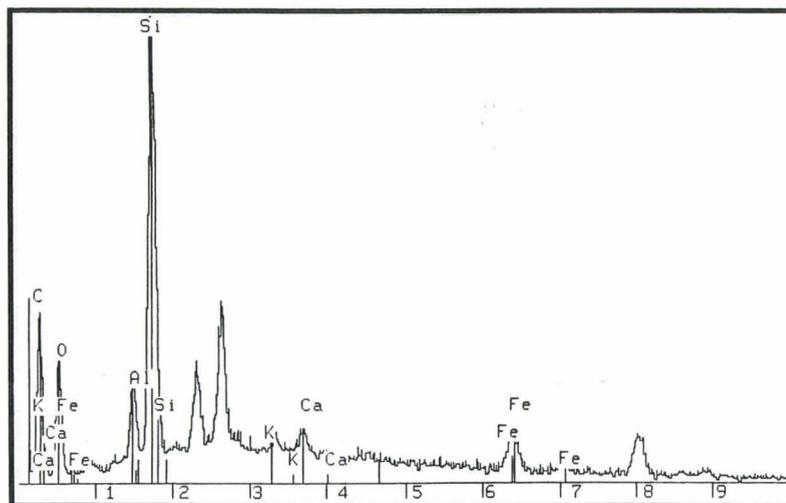
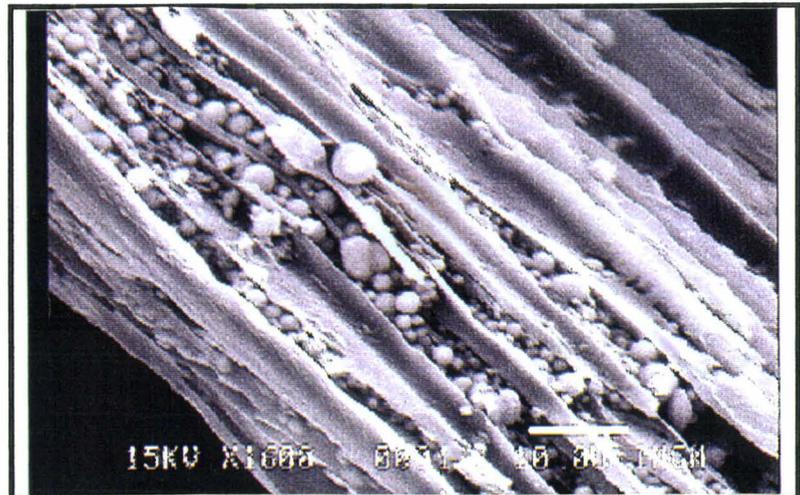
— 40 $\mu\text{m}$

## PARTICULES IMBRULEES (CLASSE A)



- observations au MEB de particules imbrûlées,
- présence de grains alvéolaires et d'une sphère creuse.

- détails d'une particule imbrûlée (voir analyse qualitative) avec en inclusion de nombreuses micro-billes.



- analyse qualitative de l'imbrûlé : présence de Si et Al (micro-particules) avec un peu de fer, de calcium, potassium et de carbone pour la structure ligneuse.

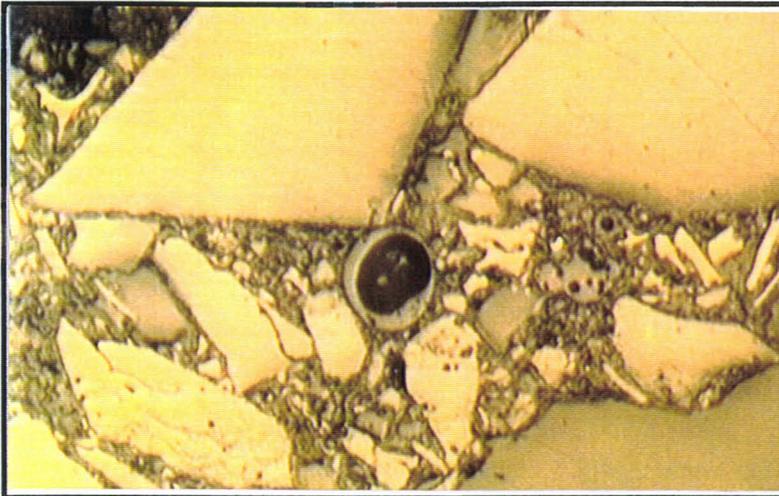
**LES MINÉRAUX**

**DES**

**CHARBONS**

# LES MINÉRAUX DES CHARBONS BRUTS

## MINERAUX DU CHARBON BRUT D'ALBI

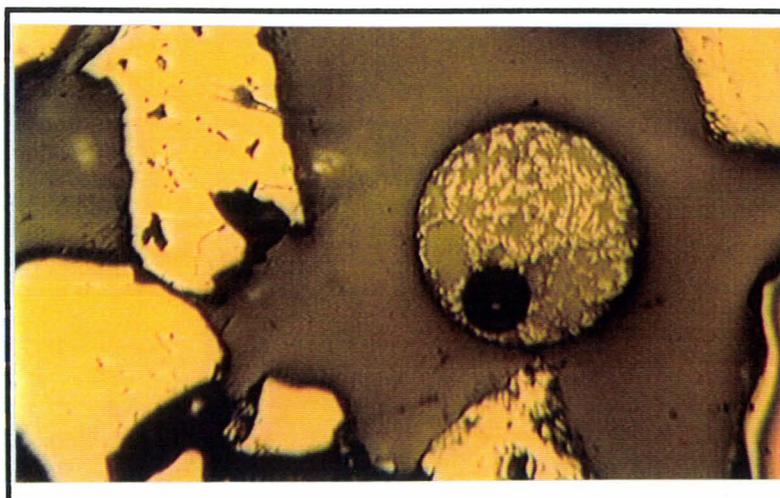
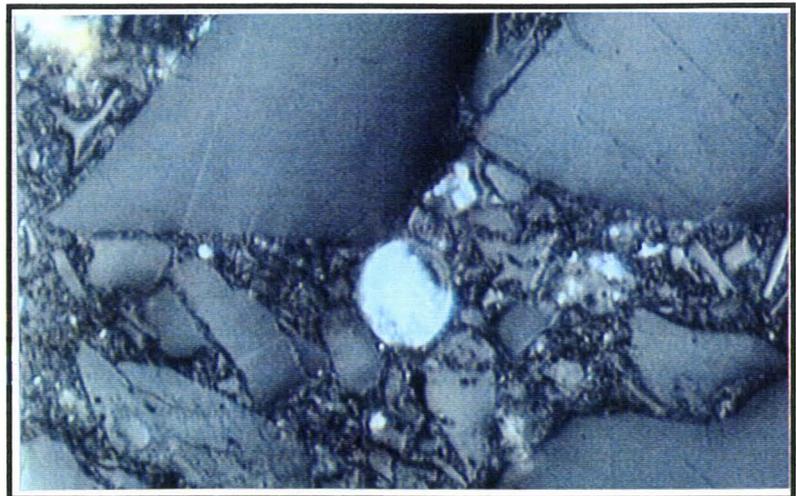


- vue d'ensemble du charbon brut d'Albi,
- au centre de la photo, présence d'une particule sphérique creuse,
- au même niveau mais sur la droite, autres sphères plus petites.

— 20 µm

- idem à la photo précédente, mais en lumière polarisée,
- réflexions internes importantes: verre silico-alumineux (confirmation faite au MEB par micro-sonde).

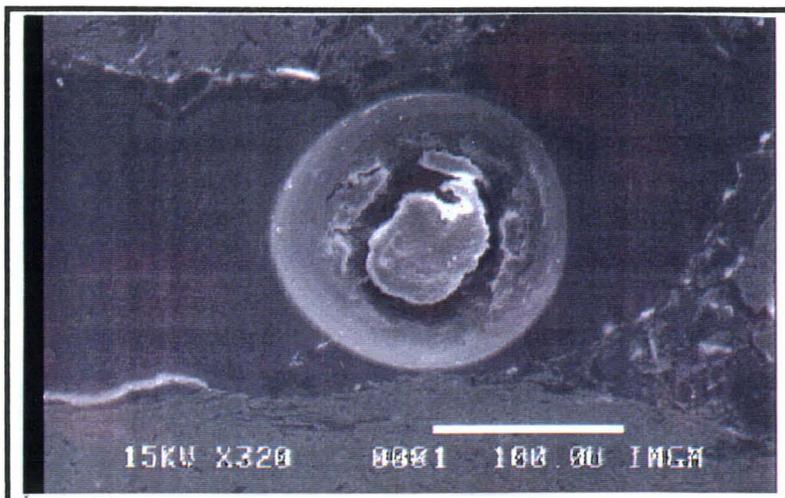
— 20 µm



- détails de grains magnétiques dans le charbon brut,
- de couleur blanc à blanc gris légèrement bleuté : hématite, nette anisotropie,
- de couleur brunâtre en lumière naturelle : magnétite, de pouvoir réflecteur moyen et isotrope.

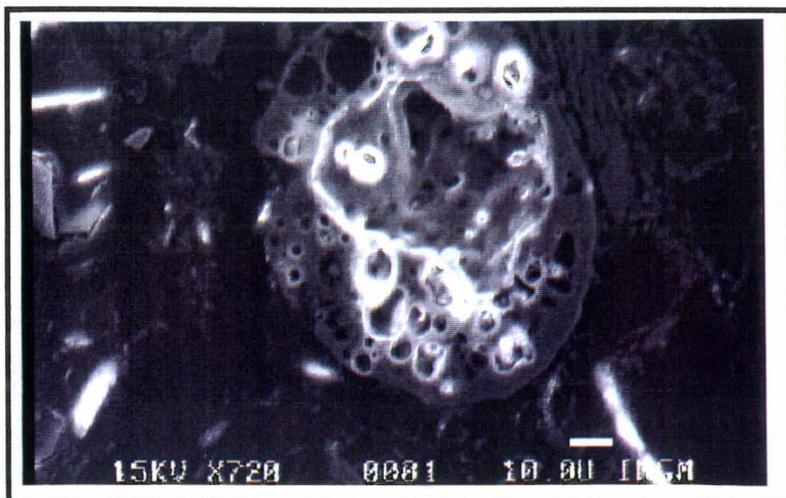
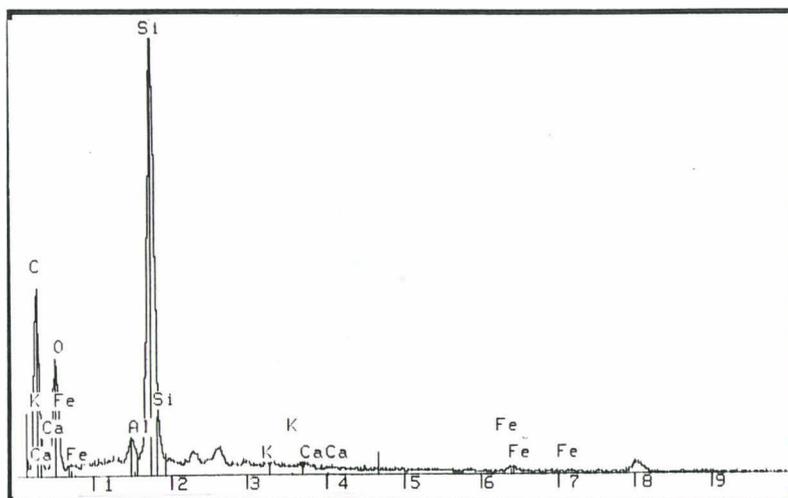
— 20 µm

## MINERAUX DU CHARBON BRUT D'ALBI



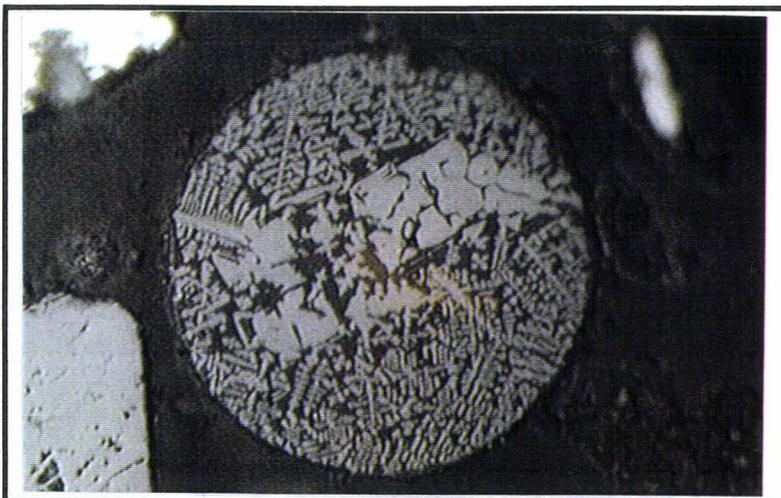
- particule sphérique creuse avec nodule interne,
- l'analyse qualitative de ce noyau est présenté sur le graphe suivant,
- l'analyse de la coquille donne Si, Al, K, et un peu de Fe.

- analyse qualitative du noyau inclus dans la sphère creuse observée sur la photo précédente.



- observation d'un grain alvéolaire du charbon : l'analyse qualitative donne Al et Si avec Al > Si.

## MINERAUX DU CHARBON BRUT D'ALBI

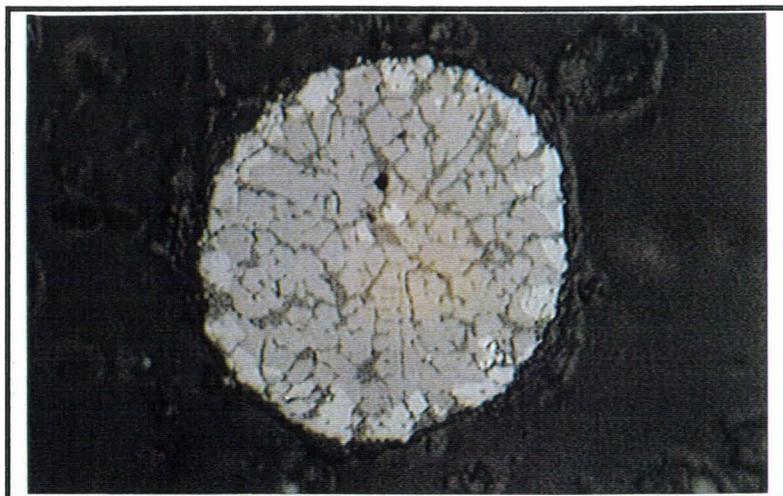


- structure dendritique plus ou moins fine,
- hématite sous forme lamellaire à la périphérie et à coeur,
- gris brunâtre en LPNA,
- poli assez bon,
- bon pouvoir réflecteur.

————— 20 µm

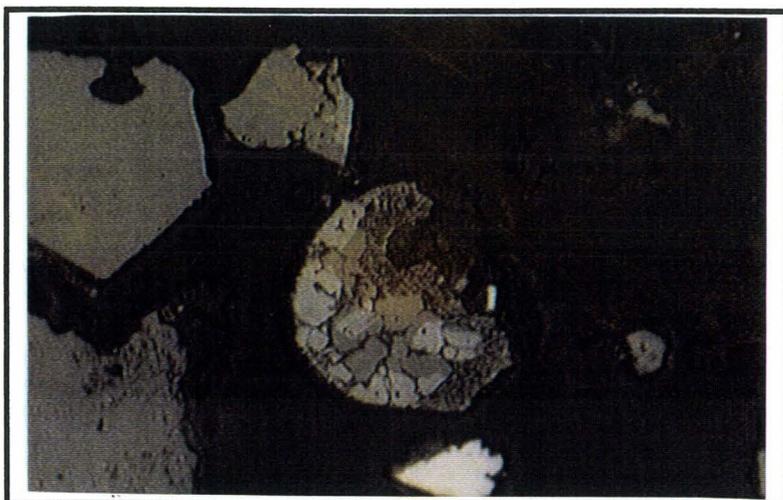
- structure dendritique plus grossière orientée,
- hématite sous forme lamellaire à la périphérie et à coeur,
- gris brunâtre en LPNA,
- poli assez bon,
- bon pouvoir réflecteur.

————— 20 µm

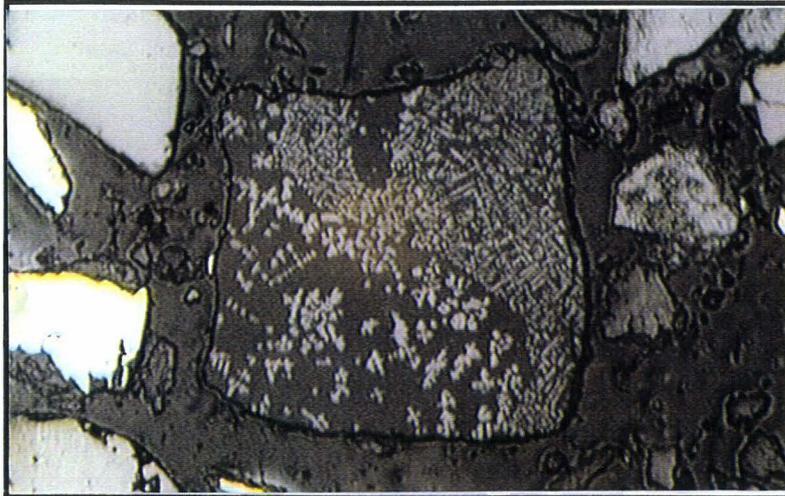


- particule magnétique partiellement sphérique,
- association magnétite, hématite sous forme de gros cristaux.

————— 20 µm



## MINERAUX DU CHARBON BRUT D'ALBI

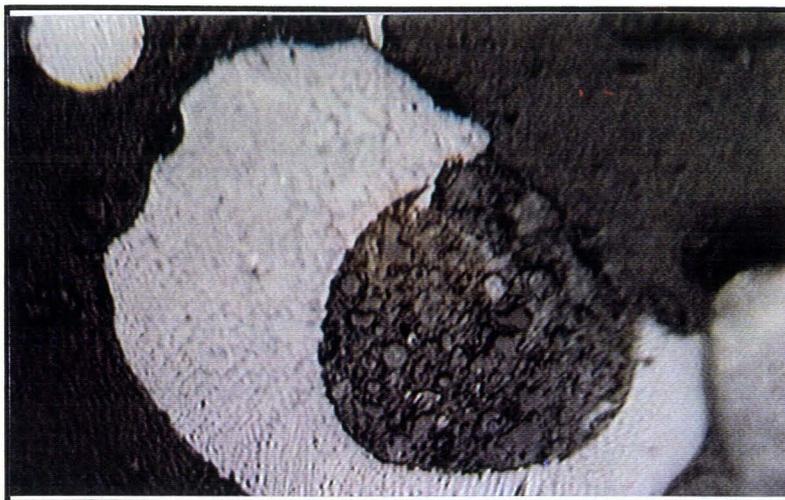


- structure dendritique plus ou moins fine,
- hématite sous forme lamellaire plus importante d'un côté de la section polie,
- gris brunâtre en LPNA,
- poli assez bon,
- bon pouvoir réflecteur.

— 20  $\mu\text{m}$

- structure dendritique assez fine et orientée,
- hématite sous forme lamellaire à la périphérie et à coeur,
- gris brunâtre en LPNA,
- poli assez bon,
- bon pouvoir réflecteur,
- sphère avec trous.

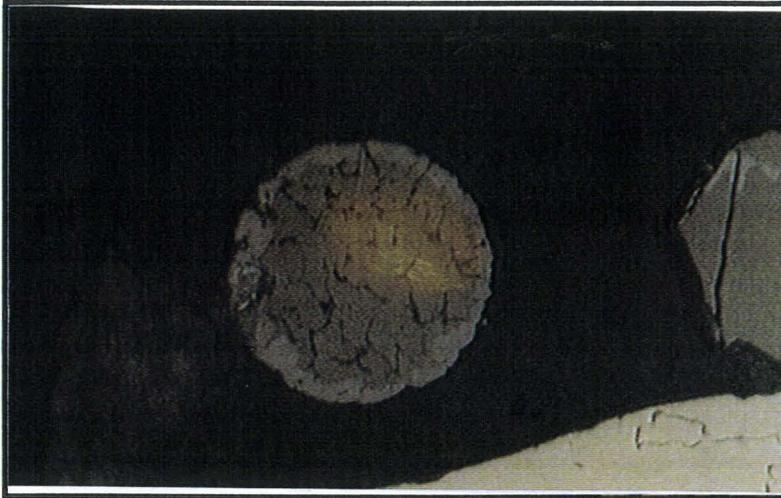
— 20  $\mu\text{m}$



- particule magnétique partiellement ouverte,
- inclusions de nombreuses microbilles silicatées isotropes.

— 20  $\mu\text{m}$

## MINERAUX DU CHARBON BRUT D'ALBI



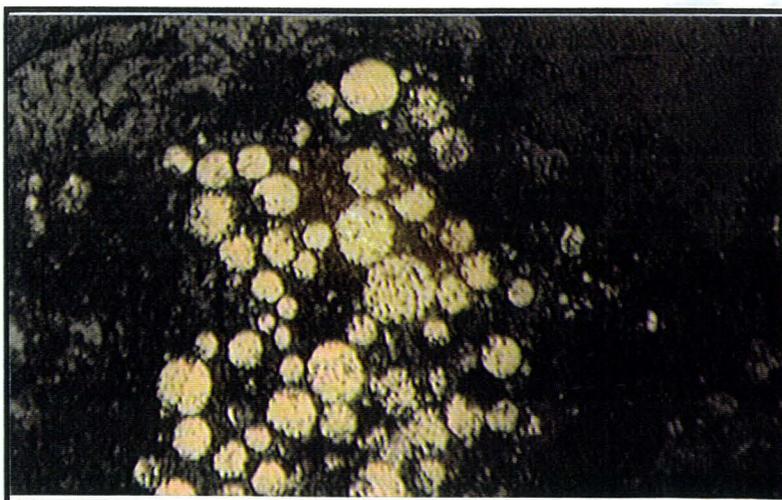
- particules sphériques avec présence d'hématite sous forme lamellaire à la périphérie,
- gris brunâtre en LPNA,
- poli assez bon,
- bon pouvoir réflecteur.

— 20  $\mu$ m

- concentration de particules sphériques (pyrite framboïdale: vérification de la présence de soufre à la microsonde).



— 20  $\mu$ m



- autre concentration de grains de pyrite framboïdale.

— 20  $\mu$ m

**LES PARTICULES  
SPHERIQUES DANS  
LES  
CHARBONS BRUTS**

## LES PARTICULES SPHERIQUES

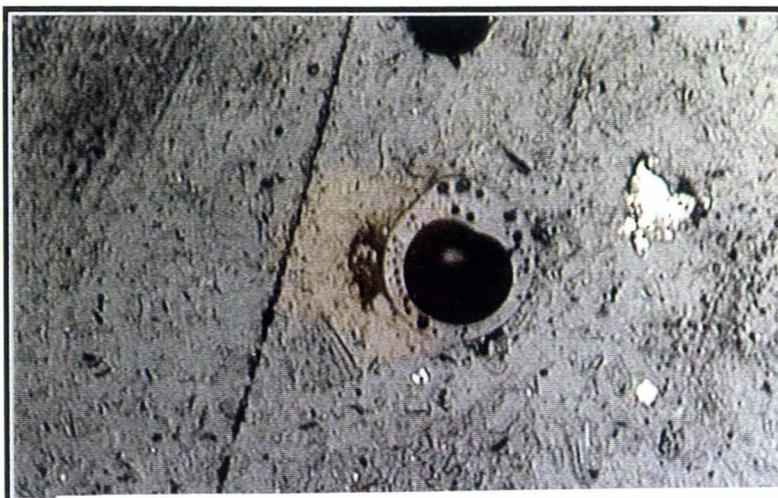
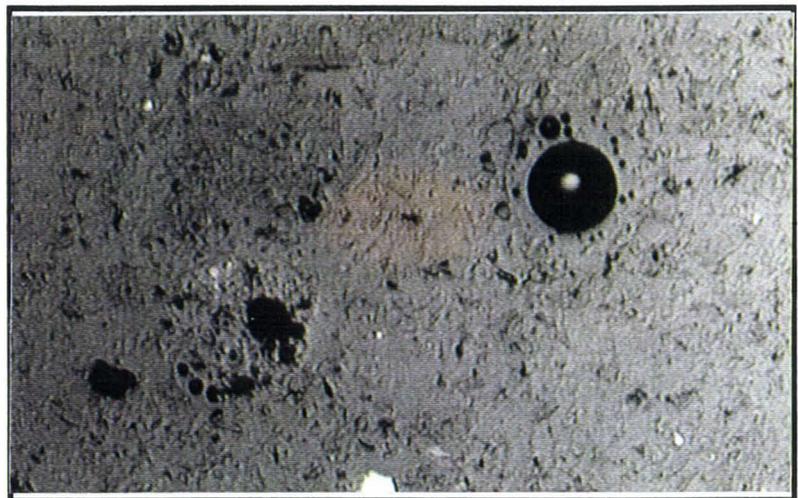


- particule sphérique de taille importante,
- l'analyse qualitative montre la présence de Si associée à Al avec du potassium (idem pour les sphères creuses présentées).

— 20µm

- vue d'une autre particule sphérique observée au microscope métallographique en lumière naturelle,
- présence d'un grain de forme sphérique très alvéolaire.

— 20 µm



- autre vue d'une particule sphérique creuse toujours observée au microscope métallographique en lumière naturelle.

— 20 µm

## LES PARTICULES SPHERIQUES



- particule sphérique de taille importante,
- l'analyse qualitative montre la présence de Si associée à Al avec du K, et traces de Fe.

- vue d'une autre particule sphérique observée au microscope métallographique en lumière naturelle.

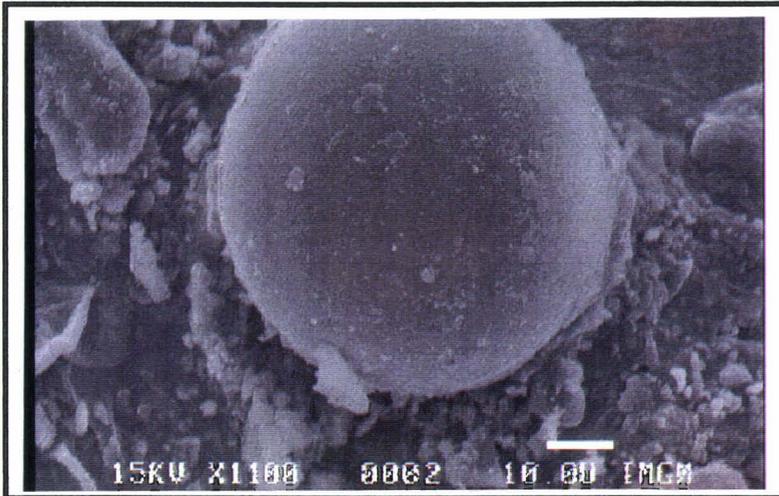
— 20  $\mu\text{m}$



- autre vue d'une particule sphérique partiellement pleine toujours observée au microscope métallographique en lumière naturelle.

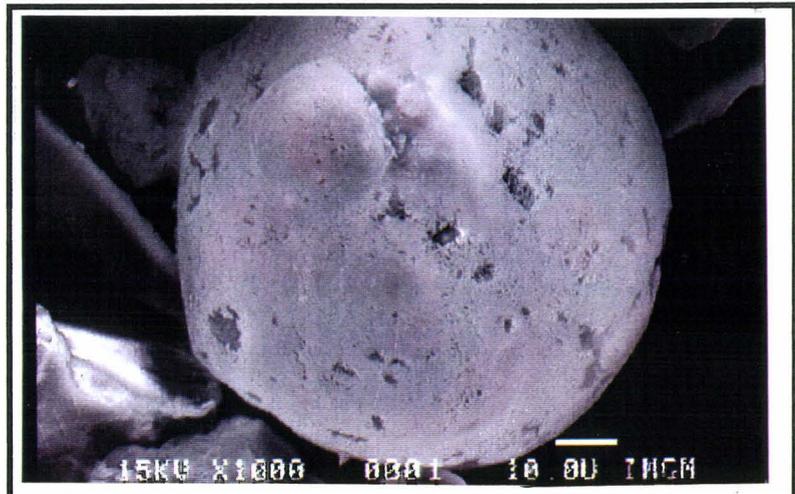
— 20  $\mu\text{m}$

## LES SPHERES du charbon (après attaque HF)



- particule sphérique de taille importante,
- l'analyse qualitative montre la présence de Si associé à Al avec du K, et traces de Fe.

- vue d'une autre particule sphérique mais après une attaque ménagée à l'acide HF: nous observons une structure constituée d'aiguilles



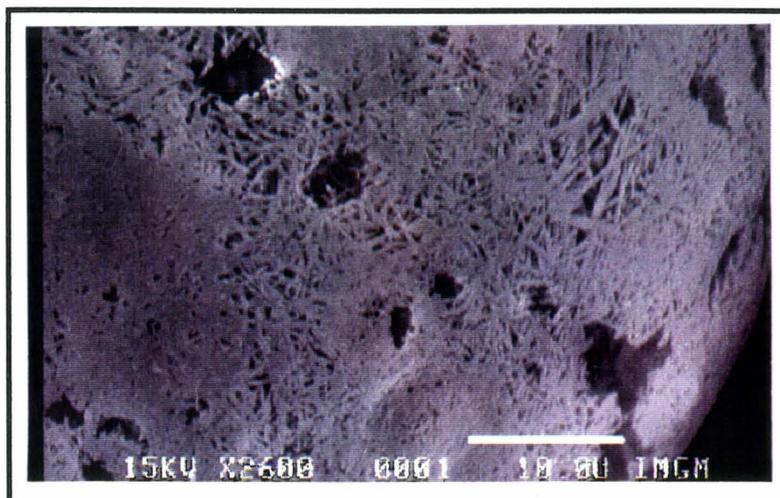
- autre vue d'une particule plus attaquée à l'acide HF que la précédente,
- l'analyse qualitative donne Al > Si sur cette structure constituée d'aiguilles.

## LES SPHERES de la CV (après attaque HF)



- particule sphérique de taille importante,
- l'analyse qualitative montre la présence de Si associé à Al majoritaire sur la structure d'aiguilles après attaque HF.

- vue d'une autre particule sphérique,
- après une attaque ménagée à l'acide HF: nous observons une structure constituée d'aiguilles.

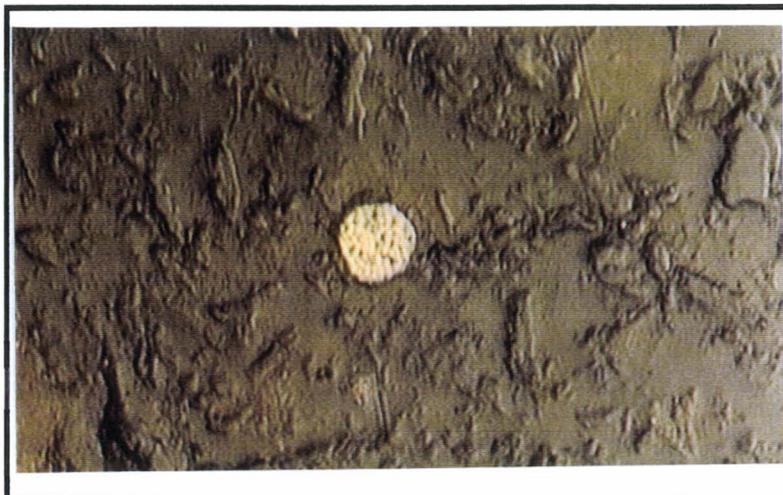


- autre vue d'une particule plus attaquée par l'acide HF que la précédente,
- l'analyse qualitative donne Al > Si sur cette structure constituée d'aiguilles.

**CHARBONS**

**CALCINES A 450° C**

## Sections polies du charbon calciné à 450°C

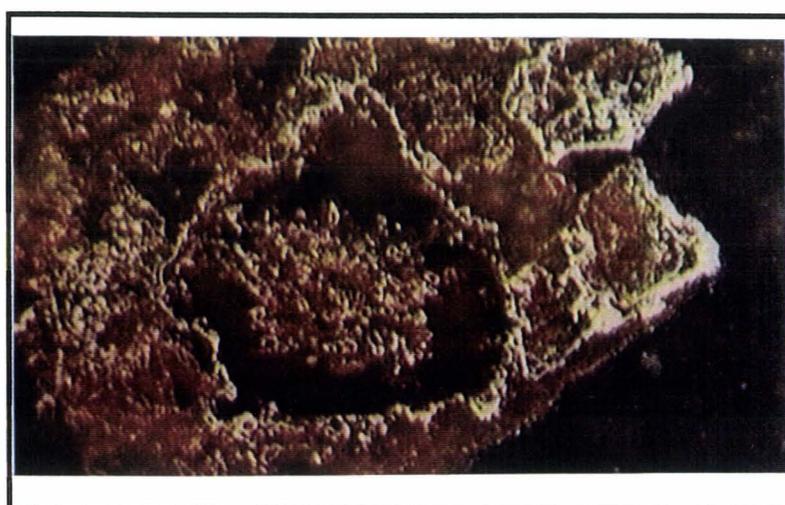
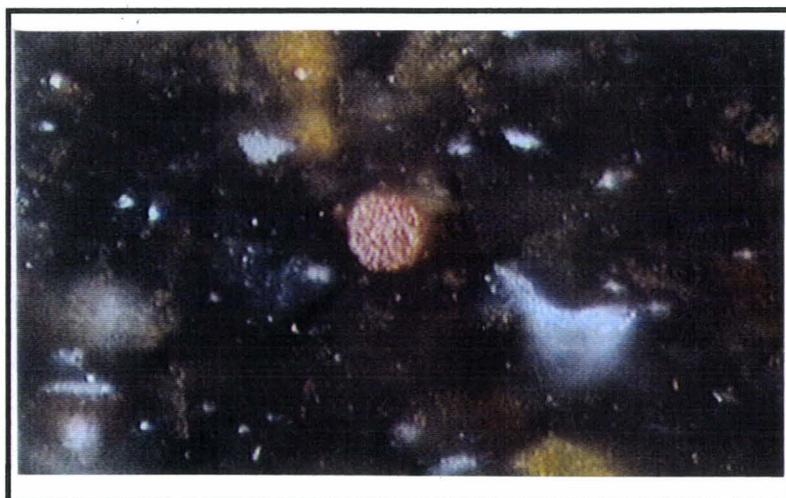


- particule sphérique,
- oxyde métallique gris blanc,
- pouvoir réflecteur élevé .

————— 20  $\mu\text{m}$

- même particule observée en lumière polarisée,
- couleur rougeâtre des oxydes de fer,
- vraisemblablement pyrite framboïdale (confirmation par analyse qualitative au MEB : présence de soufre)

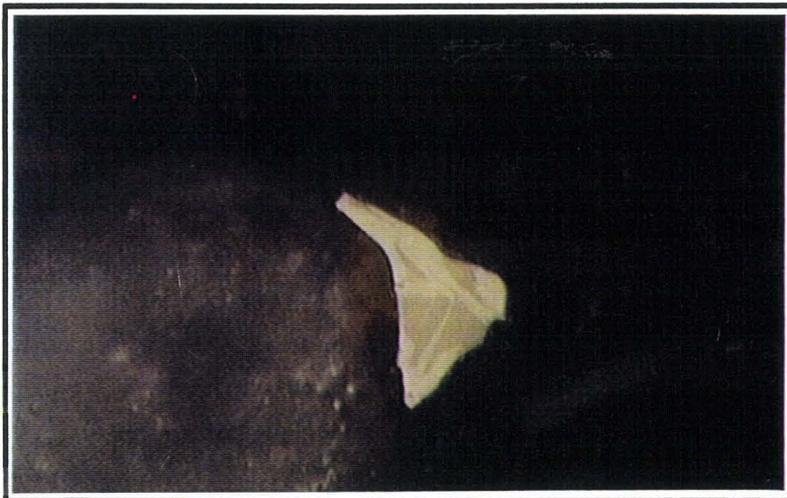
————— 20  $\mu\text{m}$



- boxwork rempli d'oxyde de fer,
- bleuté: hématite,
- couleur brune : hydroxyde de fer ( goethite-limonite).

————— 20  $\mu\text{m}$

## Sections polies du charbon calciné à 450°C

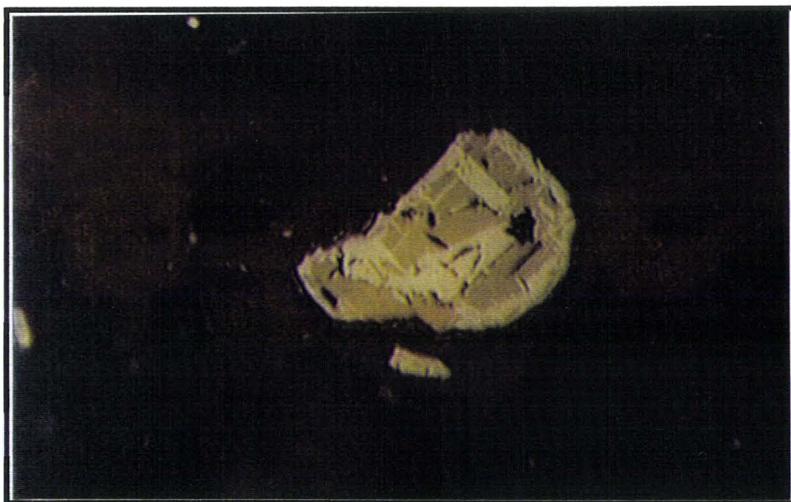


- association lamellaire magnétite-hématite,
- hématite en clair,
- magnétite en brun.

— 20 µm

- autre vue d'une particule magnétique,
- toujours association lamellaire magnétite-hématite,
- forme un peu plus arrondie que la particule de la photo précédente.

— 20 µm



- regroupement de particules sphériques dans le charbon (concentration de pyrite framboïdale).

— 20 µm

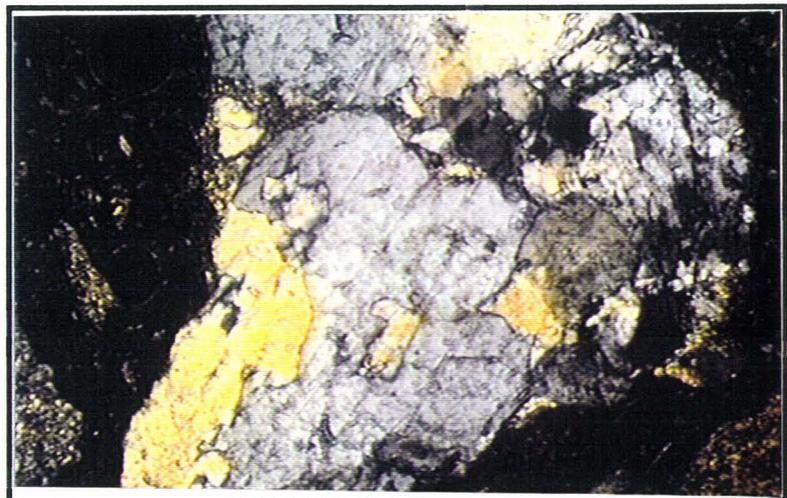
## Lames minces du charbon calciné à 450°C



- lame mince observée  
en lumière polarisée,  
- association de pépite,  
quartz, minéraux  
argileux et micacés.

— 20  $\mu\text{m}$

-même vue en lumière  
naturelle.



— 20  $\mu\text{m}$



- fragments d'argilite.

— 20  $\mu\text{m}$

## Lames minces du charbon calciné à 450°C



- lame mince observée en lumière polarisée, - association de pépite, quartz, minéraux argileux et micacés ( couleur orangée ).

— 20 µm

- photographie d'un quartz polycristallin en lumière polarisée.

— 20 µm

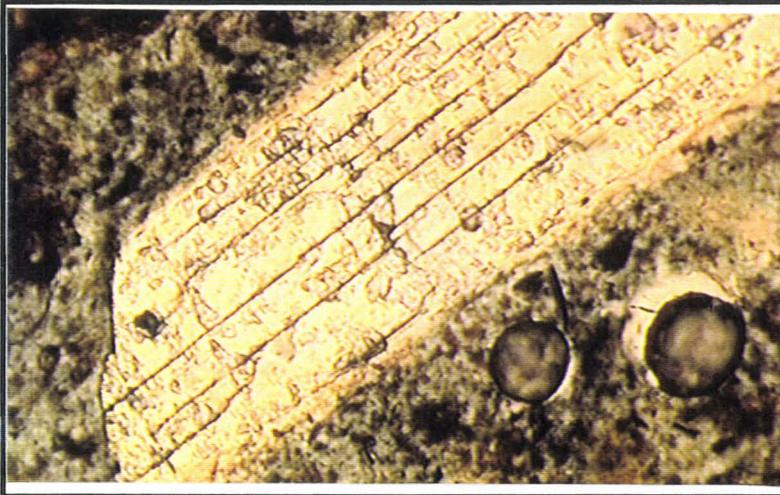


- fragments de minéraux filamenteux exfoliés: kaolinite vermiculée.

( toujours en lumière polarisée ).

— 20 µm

## Lames minces du charbon calciné à 450°C



- minéraux à forte réfringence (relief),  
- translucide,  
- extinction droite,  
- allongement positif:  
silicate d'alumine.  
(observations en lumière naturelle).

— 20 µm

-autres groupements fibreux (silicates d'alumine) qui donneront la mullite à hautes températures.  
(observations en lumière polarisée).

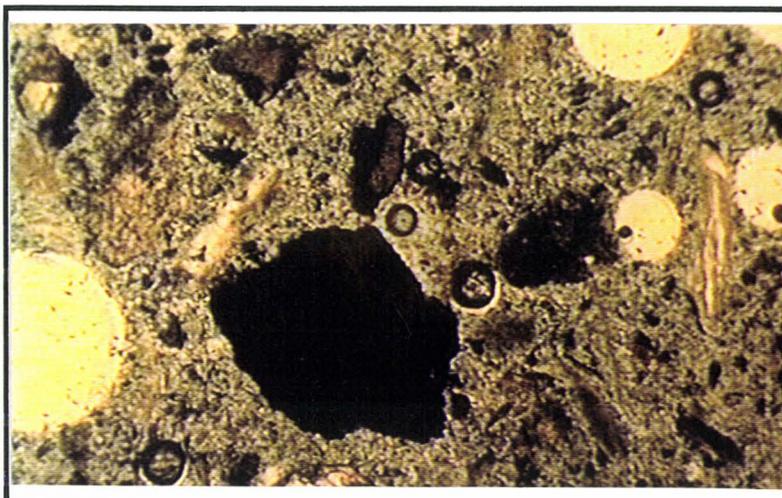
— 20 µm



- vue d'ensemble de quartz, pyrite, oxyde de fer et sphères creuses.

(observations en lumière naturelle).

— 20 µm



**CHARBONS**

**CALCINES A 1200° C**

## Sections polies du charbon calciné à 1200°C

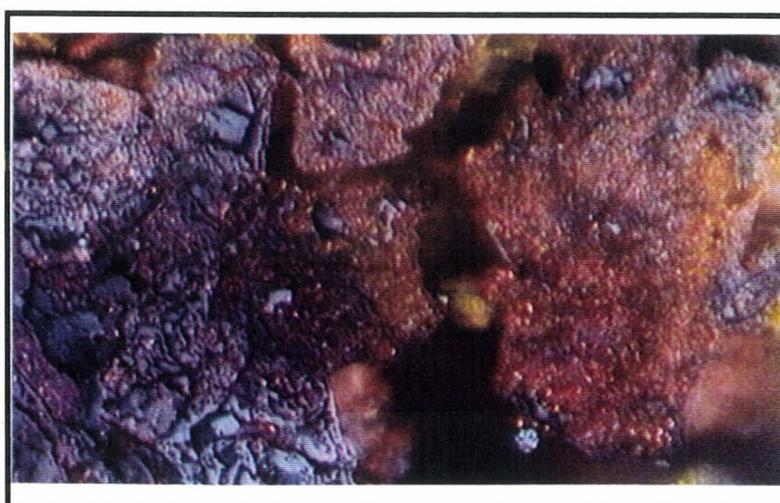
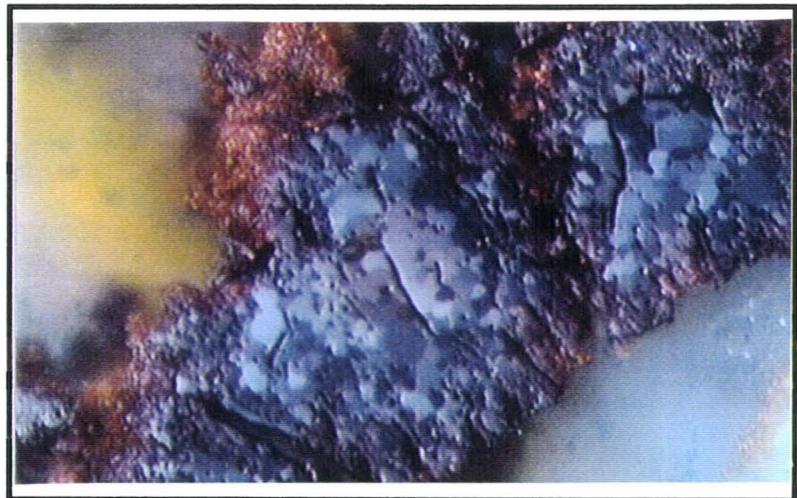


- association lamellaire magnétite-hématite,  
- hématite en clair,  
- magnétite en brun  
(observations en lumière naturelle).

— 20  $\mu\text{m}$

-autre vue d'une particule hématisée avec des hydroxydes de fer à la périphérie.  
(observations en lumière polarisée).

— 20  $\mu\text{m}$

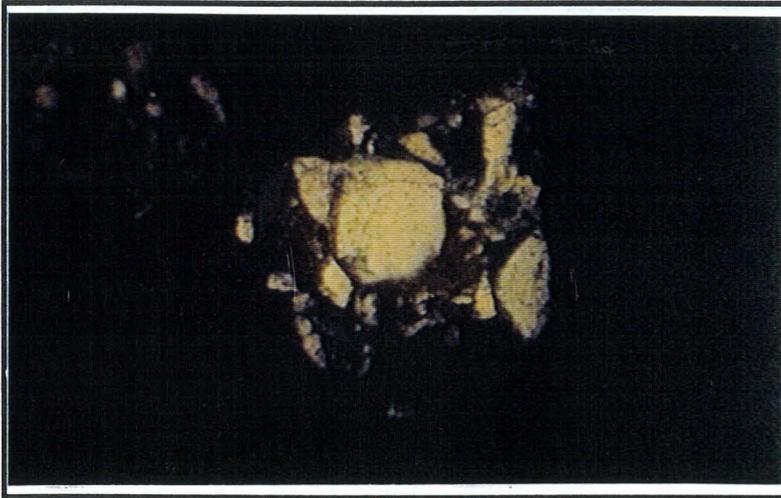


-réflexions internes rouge: hématite,  
- plus de magnétite qu'à 450°C.

( observations en lumière polarisée).

— 20  $\mu\text{m}$

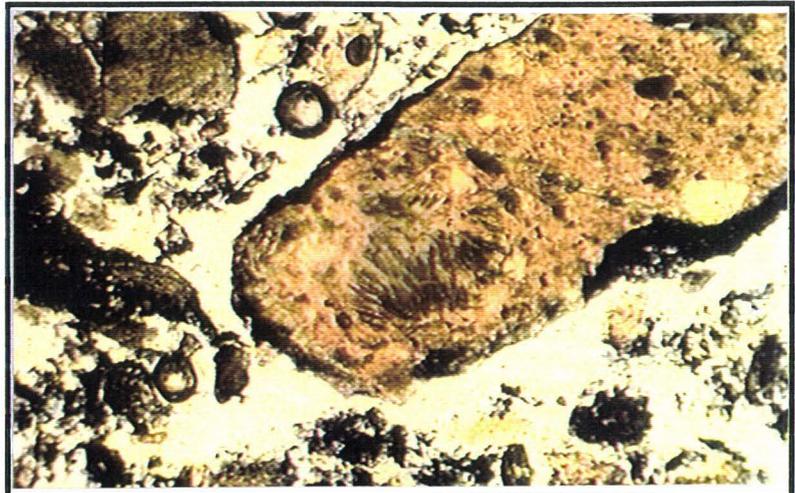
## Lames minces du charbon calciné à 1200°C



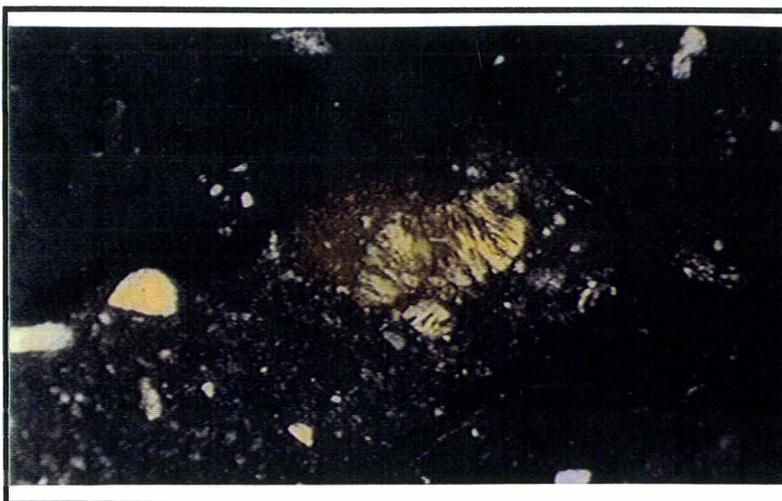
-nombreux quartz  
microfissurés  
(observations en  
lumière naturelle).

— 20  $\mu\text{m}$

- structure vermiculée et  
nombreuses aiguilles de  
mullite associées à des  
grains de quartz.  
(observations en  
lumière naturelle).



— 20  $\mu\text{m}$

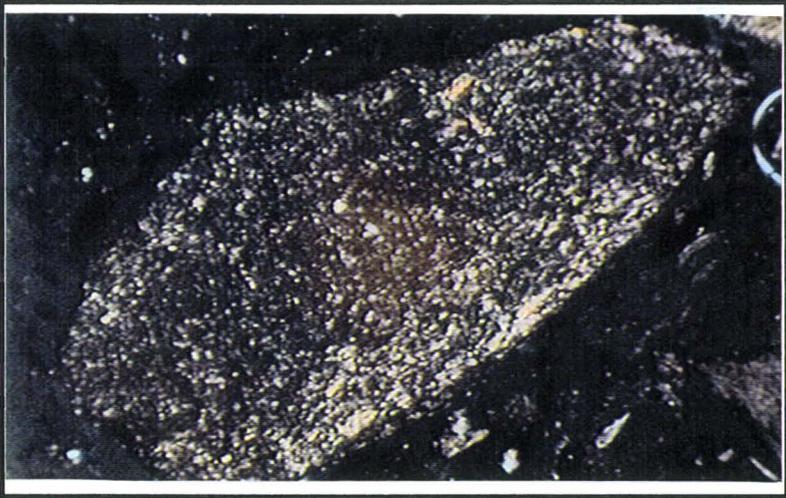


- même vue en lumière  
polarisée.

( observations en  
lumière polarisée).

— 20  $\mu\text{m}$

# Lames minces du charbon calciné à 1200°C



- argilite et pélite partiellement transformées en mullite plus ou moins colorées par des oxydes de fer. (observations en lumière naturelle).

— 20 µm

- partie de gauche: schiste sédimentaire calciné ou pélite ,  
- association mica, quartz,  
- partie de droite: sphère creuse ( verre silico-alumineux). (observations en lumière naturelle).

— 20 µm

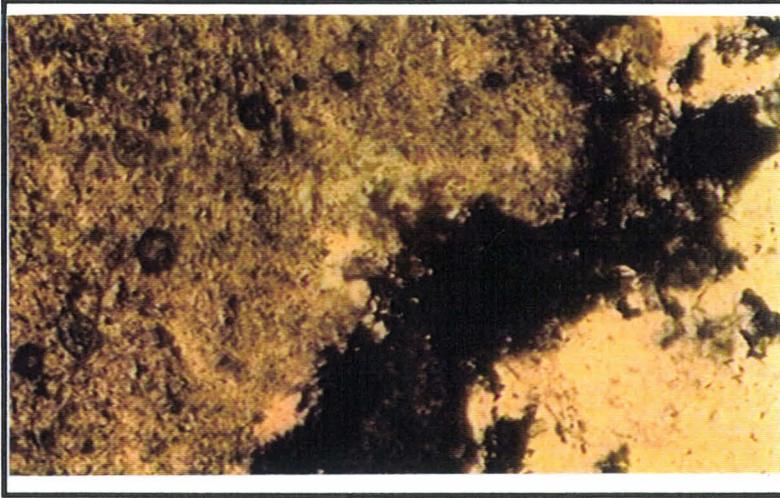


- fragment de grès composé de nombreux quartz micro fracturés et oxydes de fer.

( observations en lumière polarisée).

— 20 µm

## Lames minces du charbon calciné à 1200°C

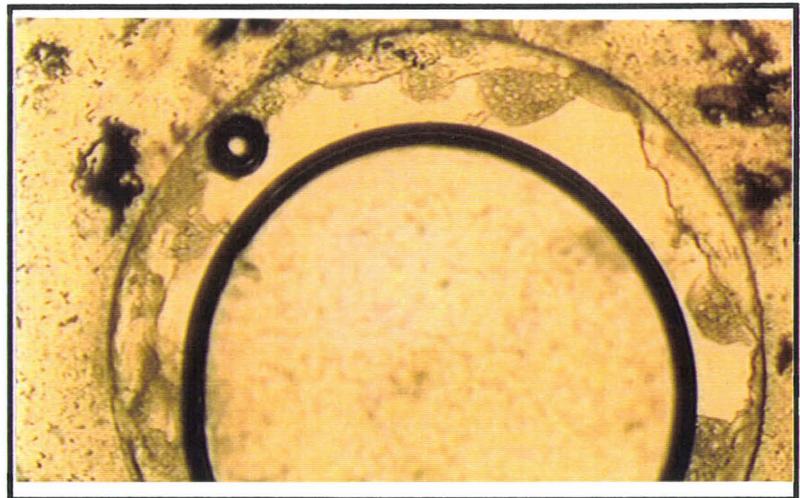


- oxydes de fer  
couleur brun rouge  
autour d'un fragment  
de schiste formé de  
quartz et de mullite.  
(observations en  
lumière naturelle).

— 20  $\mu$ m

- sphère creuse ( verre  
silico-alumineux).  
(observations en  
lumière naturelle).

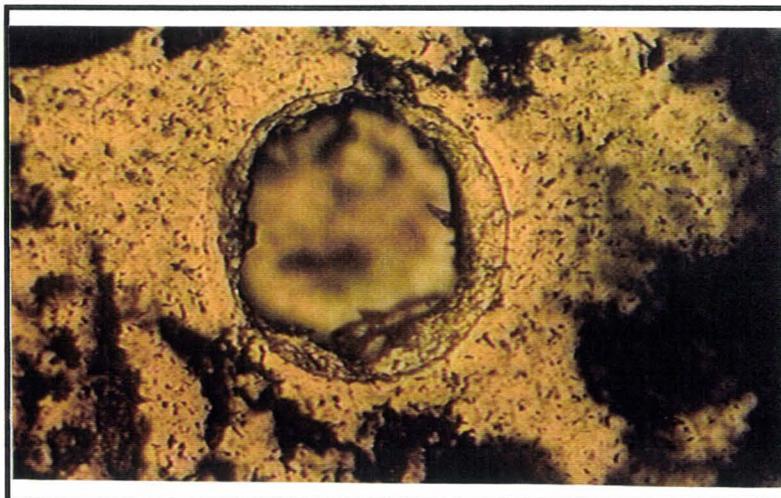
— 20  $\mu$ m



- autre vue d'une autre  
sphère creuse.

( observations en  
lumière naturelle).

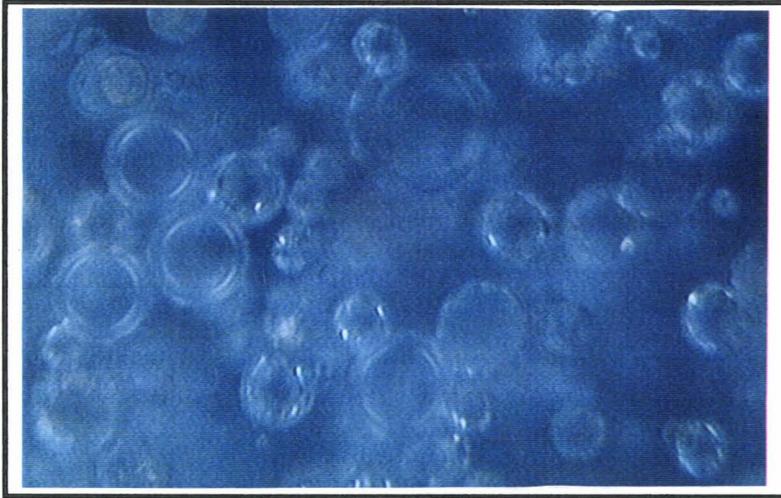
— 20  $\mu$ m



# OBSERVATIONS

# DIVERSES

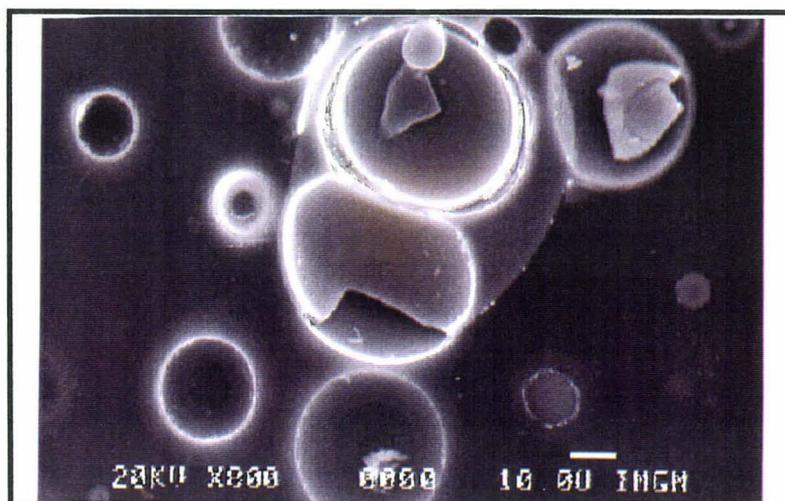
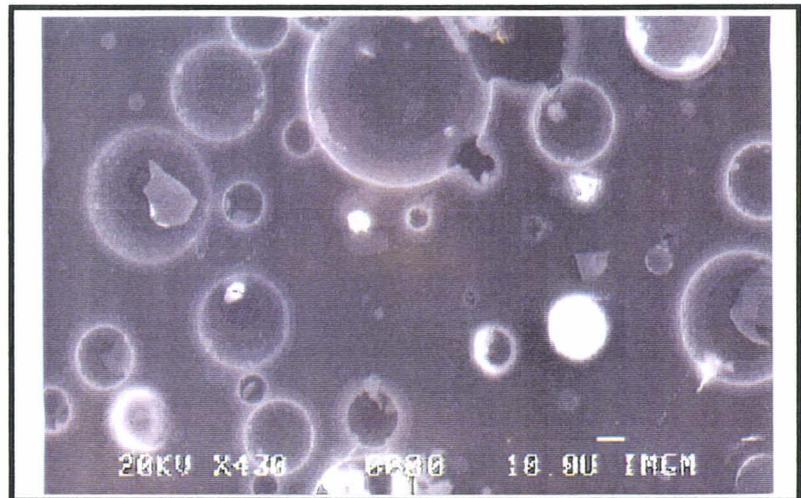
## Observations de billes de verre creuses



- vue d'ensemble de billes de verre creuses fabriquées,
- épaisseur coquille constante,
- pas d'orifice dans la coquille.

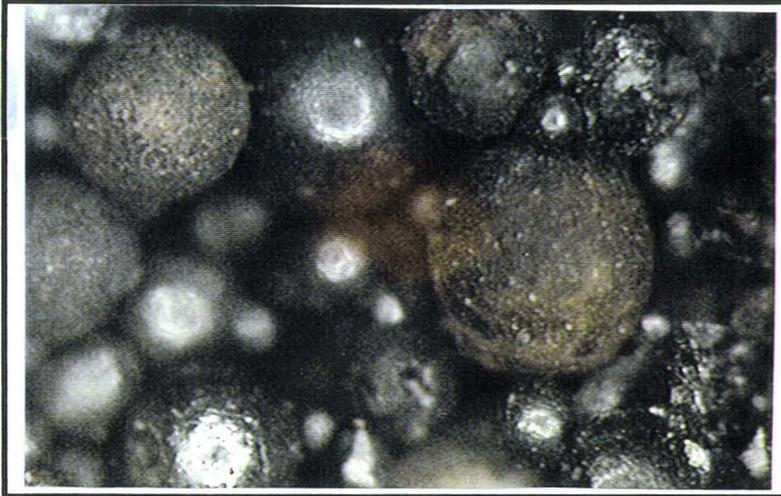
— 20  $\mu\text{m}$

- autres observations faites au MEB,
- certaines particules sont liaisonnées,
- pas d'inclusions visibles.



- détails de particules sphériques creuses,
- pas d'inclusions notables,
- 1 seul trou visible dans la carapace.

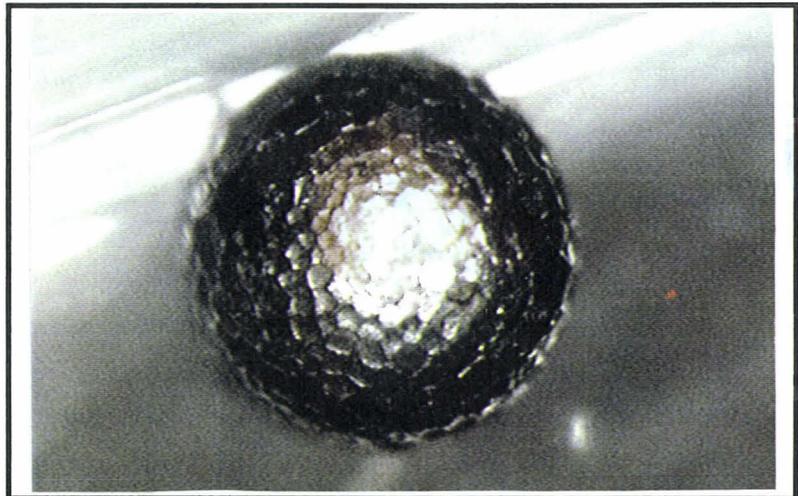
## Observations de particules sphériques



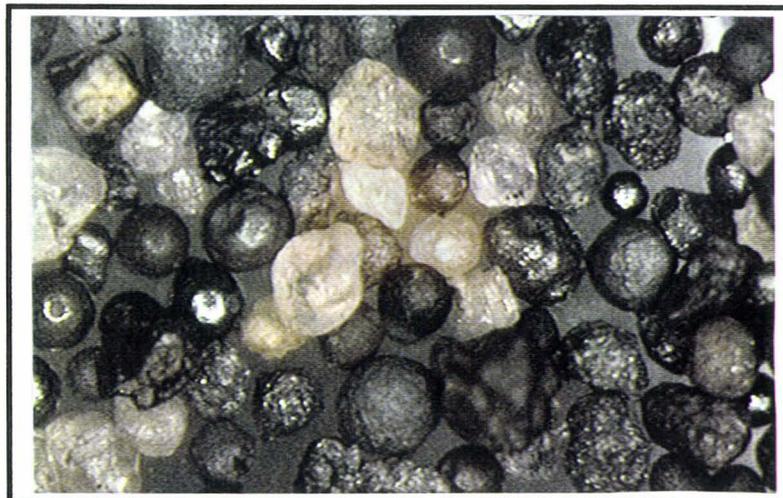
- vue d'ensemble de billes magnétiques,
- observation en lumière naturelle,
- provenance: Loire Atlantique

150  $\mu\text{m}$

- autre vue d'une particule magnétique sphérique observée en lumière naturelle,
- provenance: Loire Atlantique.



100  $\mu\text{m}$



- vue d'ensemble de billes magnétiques et billes vitreuses,
- provenance : Colmar.

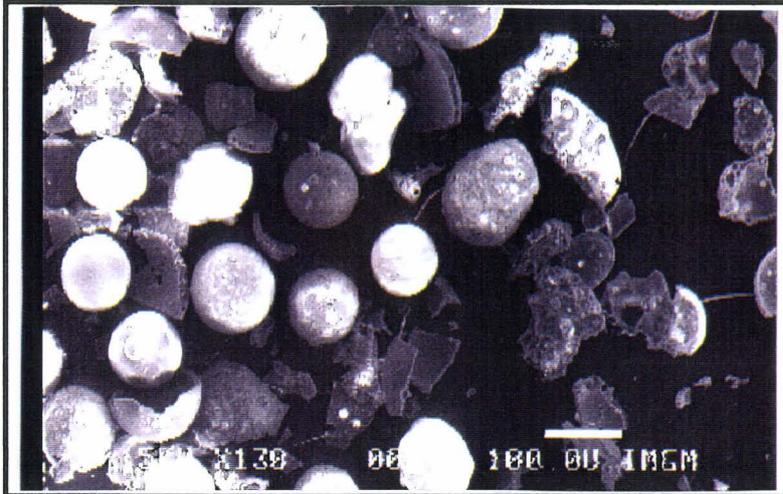
100  $\mu\text{m}$

**OBSERVATIONS**

**APRES ESSAI**

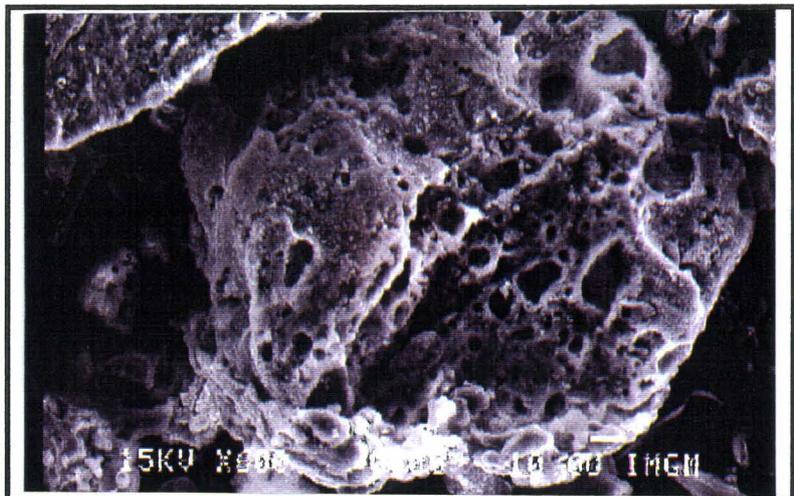
**CHAPELLE**

## Observations après essai Chapelle



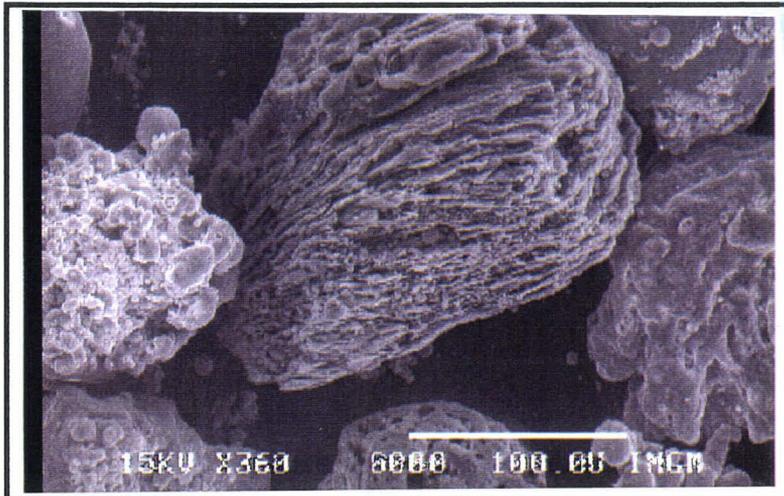
- vue d'ensemble de la classe A5 après essai Chapelle et attaque acide,
- les particules sphériques restent présentes.

- particule alvéolaire très attaquée en surface.



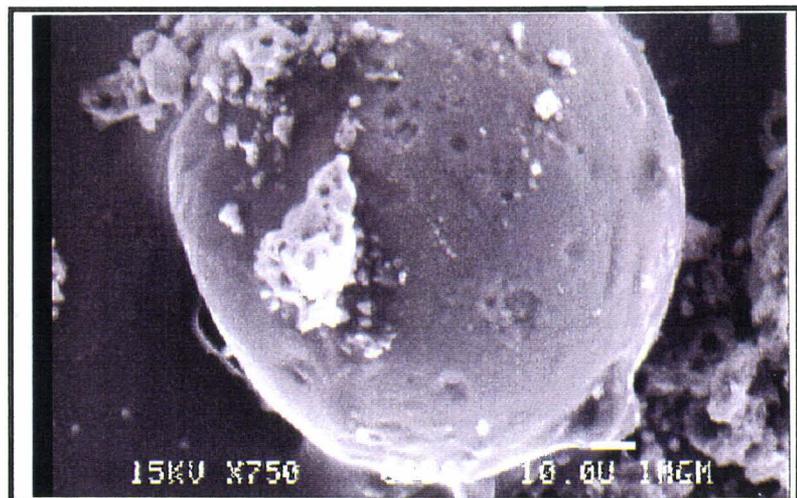
- autre particule très attaquée en surface, nous ne remarquons plus la présence de micro-billes.

## Observations après essai Chapelle



- vue d'un imbrûlé: absence de micro-billes (réaction avec la chaux ou énucléation ?),
- particule sphérique peu modifiée en surface.

- particule sphérique très peu attaquée en surface,
- traces de chaux (couleur blanche).



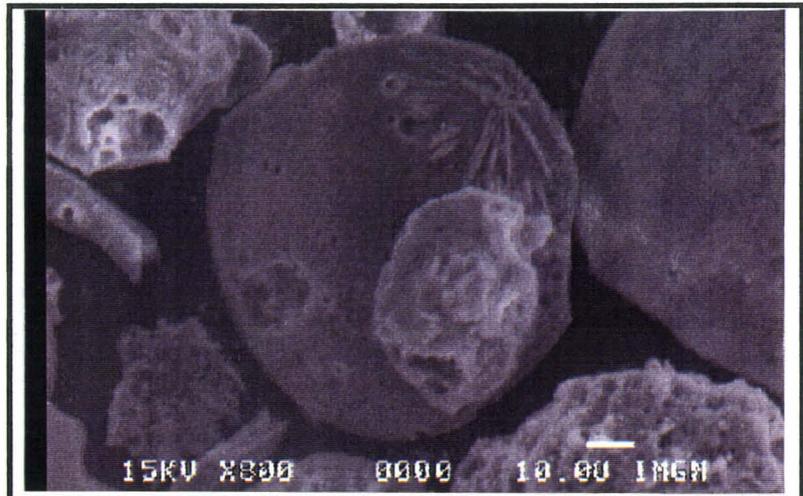
- autre vue générale après essai Chapelle ( ici classe A4),
- au centre: imbrûlé compact (pas d'attaque visible).

## Observations après essai Chapelle



- vue d'ensemble de la classe A4 après essai Chapelle,  
- les particules alvéolaires sont plus attaquées que les particules sphériques.

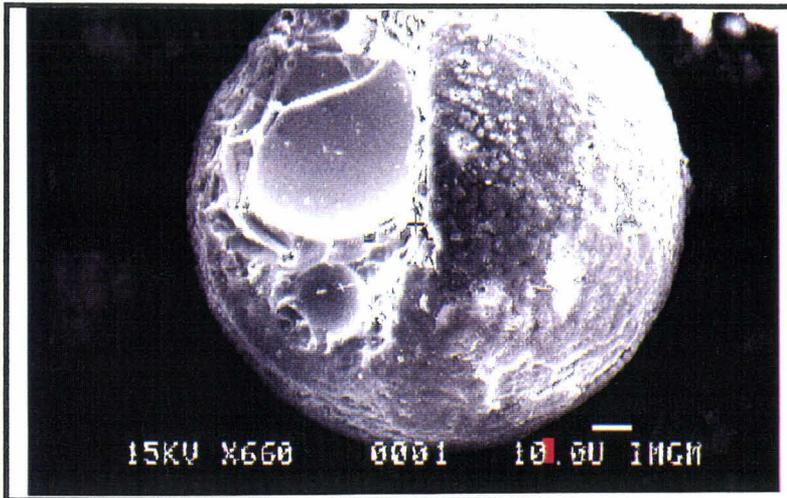
- vue d'une particule sphérique magnétique,  
- en surface, nous observons un nodule d'alumine non attaqué et une structure en forme d'aiguilles (mullite).



- observation d'une particule alvéolaire très attaquée: l'analyse qualitative montre une forte présence d'alumine et très peu de silice.

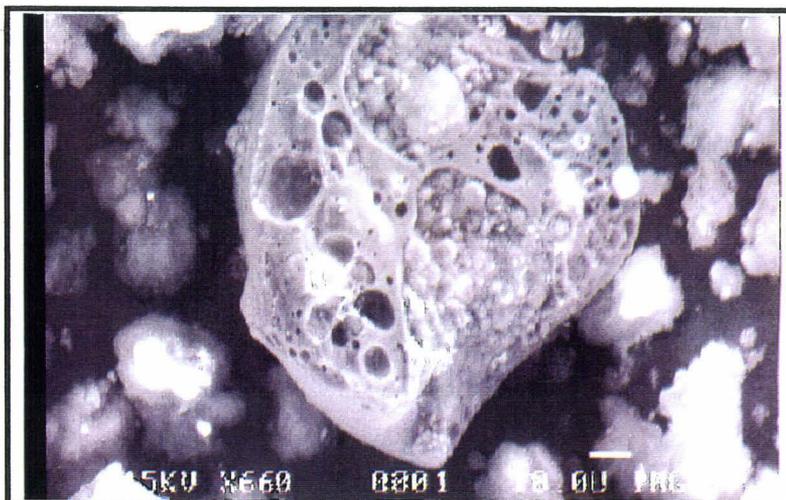
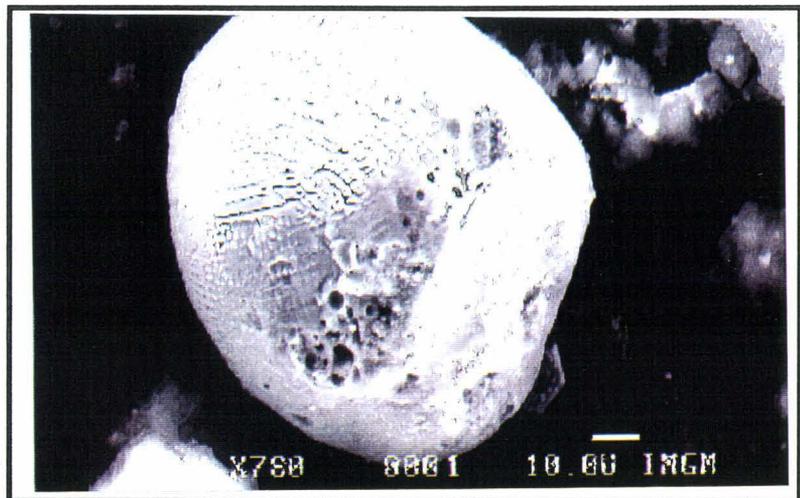
— 100  $\mu\text{m}$

## Observations après essai Chapelle



- particule sphérique attaquée partiellement en surface,
- l'analyse qualitative montre toujours la présence de Si, Al et K.

- autre vue d'une particule sphérique attaquée en surface: quelques trous apparaissent et la surface est assez irrégulière.



- vue d'une particule avec inclusions qui ne semblent pas avoir subit d'attaque.



# SOMMAIRE

## VOLUME 2 : ATLAS PHOTOGRAPHIQUE

<b>LES MORPHOTYPES DE LA CENDRE BRUTE:</b> .....	3
<b>LES MORPHOTYPES DES 4 CLASSES GRANULAIRES:</b> .....	8
<b>LES MORPHOTYPES DES SOUS CLASSES DENSIMETRIQUES:</b> .....	18
<b>ETUDE TOMO-MORPHOLOGIQUE DE LA CENDRE BRUTE:</b> .....	27
<b>ETUDE TOMO-MORPHOLOGIQUE DES 4 CLASSES GRANULAIRES:</b> .....	30
<b>LES CONSTITUANTS MORPHO-DENSIMETRIQUES DES CV:</b> .....	39
LES SPHERES PLEINES:.....	40
LES SPHERES CREUSES:.....	45
LES PARTICULES ALVEOLAIRES:.....	53
LE CORTEGE MINERAL PEU TRANSFORME : QUARTZ, CORINDON.....	58
LES PARTICULES MAGNETIQUES:.....	65
LES IMBRULES:.....	71
<b>LES MINERAUX DES CHARBONS:</b> .....	76
<b>LES MINERAUX DES CHARBONS BRUTS:</b> .....	77
<b>LES PARTICULES SPHERIQUES DANS LES CHARBONS BRUTS:</b> .....	83
<b>CHARBONS CALCINES A 450°C:</b> .....	88
<b>CHARBONS CALCINES A 1200°C:</b> .....	94
<b>OBSERVATIONS DIVERSES:</b> .....	99
<b>OBSERVATIONS APRES ESSAI CHAPELLE:</b> .....	102