UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du grade de

BIBLIO
N° inv 19860425
Cote S/M3 86/21
Loc Magasin

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention CHIMIE MOLECULAIRE

par

Ernest TOTINO

Maître ès-Sciences

SEPARATION ET CARACTERISATION DES MACERAUX DU CHARBON

Soutenue le 30 mai 1986 devant la commission d'examen

Examinateurs : MM P. ALBRECHT, Professeur - Université Louis Pasteur, STRASBOURG
J.P. AUNE, Professeur - I.P.S.O.I., MARSEILLE
H. CHARCOSSET, Directeur du GRECO-PYROLYSE, Maitre de Recherche CNRS I.R.C., LYON
G. LEYENDEKER, Responsable du Laboratoire Central de Charbon, H.B.L., FORBACH
J.F. MULLER, Professeur à l'Université de METZ
D. NICOLE, Professeur - Université de NANCY I
J.N. ROUZAUD, Chargé de Recherche CNRS, ORLEANS

PER SAPERE CHE GUSTO HA IL DOLCE

BISOGNA PRIMA AVER PROVATO L'AMARO.

à Laurence,

à mes parents,

à Pascal, à Walter,

à tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, à l'Université de Metz, sous le direction de Monsieur le Professeur J.F. MULLER. Qu'il me soit permis de le remercier pour son aide, ses orientations, son dynamisme et son esprit d'entreprise tout au long de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur G. LEYENDECKER, responsable du Laboratoire des Charbons aux Houillères du Bassin de Lorraine (Forbach) pour sa gentillesse et son aide constante à la réalisation des analyses élémentaires et pétrographiques présentées dans ce mémoire.

Je remercie Messieurs P. ALBRECHT, Professeur à l'Université Louis Pasteur (Strasbourg); J.P. AUNE, Professeur à l'Institut de pétroléochimie et de synthèse organique (Marseille); H. CHARCOSSET, Directeur du GRECO " Hydroconversion et Pyrolyse du Charbon", Maître de recherche C.N.R.S.-I.R.C. (Lyon); G. LEYENDECKER , Responsable du Laboratoire des Charbons (Forbach); D. NICOLE, Professeur à l'Université de Nancy I et J.N. ROUZAUD, Chargé de recherche C.N.R.S. (Orléans), pour avoir accepté de juger ce travail.

Que les Houillères du Bassin de Lorraine en la personne de Monsieur B. DELANNAY et l'Association Nationale de la Recherche Technique (A.N.R.T.) trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leur soutien financier.

Je remercie Monsieur G. KRIER pour sa collaboration lors des analyses en spectrométrie LAMMA.

Mes remerciements vont également à toutes les équipes du "Groupe Macéraux" pour leur collaboration aux travaux de caractérisation spectroscopiques et analytiques, sous l'égide du GRECO "Hydroconversion et Pyrolyse du Charbon" et notamment à :

- Monsieur J.N. ROUZAUD pour les analyses en microscopie optique et électronique (Orléans).
- Messieurs M. GUILIANO et J. KISTER pour les analyses en IR-TF (Marseille).
- Messieurs P. TEKELY et D. NICOLE pour les analyses en R.M.N. ^{13}C. (Nancy).
- Madame B. NICKEL et Monsieur A. JEUNET pour les analyses en R.P.E. (Grenoble).
- Monsieur J.M. GUET pour les analyses en R.X. (Orléans).
- Mademoiselle L. MALECHAUX et Monsieur C. CWIKLINSKI (CERCHAR) pour les analyses pétrographiques et physico-chimiques des charbons.

Je remercie également Madame le Professeur D. CAGNIANT pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

En outre, j'adresse une amicale pensée aux membres du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser qui ont partagés mes joies et mes découragements durant toutes ces années.

Je ne saurais oublier tous mes amis, et notamment Monsieur D. DUMAY pour leur soutien durant cette recherche.

Je suis très reconnaissant à Mme S. ARNOLD et Melle M. JAEGER (L.S.M.C.L.) et Mesdames S. BAUMANN, L. BOTT, C. LAUER, E. RAINONE, P. SARRAZIN, C. SUTKOWSKI, C. THILL et B. TOSTAIN (H.B.L.) pour avoir assuré la dactylographie de ce mémoire.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

I RAPPELS .....p 1
II EFFETS DES MACERAUX SUR LA CONVERSION DU CHARBON .....p 9
III CONCLUSION .....p 20

1 ère PARTIE : LA SEPARATION DES MACERAUX DU CHARBON

I INTRODUCTION .....p 24
II LES DIFFERENTES TECHNIQUES POSSIBLES .....p 24
III SEPARATION PAR FLOTTATION .....p 27
IV SEPARATION PAR CENTRIFUGATION DIFFERENTIELLE .....p 28
V SEPARATION PAR CENTRIFUGATION EN GRADIENT DE DENSITE (C.G.D.)...p 32
VI RESULTATS SUR LES CHARBONS FRANCAIS.....p 46

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....p 62

2 ème PARTIE : CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES CHARBONS ET DES MACERAUX

I ANALYSES EN MICROSCOPIE OPTIQUE .....p 67
II ANALYSES PAR MICROSONDE A IMPACT LASER (LAMMA 500).....p 82
III ANALYSES PAR INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IR-TF).....p 101
IV ANALYSES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^{13}C
ETAT SOLIDE (R.M.N. ^{13}C).....p 113
V ANALYSES EN RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.).....p 132
VI BILAN DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES .....p 147

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....p 153

3 ème PARTIE : EFFETS DU BROYAGE ET DE L'OXYDATION SUR LES PROPRIETES DES CHARBONS ET DE LEURS MACERAUX

I INTRODUCTION .....p 159

II CONTROLE DU DEGRE DE DEMINERALISATION SUR DES CHARBONS FINEMENT BROYES .....p 160

III ETUDE DE L'OXYDATION DES CHARBONS.....p 162

IV ETUDE DE LA PYROLYSE .....p 169

V CONCLUSION.....p 171

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....p 173

CONCLUSION GENERALE .....p 175

PARTIE EXPERIMENTALE .....p 181

ANNEXE I.....p 205

ANNEXE II.....p 231

INTRODUCTION

I - RAPPELS

Les différents chocs pétroliers ont poussé les pays industrialisés à prendre conscience du besoin de diversifier leurs sources d'énergie. Les ressources de charbon étant les plus abondantes et les mieux réparties, elles semblent une alternative plus attractive en cas de pénurie pétrolière. Elles seront amenées à jouer un rôle important dans le bilan énergétique mondial. En dehors des utilisations traditionnelles comme la combustion et la cokéfaction, des procédés de gazéification et de liquéfaction se sont développés. Toutes ces utilisations nécessitent des charbons de qualités souvent très différentes. Une parfaite caractérisation du charbon est donc indispensable pour optimiser et prévoir ses utilisations les plus rationnelles.

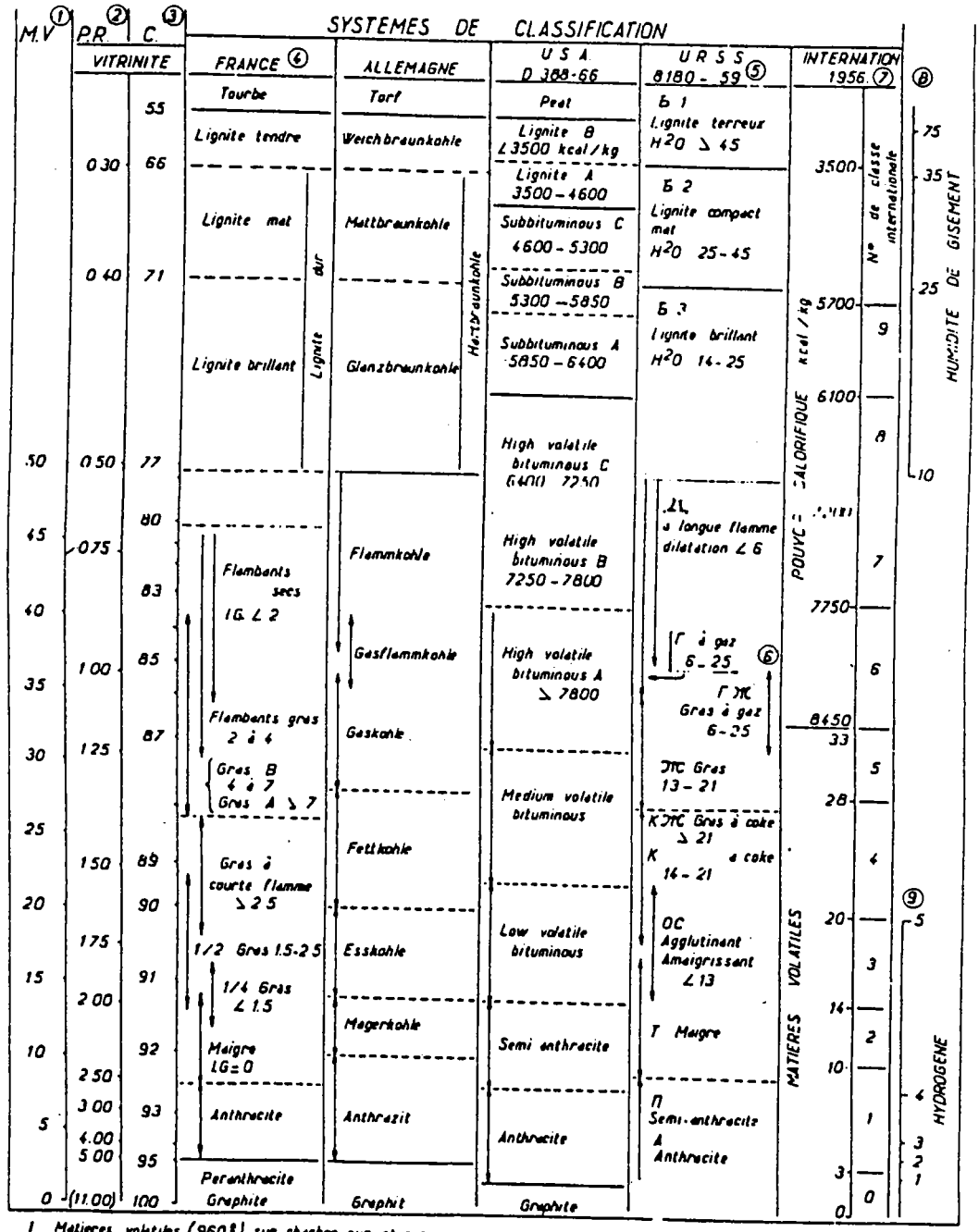
Le charbon peut être défini comme (1,2) une masse stratifiée compacte de débris végétaux qui a été modifiée chimiquement et physiquement par des agents naturels, avec de petites quantités de matière minérale. La houillification est le processus par lequel les restes fossiles de plantes sédimentés et compactés se transforment progressivement en charbon.

Les différentes étapes du processus de formation sont les suivantes : le bois a donné naissance à la tourbe, puis se sont formés successivement du lignite, de la houille, de l'anthracite et même quelquefois du graphite. Cette transformation s'est accompagnée d'une augmentation du taux de carbone ainsi que d'une diminution du taux d'oxygène, puis d'hydrogène. Il est maintenant admis que le facteur prédominant l'enrichissement en carbone, donc la houillification, fut la température des sédiments.

Le charbon est un matériau complexe et hétérogène composé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'un peu de soufre et d'azote. Les constituants organiques du charbon, identifiables par une simple analyse visuelle à l'aide d'un microscope métallographique se nomment les macéraux. Ils ne présentent pas de forme cristalline caractéristique et n'ont pas de composition chimique constante. On connaît trois groupes de macéraux : l'exinite, la vitrinite et l'inertinite. Nous reviendrons plus en détails sur ces notions de macéraux.

Les charbons peuvent être caractérisés d'un point de vue microscopique par leur rang (position du charbon dans l'échelle de houillification) et par leur type (nature et proportion des différents macéraux). L'analyse pétrographique donne ces renseignements ; le rang pétrographique est déterminé au microscope par la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite (P.R.V.) qui est le constituant principal des charbons et celui qui change le plus uniformément au cours de la houillification. Diverses sortes de classifications des charbons sont utilisées. Elles sont reportées sur le tableau 1. VAN KREVELEN (1) a classé les charbons et les kérogènes en fonction de la variation de leur composition élémentaire (H/C en fonction de O/C), les rapports H/C et O/C diminuant en fonction de l'augmentation de leur rang. La plupart des charbons étudiés suivent la zone A de la figure 1.

De part l'hétérogénéité et la nature quasi-insoluble du charbon, il est pratiquement impossible d'appliquer les méthodes traditionnelles de chimie et de physico-chimie pour caractériser sa structure. Les méthodes basées sur la séparation et l'identification de constituants moléculaires semblent une approche intéréssante à l'étude de la complexité du charbon.



1 Matieres volatiles (960°) sur charbon pur et sec
2 Pouvoir réflecteur, courbe ALPERN 1969
3 Carbone d'après PATTEISKY et TEICHMÜLLER 1957, KÖTTER 1960
4 Norme NF 10.001, (houilles)
5 Norme du Donetz (houilles)
6 Norme du Kouznetz (houilles)
7 d'après la classification de Genève
8 d'après PATTEISKY et TEICHMÜLLER 1957
9 d'après ERGUN et al 1960, FRANCIS 1961

Tableau 1 : Systèmes de classification des charbons (5).

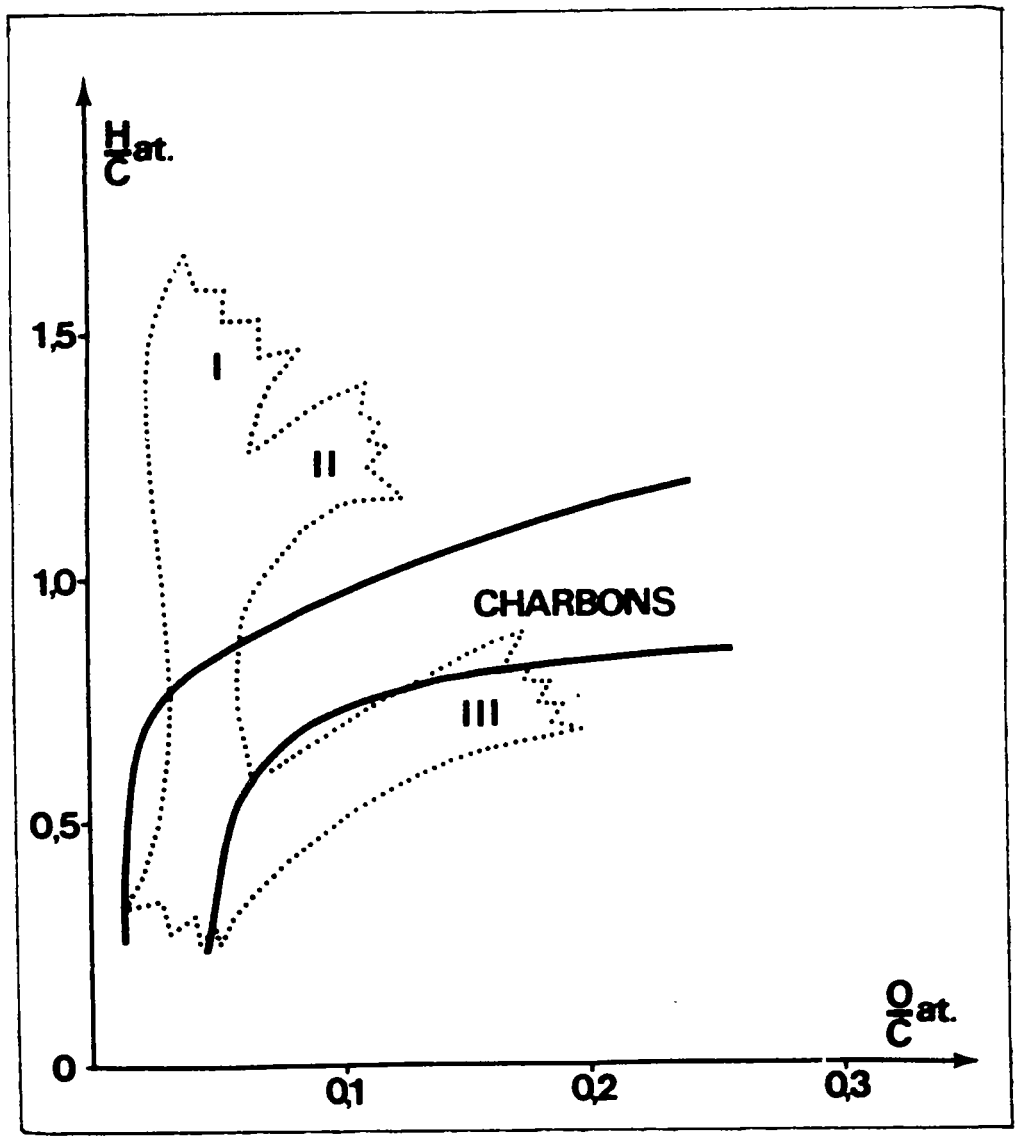


Figure 1 : Diagramme de VAN KREVELEN des kérogènes et des charbons.

Les lignes I, II et III correspondent à l'évolution des kérogènes. Les charbons se retrouvent pour la plupart dans la zone A.

La reconnaissance microscopique de l'hétérogénéité du charbon a permis à Marie L. STOPES (4) en 1935 d'introduire le terme de macéral qu'elle définissait ainsi :

> "Je propose maintenant le mot nouveau "macéral" (du latin macerare, macerer) comme un mot distinct du mot "minéral". Sa dérivation du mot latin "macerer" le rend particulièrement applicable au charbon, quelle que soit la nature d'origine des charbons. Ils proviennent tous de la macération de fragments végétaux, accumulés sous eau".

Ce terme bien accueilli dans la communauté scientifique est maintenant universellement utilisé. L'exinite, la vitrinite et l'inertinite représentent les trois groupes de macéraux des houilles. Le tableau 2 regroupe la classification de ces groupes ainsi que leurs divisions en macéraux et submacéraux. Le concept de macéral ne recouvre pas toute la réalité de la structure microscopique des houilles (5). En effet, les macéraux sont aussi groupés selon des associations préférentielles aboutissant à la formation de certains lits particuliers : les lithotypes. Ces lits sont caractérisés par un aspect reconnaissable à l'oeil nu. On peut distinguer ainsi en observant un charbon ayant atteint un certain stade d'évolution :

- des lits vitreux, brillants, comportant une fissuration orthogonale favorisant le bris en grains anguleux, formant le vitrain (houille brillante),

- des lits semi-brillants, moins vitreux, moins fissurés, le clarain (houille semi-brillante),

- des lits mats, ternes, compacts, formant le durain (houille mate),

- des lits pulvérulents, ternes ou d'aspect soyeux formant le fusain.

Chacun de ces lits présente une constitution spécifique et ces associations préférentielles ont reçu le nom de microlithotypes (3). Ce terme est utilisé pour classer les monomacéraux, les bimacéraux et les trimacéraux ; selon qu'ils contiennent un, deux ou trois groupes de macéraux. La nomenclature des principaux microlithotypes est présentée dans le tableau 3. Les trois groupes de macéraux ont des origines différentes et ont subi, notamment au début de leur évolution, des processus de transformation différents.

Tableau 2 : Groupes de macéraux et leurs subdivisions

Groupes de macéraux	Macéral	Subdivision macéral
Vitrinite	Télinite	Télinite 1 Télinite 2
	Collinite	Télocollinite Gélocollinite Desmocollinite Corpocollinite
	Vitrodétrinite	
Exinite (liptinite)	Sporinite Cutinite Résinite Alginite Liptodétrinite	
Inertinite	Micrinite Macrinite Semi-Fusinite Fusinite	Pyro Fusinite Dégrado Fusinite
	Sclérotinite Inertodétrinite	

Tableau 3 : Classification des principaux microlithotypes

Microlithotypes	Composition en groupes de macéraux
Monomacéral	
Vitrite	Vitrinite
Liptite	Exinite (liptinite)
Inertite	Inertinite
Bimacéral	
Clarite	Vitrinite + Exinite (*)
Durite	Inertinite + Exinite (*)
Vitrinertite	Vitrinite + Inertinite (*)
Trimacéral	
Trimacérite	Vitrinite + Exinite + Inertinite (*)

(*) Pour les microlithotypes bimacéraux et trimacéraux, il est nécessaire que le pourcentage de chaque groupe de macéraux soit supérieur ou égal à 50 % en volume dans chaque cas.

L'exinite aurait essentiellement pour origine les organes reproducteurs des végétaux (spores donnant le nom de sporinite), les sécrétions végétales ou les tissus qui les produisent; bref les débris végétaux autres que le bois. Ceci leur donne une structure apparente fort hétérogène. Le pouvoir réflecteur de ce groupe est généralement inférieur à celui de la vitrinite correspondante.

La vitrinite provient de la houillification des substances humiques (3) issues de la lignine et de la cellulose des parois cellulaires. Son pouvoir réflecteur est proportionnel au rang du charbon.

L'inertinite est constituée des mêmes substances qui sont à l'origine de la vitrinite. Néanmoins, ces constituants subissent un processus de transformation différent : la fusinitisation. Celle-ci est due à la carbonisation (feux de forêts) ou à une oxydation préalable des matériaux à la surface des tourbières. Le pouvoir réflecteur est supérieur à celui de la vitrinite correspondante.

II EFFET DES MACERAUX SUR LA CONVERSION DU CHARBON

La complexité de la matière organique des charbons incite de nombreux scientifiques à simplifier son étude par des travaux sur les macéraux isolés.

En effet, l'étude de la conversion du charbon par pyrolyse, liquéfaction et gazéification est toujours dépendante du type de charbon ; donc de sa composition macérale.

Les différents résultats bibliographiques relatifs aux propriétés des macéraux du charbon seront passés en revue. Trois parties correspondantes aux trois groupes de macéraux composent cette étude.

1 Groupe de la vitrinite

Ce groupe de macéraux a fait l'objet de nombreuses études. Cela s'explique par sa présence majoritaire dans les charbons de l' hémisphère Nord, notamment dans ceux qui conduisent à de bons cokes (1,2).

La composition élémentaire de la vitrinite, déduite de l'analyse de fraction enrichie, montre un taux d'hydrogène et d'oxygène intermédiaire entre celui de l'exinite et de l'inertinite d'un même charbon (1,2).

Le pouvoir réflecteur des trois groupes de macéraux croît avec le pourcentage en carbone du charbon, donc avec son rang (fig. 2), jusqu'au moment où les macéraux cessent de se distinguer les uns des autres, c'est-à-dire un peu au-dessus de 90 % de carbone. Les charbons deviennent alors nettement anisotropes (anthracites).

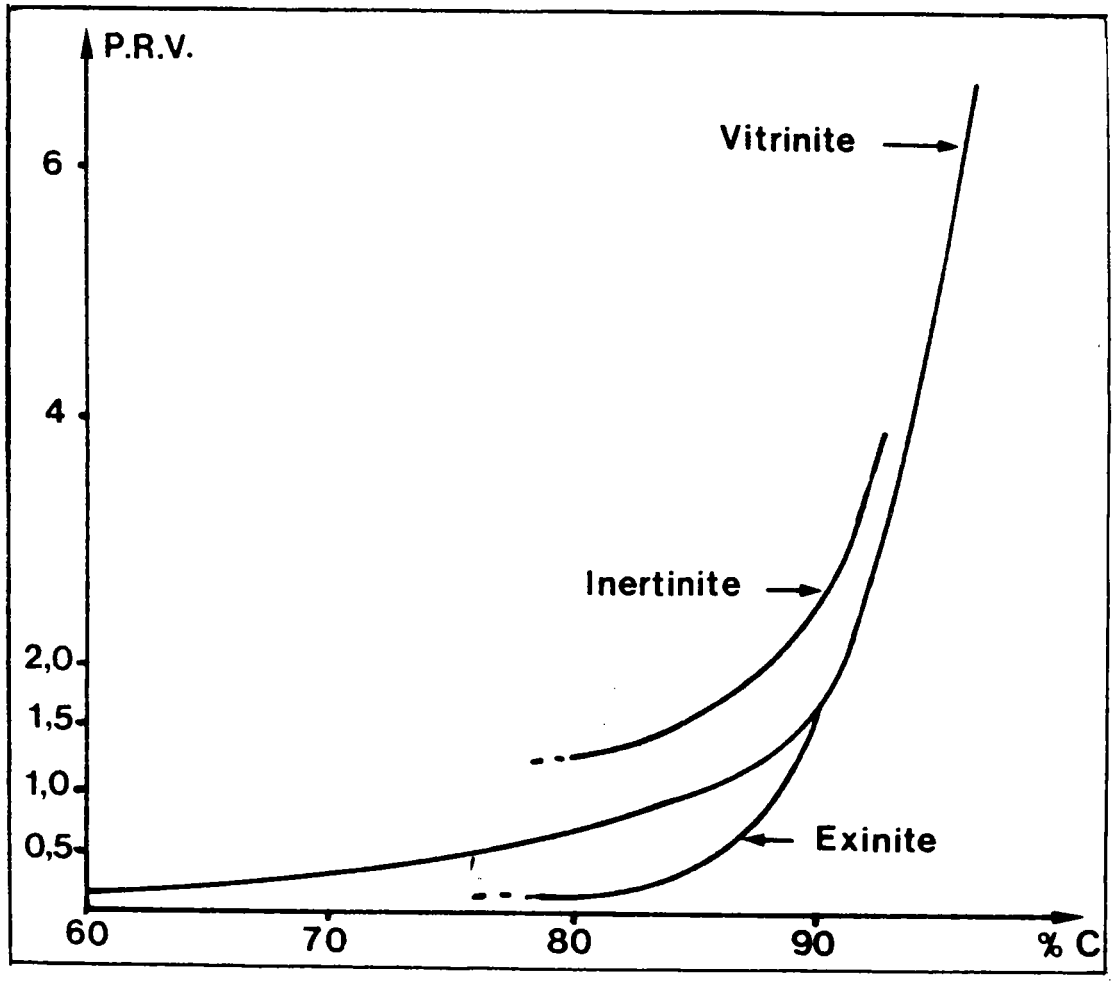


Figure 2 : Pouvoir réflecteur maximum dans l'huile des principaux macéraux en fonction du pourcentage de carbone d'après (1).

La croissance de la réflectance (6) de la vitrinite à travers la série des combustibles de la tourbe à l'anthracite est fonction de l'augmentation du degré de condensation et d'aromaticité de la structure moléculaire de la vitrinite. Donc, d'après F. GOODARZI et coll. (6), l' augmentation de la réflectance de vitrinites oxydées s'expliquerait par la croissance de son aromaticité ou (et) de son degré de condensation.

De nombreux auteurs (7 à 15) se sont attachés à suivre la variation des propriétés de la vitrinite au cours d'un chauffage prolongé à des températures pouvant être très élevées.

Rappelons que le traitement thermique du charbon peut se séparer grossièrement en quatre stades :

- la carbonisation : de 25 à 1 000°C
- la semi-graphitisation : de 1 000 à 1 400°C
- la graphitisation : de 1 400 à 2 300°C
- la cristallisation : supérieure à 2 300°C

GOODARZI et coll. (8) étudient le chauffage prolongé (32 semaines) sous azote de trois vitrinites provenant de charbons de rangs différents et à des températures de 150 à 350°C.

La réflectance des vitrinites chauffées à 150°C augmente avec le temps de séjour et ce de façon graduelle. A 350°C, la croissance de la réflectance est plus faible vers la fin de l'expérience. Ces auteurs concluent qu'à 350-400°C, première phase de la carbonisation, les vitrinites subissent plus qu'une simple perte de groupes fonctionnels, mais une condensation et un réarrangement des molécules.

Le même type d'étude (12) a été entrepris pour suivre la variation des propriétés optiques des trois vitrinites provenant de charbons de rangs différents. Les échantillons sont portés à 2 400°C sous atmosphère inerte afin d'évaluer les variations de R, la réflectance (fig. 3a) et de la biréflectance (Rmax - Rmin, exprime l'anisotropie des échantillons carbonisés) des résidus (fig. 3b).

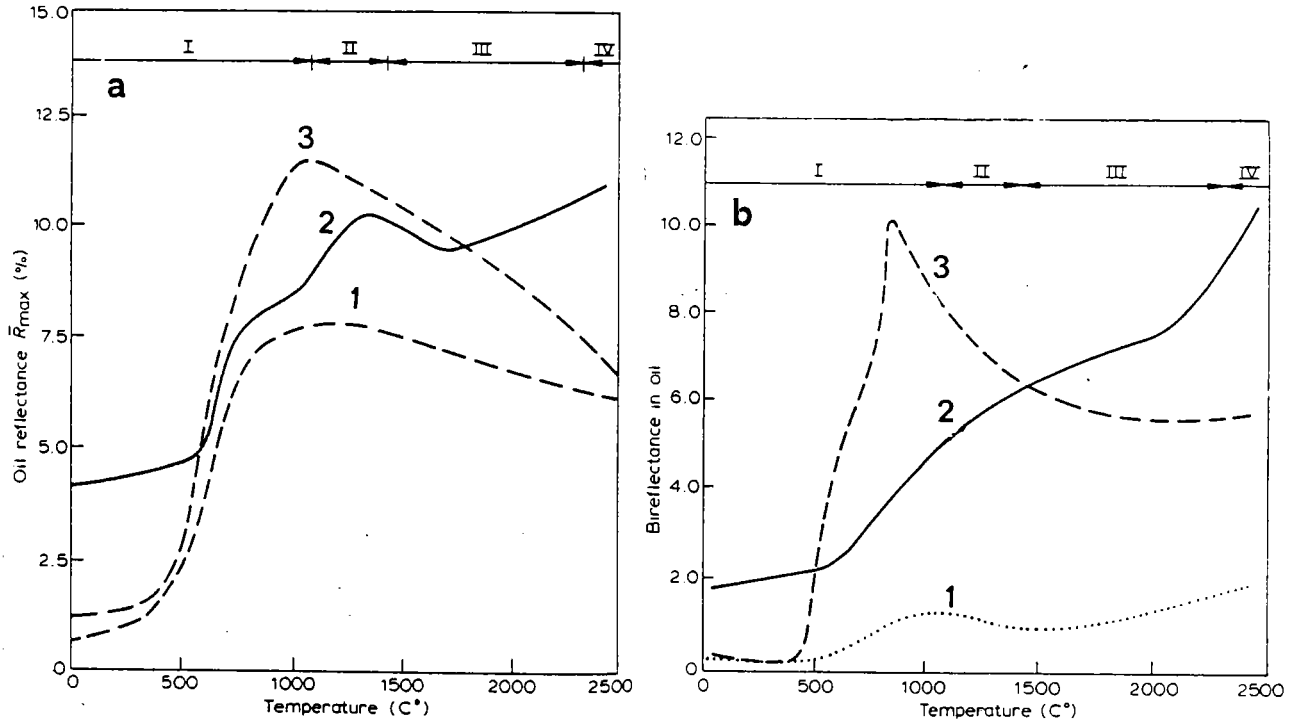


Figure 3 : Variation en fonction de la température :
(a) de la réflectance (546 nm) et (b) de la biréflectance (546 nm) de la vitrinite pyrolysée.

1) de charbon de bas rang, non réactif (C = 80,0 %)
2) d'anthracite (C = 94,2 %)
3) de charbon réactif (C = 87,9 %).

Au cours des traitements thermiques, les vitrinites de charbon de bas rang et d'anthracite développent, au-delà de 1 000°C, une couche de carbone pyrolytique isotrope accompagnée d'une faible diminution de la réflectance pour la vitrinite de bas rang et d'une croissance quasi-continue de la réflectance pour la vitrinite de l'anthracite.

Dans ce dernier cas, on peut l'attribuer à une organisation progressive des structures moléculaires. Par contre, la décroissance très nette de la réflectance et de la biréflectance d'une vitrinite de charbon réactif, au-delà de 1 000°C, doit être due à la transformation de l'ordre bidimentionnel des cristallites en une organisation tridimentionnelle, elle-même en relation avec une détérioration visible de la perfection de la surface polie.

Par ailleurs, l'influence de la pression sur la morphologie du coke n'est pas réellement significative (15).

ROUZAUD et coll. (16,46) montrent par Microscopie Electronique l'existence de particules liquides dans la vitrinite de tous les charbons. Ces particules insolubles dans le toluène et solubles dans l'huile anthracénique sont les résines β . La teneur de ces dernières croît avec le rang, passe par un maximum ($\approx$ 70 %), puis s'annule. D'après les auteurs, ces résines β , pauvres en oxygène et riches en hydrogène, sont le paramètre essentiel permettant le ramollissement des charbons au cours du traitement thermique. De plus, elles contribuent à expliquer les variations du pouvoir réflecteur (P.R.) au cours de la houillification.

Un autre axe d'étude, hormis la combustion et la pyrolyse, est la liquéfaction (17 à 22).

Le mécanisme généralement accepté pour la dissolution du charbon passe par la coupure thermique de liaisons covalentes pour former des radicaux libres (21, 22). Ces derniers peuvent:soit s'hydrogéner au dépend de la structure hydroaromatique du charbon lui-même ou d'un solvant donneur, soit se réarranger en d'autres radicaux, ou encore, se combiner avec d'autres radicaux formant ainsi de grosses molécules de faible solubilité.

PETRAKIS et coll. (18) suivent par Résonnance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) la variation de concentration de radicaux libres des macéraux après liquéfaction. Ceux-ci sont liquéfiés à 425°C et 480°C dans le naphtalène ou la tétraline sous pression d'hydrogène ou d'azote. Les concentrations en radicaux libres des vitrinites augmentent avec la température et sont sensibles à la nature du solvant, ce qui n'est pas le cas pour la résinite (exinite) ou la fusinite (inertinite). Elles sont par contre indépendantes du gaz utilisé.

Récemment KING et coll. (22) ont étudié la dissolution, à environ 420°C, des groupes de macéraux d'un même charbon, pendant un temps de contact court avec la tétraline ("Short Contact Time" (SCT)). Le pourcentage de conversion, d'autant plus grand que le taux d'insoluble dans le tétrahydrofuranne (THF) ou la pyridine (après extraction du résidu) est faible, diminue avec la densité des macéraux (fig. 4). Pour sa part, l'inertinite donne un taux très élevé de résidu.

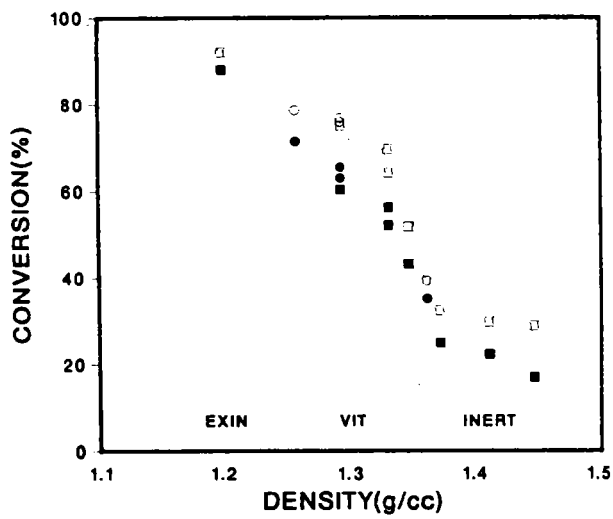


Figure 4 : Conversions SCT des macéraux du charbon PSOC - 106

■ 419°C, THF -●424°C, THF
□ 419°C, pyridine - ○ 424°C, pyridine

2 Groupe de l'exinite

Les macéraux constituant ce groupe ont un taux d'hydrogène supérieur (1,2) aux macéraux du groupe de la vitrinite correspondante. Par chauffage, l'exinite se décompose comme une "pâte" plastique qui se distille en grande partie. La perte de poids au cours du chauffage est d'autant plus importante que le rang du charbon est faible.

Par ailleurs, GOODARZI a montré (11) qu'un taux élevé d'exinite augmentait la dilatation et la fluidité du mélange durant une carbonisation entre 400 et 900°C sous azote.

Les études relatives à la liquéfaction de l'exinite semblent plus nombreuses que celles sur la cokéfaction.

JASIENKO et coll. (23) ont étudié la conversion des macéraux placés en autoclave à 400°C dans l'huile anthracénique. Les résidus sont extraits dans l'hexane pour donner la fraction "huile", ensuite dans le benzène pour obtenir les asphaltènes et enfin dans la pyridine qui engendre une fraction préasphaltènique et une partie insoluble. L'exinite, avec un taux de conversion de l'ordre de 84 %, se transforme principalement en asphaltènes, huiles et gaz. Les asphaltènes et préasphaltènes de l'exinite montrent une faible aromaticité et un faible degré d'organisation structurale, par rapport aux composants de la vitrinite liquide correspondante.

PETRAKIS et coll. (18) ont montré que la concentration en radicaux libres du résidu de liquéfaction de la résinite est insensible au solvant utilisé. D'après les auteurs, ceci est probablement dû au fait que la résinite se liquéfie assez facilement, dans de nombreuses conditions, et n'est pas retrouvée dans le résidu de liquéfaction.

KING et coll. (22) lors d'une expérience de "Short Contact Time" (SCT) dans la tétraline, montrent que l'exinite a plus de cycles hydroaromatiques. En effet, lors de la solubilisation de l'exinite, il y a transfert interne d'hydrogène. Les auteurs remarquent que la haute réactivité de l'exinite vient de la grande abondance de liaisons labiles. Cette grande disponibilité de donneurs d'hydrogènes internes stabilise les radicaux et les autres réactifs intermédiaires.

D'ailleurs, une étude menée par REGGEL et coll. (24) sur la déshydrogénation des macéraux, montre une décroissance du taux d'hydrogène dans le sens : exinite, vitrinite, inertinite.

En outre, récemment CHOI et coll. (21) ont étudié la réduction à 400°C de la fluorènone par les macéraux. Le taux de conversion (représentatif du degré de déshydrogénation des macéraux) de fluorènone en fluorène décroît de l'exinite à l'inertinite. Les différences sont notables d'un groupe de macéraux à l'autre, mais également dans les macéraux du même groupe. Dans cette étude,la résinite (groupe de l'exinite) apparaît comme étant un moins bon donneur d'hydrogène que la vitrinite ou l'inertinite d'autres charbons.

WINANS et coll. (25) notent les différences de structures chimiques dans le groupe de l'exinite. La sporinite est plus proche de la vitrinite que les autres macéraux du groupe.

Les analyses en spectrométrie de masse montrent que l'alginite se compose de structures à longues chaînes aliphatiques alors que la résinite possède beaucoup plus de structures alicycliques.

3 Groupe de l'inertinite

Ce groupe a toujours été considéré comme inerte au traitement thermique (1,2) et semble avoir un effet dépressif sur la fluidité du charbon par manque de ramollissement.

Les calculs de stabilité du coke séparent les composants du charbon en entités réactives et non réactives. Par convention, la vitrinite et l'exinite constituent le premier groupe, alors que l'inertinite et les minéraux forment le second.

Un certain nombre d'auteurs considère l'inertinite comme un macéral virtuellement non réactif en se basant sur les expériences de cokéfaction (26, 27, 28). Ces auteurs limitent leurs investigations au semi-coke, ce qui confine l'étude aux propriétés de l'étape post-plastique uniquement. Pour sa part, DIESSEL (29) montre que la réflectance et la biréfectance s'intensifient durant la carbonisation (T > 1 000°C), car la polymérisation continue pendant que les éléments non carbonés sont éliminés des lamelles aromatiques. Cela conduit, toujours d'après DIESSEL, à une cristallinisation pré-graphitique améliorée du coke.

D'autres études de liquéfaction de l'inertinite ont été menées, notamment en Australie (20, 30).

HENG et coll. (20) comparent les variations de comportement de l'inertinite et de la vitrinite devant l'hydrogénation en autoclave sous pression d'hydrogène et en présence de tétraline. Les résidus sont extraits à l'hexane pour donner la fraction "huile" et au benzène pour donner la partie "asphaltène".

La proportion en produits liquéfiés croît jusqu'à 450°C (fig. 5a) et le taux d'huile extraite augmente avec la température (fig. 5b) pour les deux groupes de macéraux. Le taux d'asphaltène baisse dans les deux cas (fig. 5c) à partir de 400°C, mais le rendement à l'hydrogénation est inférieur pour l'inertinite.

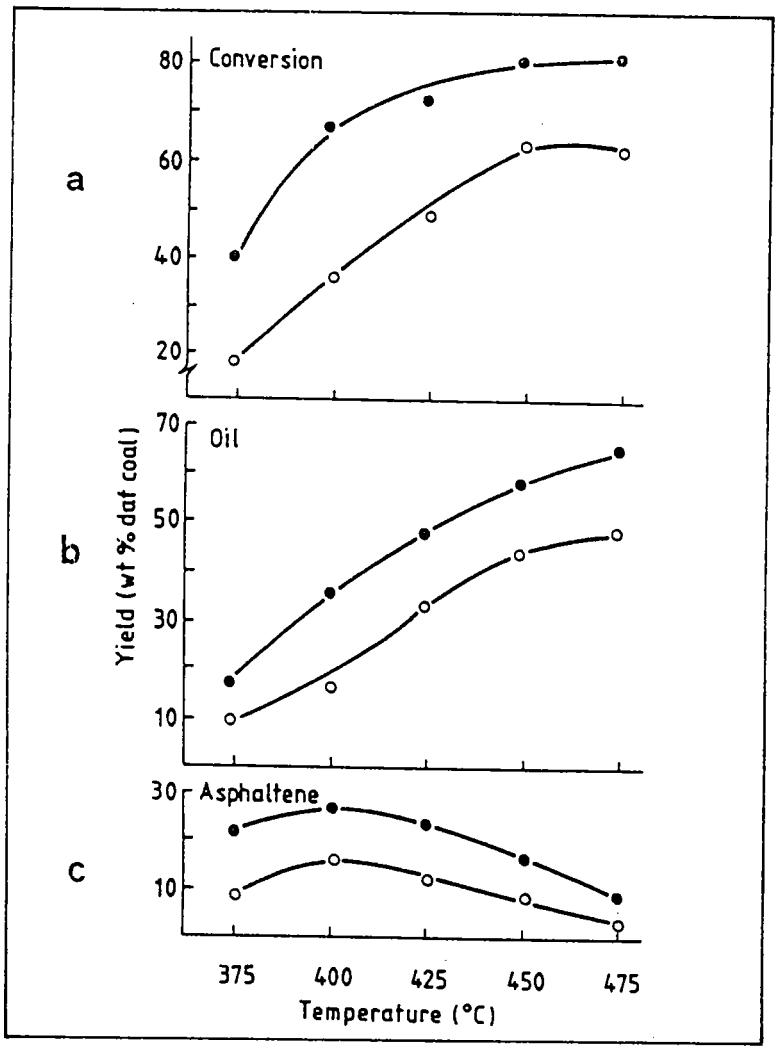


Figure 5 : Effet de la température sur la conversion et sur le taux de produits d'hydrogénation à partir :

● d'un concentré de vitrinite et
o d'un concentré d'inertinite (20).

Les mêmes types d'études ont été menées par SHIBAOKA et coll. (30), dans les mêmes conditions.

Elles incluent la pyrolyse des macéraux sous azote et sans solvant. Le taux de conversion maximum de l'hydrogénation et de la pyrolyse se situe à une température supérieure pour l'inertinite par rapport à la vitrinite d'un même charbon. Contrairement à la vitrinite, les particules d'inertinites ne se ramollissent pas, elles se désintègrent et se dispersent dans la tétraline.

Celles-ci sont principalement hydrogénées sur les bords là où elles sont en contact avec la tétraline. Cela suggère que la tétraline pénètre difficilement ou plus lentement au coeur des particules d'inertinite. "C'est comme si une proportion des sites actifs nouvellement générés sur les unités aromatiques n'étaient pas stabilisés par l'hydrogénation. Ceci entraîne une repolymérisation de ces unités aromatiques et à partir de là des réactions de carbonisation se produisent également dans le coeur des particules d'inertinites" (20).

III CONCLUSION

La vitrinite est présente en grande majorité dans la plupart des charbons de l'hémisphère Nord. Les relations propriétés structures de ces derniers vont donc dépendre pour une large part de ce groupe.

Certains auteurs ont mis en évidence les différences de réactivité non seulement d'un groupe de macéraux à l'autre mais également à l'intérieur de ces derniers. Par exemple, les macéraux de l'exinite ne sont pas tous des entités réactives et certains le sont moins que la vitrinite ou l'inertinite.

L'apparition de termes tels que "semi fusinite réactive", "semi micrinite", "semi-inertinite" (31, 32) montre que quelques charbons contiennent de l'inertinite réactive que l'on peut inclure dans un groupe étendu de la vitrinite. Cela suggère qu'il y ait des catégories d'inertinites qui transgressent les qualitatifs traditionnels donnés à ce groupe de macéraux.

Or, la plupart des tests de qualité d'un charbon se sont développés pour convenir aux charbons riches en vitrinite. Les tests de plastométrie et de dilatométrie sont les tests standards et les bons charbons à coke donnent des résultats dans des intervalles bien délimités. Ils ne sont pas toujours applicables aux jeunes charbons contenant beaucoup d'inertinite.

De nouvelles données dans la structure du charbon peuvent être fournies par la séparation des groupes de macéraux et leur caractérisation. C'est ce que nous nous proposons de faire tout au long de cette étude.

Grâce à l'aide du GRECO-Charbon, notre laboratoire s'est équipé en matériel performant en vue de séparer les charbons. L'apport des techniques de spectroscopies modernes est capital pour la caractérisation des macéraux isolés. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes associés à des laboratoires équipés à cet effet,ce qui a permis de constituer un groupe interne au GRECO-Charbon. Notre laboratoire a mené, quant à lui, une étude de caractérisation à l'aide de la microsonde à impact laser (LAMMA).

Ce travail s'articule en trois parties distinctes :

- la première sera consacrée à la recherche et à l'optimisation d'une technique de séparation des groupes de macéraux du charbon,

- la suivante portera sur la caractérisation spectroscopique des fractions isolées et incluera la technique de microsonde à impact laser (LAMMA), la Microscopie Optique, l'Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF), la Résonance Magnétique Nucléaire du carbone état solide (R.M.N. ^{13}C) et la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.).

  Une brève étude bibliographique de ces techniques sera incluse dans chacun des paragraphes correspondants,

- la dernière rassemble l'étude de la pyrolyse des groupes de macéraux par Microscopie Electronique (M.E.), l'influence du broyage et de la déminéralisation sur les charbons et enfin un essai de corrélation de l'oxydation aux propriétés physico-chimiques des charbons.

1 ère PARTIE :

LA SEPARATION DES MACERAUX DU CHARBON

I INTRODUCTION

Le paragraphe précédent montre l'importance de la composition macérale d'un charbon dans l'étude de sa réactivité. Pour faciliter la caractérisation d'un système complexe comme le charbon, les scientifiques ont envisagé la séparation systématique des groupes de macéraux.

Ces travaux consistent à rechercher une technique de séparation répondant à plusieurs critères tels que : la reproductibilité des résultats, l'obtention de fractions macérales enrichies et en quantité suffisante, afin de réaliser des analyses spectroscopiques et des études de réactivité. Avant de faire un choix, nous avons mené une étude bibliographique et testé les techniques de séparation mentionnées dans la bibliographie. Nous nous sommes ensuite attachés à rechercher les paramètres importants de la technique de séparation choisie afin de l'affiner et de la développer sur des charbons français.

II LES DIFFERENTES TECHNIQUES POSSIBLES

1 Piquage manuel

La reconnaissance microscopique de l'hétérogénéité des charbons permet a priori une séparation manuelle. Effectivement, ce type de séparation physique est largement employé par la plupart des scientifiques qui étudient les macéraux et plus particulièrement les submacéraux (1).

Le terme consacré pour désigner cette opération est le piquage manuel ("Hand Picking" en anglais).

Cette technique permet d'isoler des fractions macérales très enrichies mais se trouve limitée par la faible quantité d'échantillons. Nous l'avons donc écartée.

2 Techniques de flottation

Les autres techniques sont exclusivement basées sur la différence de densité des macéraux. En effet, la densité des macéraux croît dans le sens exinite, vitrinite et inertinite (1). L'échantillon de charbon est placé successivement dans des solutions de densités croissantes. Celles-ci sont préparées par dissolution du chlorure du zinc ($ZnCl_2$) dans l'eau (1) ou dans l'acide chlorhydrique (33). Les densités correspondantes sont déterminées à l'aide d'un pycnomètre. Les densités usuelles pour ce type de séparation sont : 1,25, 1,35 et 1,45. Elles correspondent respectivement à la séparation des groupes : exinite, vitrinite et inertinite plus minéraux. Certains auteurs (33) réalisent une pré-séparation des fractions de hautes densités (minéraux en général) grâce à une solution de densité 1,50.

Le charbon est placé en suspension dans la première solution (1,25), cela permet d'obtenir une partie flottante ($d < 1,25$), une fraction en suspension ($d = 1,25$) et un "culot" résiduel ($d > 1,25$). Ce dernier est récupéré pour être placé dans la solution de densité supérieure afin de continuer la procédure de séparation. Les particules de densité inférieure ou égale à 1,25 sont ensuite filtrées, lavées et séchées. Elles sont considérées comme représentatives du groupe de l'exinite. Ces opérations sont répétées pour une densité de 1,35 afin d'obtenir la fraction riche en vitrinite. La partie flottante et la suspension dans une solution de densité 1,45 fournit une fraction riche en micrinite, alors que la partie résiduelle est considérée comme étant essentiellement constituée de fusinite et de minéraux.

VAN KREVELEN et coll. (1)préconisent une séparation par centrifugation en suivant le schéma de densités précédent, alors que DEGRU et coll. (33) placent l'échantillon dans un récipient avec des temps d'attente variant avec la granulométrie du charbon. Nous exposerons de façons plus détaillées les avantages et les limitations de ces techniques de séparation par flottation à travers une étude menée dans notre laboratoire (34).

3 Centrifugation en gradient de densité

Plus récemment DYRKACZ et coll. (35 à 40) ont appliqué une technique déjà utilisée pour la séparation des protéines et d'autres composés cellulaires (41 - 42) : La centrifugation en gradient de densité (C.G.D.). Le charbon finement broyé (< 3 µm) est déminéralisé par HF et HCl (43) puis placé dans un tube à centrifuger. Le tube contient un gradient de densité formé à l'aide de solutions de chlorure de césium. Les auteurs ajoutent un surfactant pour éviter l'agrégation des particules. La centrifugation permet une séparation isopycnique dans laquelle les particules de charbon restent en équilibre lorsqu'elles ont atteint la zone d'égale densité. Des fractions de même volume sont collectées dans le tube. L'indice de réfraction et l'absorbance sont déterminés sur chaque échantillon.

L'indice de réfraction est relié à la densité (Annexe I, Tab. 1 et 4), l'absorbance déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre représente la concentration de particules en suspension. Des courbes d'absorbance en fonction de la densité sont ainsi obtenues. Elles sont "l'empreinte digitale" de la répartition en densité d'un charbon et indiquent l'emplacement et les proportions relatives des groupes de macéraux. Cette manipulation est surtout qualitative car elle est réalisée sur un faible poids de charbon (5 - 50 mg). Pour permettre une séparation préparative, les auteurs préconisent l'utilisation d'un rotor "zonal" capable de séparer 2 g d'échantillons. La technique d'utilisation de ce type de séparation est plus complexe mais le principe reste le même.

III SEPARATION PAR FLOTTATION

Cette méthode (33) introduite auparavant (§ II.2.) peut être schématisée de la façon suivante (Tableau 4).

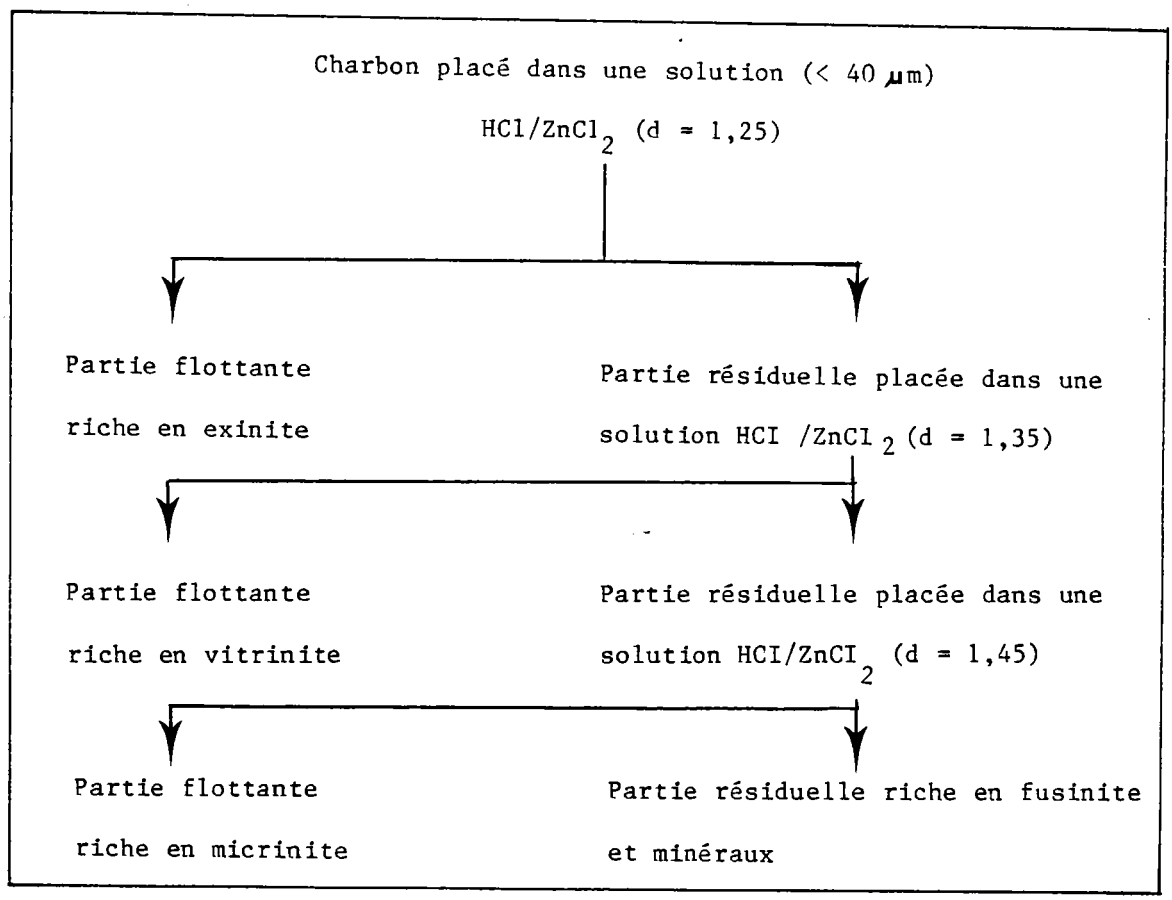


Tableau 4 : Protocole de séparation du charbon par flottation.

Les essais effectués sur plusieurs charbons lorrains ne se sont pas révélés concluants. En effet, les analyses pétrographiques sur les fractions isolées sont en totales contradictions avec la composition macérale du charbon de départ. Ceci peut s'expliquer par un mauvais choix des densités de coupures des solutions utilisées. Une séparation efficiente nécessiterait un grand nombre de manipulations pour cerner les intervalles d'existences des macéraux d'un charbon. De plus, ce type d'étude préliminaire doit être répété systématiquement pour chaque échantillon.

Nous avons donc décidé d'abandonner cette technique de séparation car trop longue à mettre en oeuvre et trop aléatoire pour envisager l'étude systématique des charbons.

IV SEPARATION PAR CENTRIFUGATION DIFFERENTIELLE

1 Principe de base

La centrifugation est principalement utilisée en vue de la séparation des particules d'un solvant.

Lors de la rotation, chacune des particules en suspension, soumise à la force centrifuge se sédimente. La vitesse de sédimentation est proportionnelle à la force centrifuge et dépend des propriétés physiques des particules, ainsi que de la viscosité de la solution (41, 42).

En considérant les particules sphériques, l'équation de STOKES permet d'exprimer le comportement d'une sphère dans un champ de gravitation (42).

$$mg = 6\pi r \mu v$$

ou

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_2 - \rho_1) g = 6\pi r \mu v$$

- v : vitesse de sédimentation de la sphère
- r : rayon de la sphère
- ρ_2 : densité de la particule
- ρ_1 : densité du milieu de sédimentation
- μ : viscosité du milieu de sédimentation
- g : accélération gravitationnelle.

Lorsque la vitesse de la sphère atteint une valeur constante, la force centrifuge est compensée par une force de même intensité mais de signe opposé, qui est la force de frottement due au mouvement de la particule dans la solution.

d'où

$$\boxed{v = \frac{2}{9} g \frac{(\rho_2 - \rho_1) r^2}{\mu}}$$

De cette équation de STOKES, on peut conclure :

1 - **V** est proportionnelle à la taille de la particule

2 - **V** est proportionnelle à la différence de densité de la particule et de la solution

3 - **V** est nulle si la densité de la particule est égale à la densité de la solution

4 - **V** diminue si la viscosité augmente

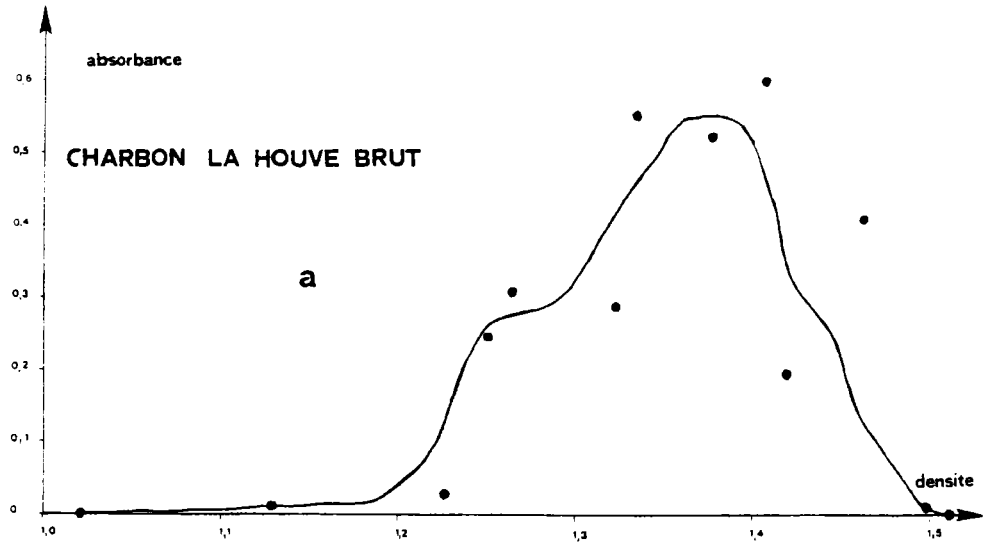
5 - **V** augmente proportionnellement à l'accélération gravitationnelle.

La propriété 3 indique donc que les particules d'une certaine densité restent en équilibre dans un milieu de même densité.

2 Résultats et discussions

La séparation différentielle appliquée sur un charbon brut La Houve (< 60 µm) a été conduite selon le mode opératoire détaillé en partie expérimentale (§ 1) selon le protocole de VAN KREVELEN (1), mais en augmentant le nombre de solutions afin d'offrir un choix plus élevé de densités et d'améliorer ainsi le degré de séparation.

Les mesures de l'absorbance en fonction de la densité (fig. 6.a) montrent une dispersion relativement importante des points (cf. tableau 2. Annexe I). Alors que la séparation effective à partir du charbon déminéralisé (fig. 6b) conduit à une courbe mieux résolue et déplacée vers des densités inférieures. Le degré de déminéralisation (43) par HCl/HF (partie expérimentale § 2) a été suivi par spectrométrie LAMMA.



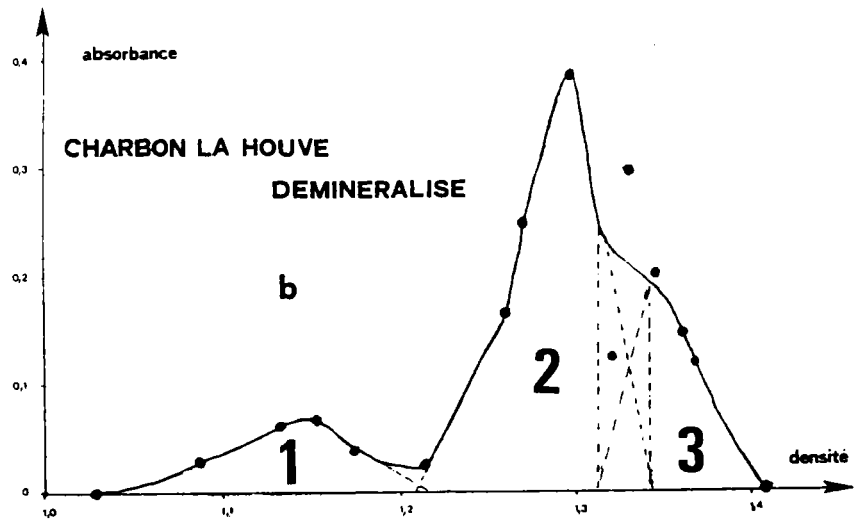


TABLEAU 1

ANALYSES PETROGRAPHIQUES	% EXINITE	% VITRINITE	% INERTINITE
MICROSCOPE	16,9	54,6	28,5
INFORMATIQUE	17,5	69,8	12,7

TABLEAU 2

ANALYSES ELEMENTAIRES	% C	% H	% N	% S	% O	% CENDRES
CHARBON BRUT	75,61	4,68	1,03	0,69	12,1	5,86
CHARBON DECENDRE	79,78	4,72	1,10	0,75	12,52	0,24

Figure 6 : Absorbance en fonction de la densité de la séparation différentielle du charbon la Houve (à 25°C, Ø < 60 µm).

Cette technique a permis de trouver rapidement les conditions optimales pour un charbon donné. Dans le cas présent t = 7 h, T = 50-60°C pour une charge de 6 g de charbon (< 60 µm) sont des conditions suffisantes pour réduire le taux de minéraux de 5,86 à 0,24 (Tab. 2. fig. 6).

De fait, l'importance d'une bonne déminéralisation préalable est à nouveau confirmée (35). Les minéraux présents modifient la densité réelle des groupes de macéraux et par la même influent sur la résolution de la courbe. L'analyse macérale évaluée par intégration des trois zones 1, 2, 3 (fig. 6.b) de la courbe est cohérente, pour l'exinite, avec l'analyse pétrographique. Des différences existent par contre pour la vitrinite et l'inertinite dont les écarts de densité sont particulièrement faibles comme pour la plupart des charbons français (cf. § VI). Le protocole d'intégration utilisé est détaillé en partie expérimentale § 3. Par ailleurs, une charge supérieure ou égale à 100 mg de charbon provoque une dispersion des points due à une agrégation des particules malgré la présence de surfactant. Ceci constitue un facteur limitant, surtout dans l'optique d'une préparation de fractions macérales enrichies en relativement grande quantité.

3 Conclusion

Bien que la centrifugation différentielle puisse être améliorée par augmentation du nombre de solutions de différentes densités et par conséquent par le nombre de points sur la courbe, elle restera une technique lente et coûteuse par la quantité de CsCl consommée.

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes dirigés vers la centrifugation en gradient de densité.

V SEPARATION PAR CENTRIFUGATION EN GRADIENT DE DENSITE (C.G.D.)

1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, DYRKACZ et coll. (35 à 39) ont appliqué cette technique aux charbons américains. Pour ce type de centrifugation, les solutions de chlorure de Cesium de densités différentes sont placées dans le même tube sous la forme d'un gradient, ce qui permet une séparation globale en une seule opération. Les auteurs précédents préconisent un intervalle de gradient dont les densités sont comprises entre 1,0 et 1,5. Cet intervalle correspond au domaine d'existence en densité des particules de pratiquement tous les charbons déminéralisés.

Ils réalisent donc un gradient compris entre ces deux densités pour séparer tous les charbons, tant en séparation analytique (5-50 mg) qu'en séparation zonale (2 g).

Nous nous sommes particulièrement attachés à améliorer cette approche afin d'affiner les séparations. En effet, la formation du gradient est l'élément capital de cette technique, surtout lors de la séparation des charbons ayant une faible répartition en densité.

Nous avons également exploré et développé la technique de récupération des fractions dans le tube à centrifuger après la séparation analytique, de même que le broyage du charbon.

Le protocole de cette étude est résumé sur la figure 7.

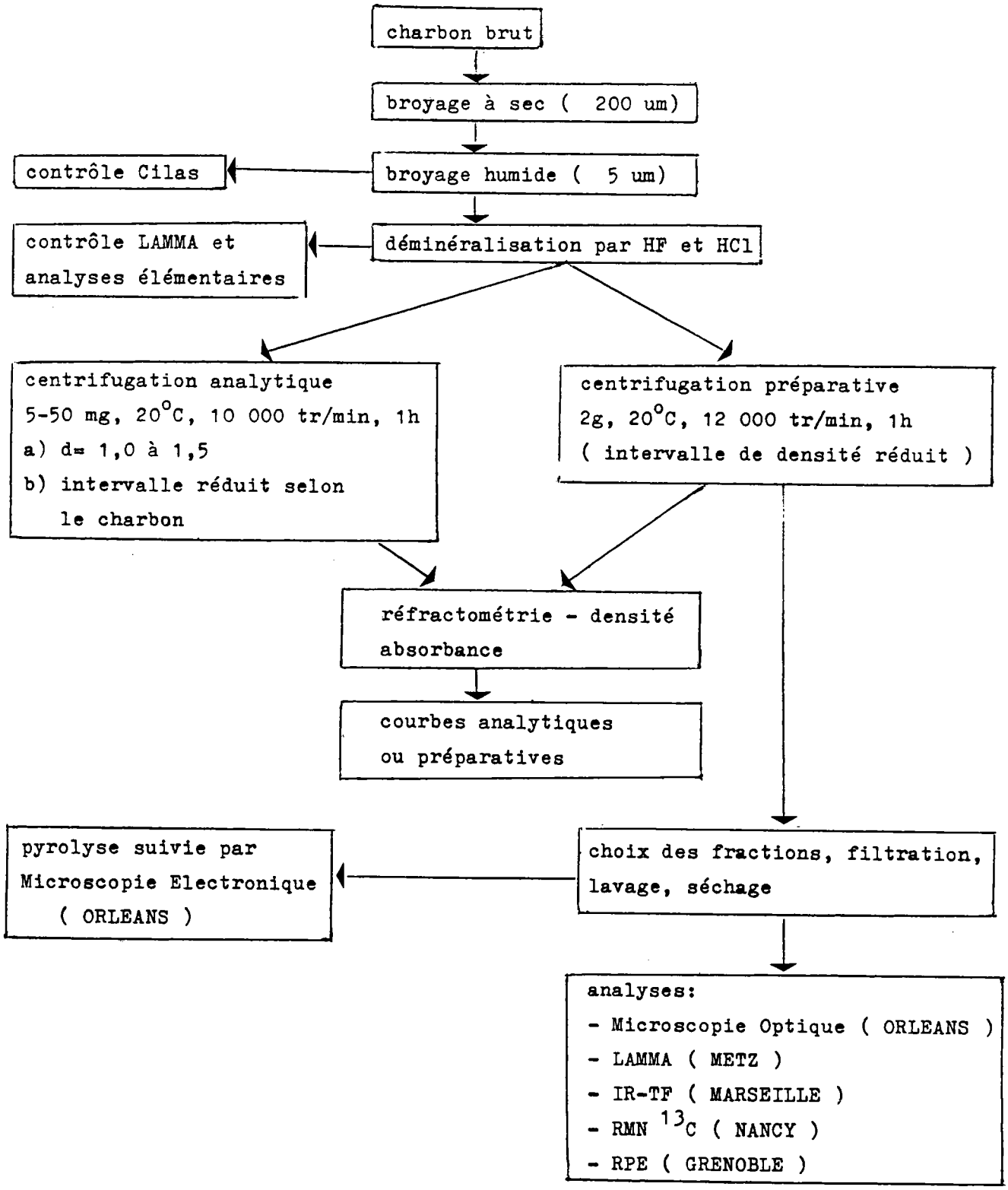


Figure 7 : Protocole de l'étude.

2 Analyse des paramètres importants en C.G.D.

2,1 Préparation du gradient de densité

La fabrication du gradient peut être réalisée manuellement à l'aide de solutions de CsCl de densités différentes (cf. partie expérimentale § 4). Cette technique manque de reproductibilité et ne permet pas d'obtenir un gradient parfaitement linéaire. Nous l'avons écartée au profit d'un préformeur commercial représenté sur la Figure 8.

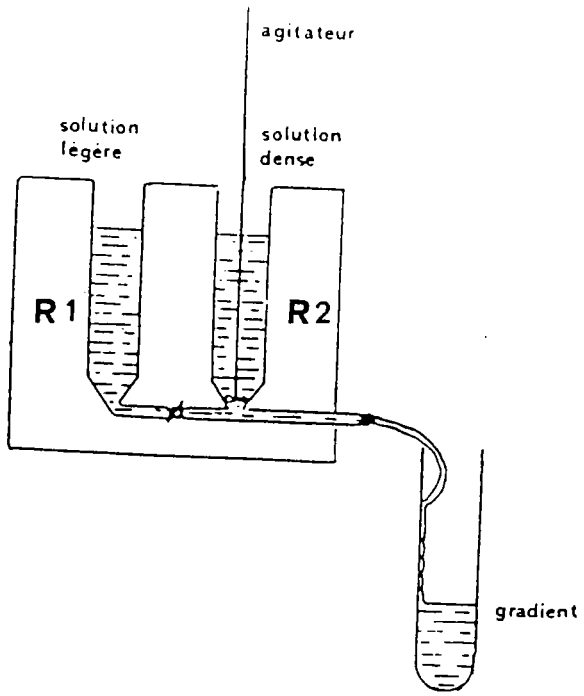


Figure 8 : Préformeur de gradient

Cet appareil permet la fabrication d'un gradient de densité linéaire dans un tube à centrifuger.

Si les sections des deux réservoirs R1 et R2 sont égales à S1 et S2 et si les hauteurs de remplissage sont égales, on montre que la forme du gradient est donnée par (41) :

$$(p-p_1)/(p_2-p_1) = [1-(V/2V_2)]\ S_2/S_1$$

ou ρ_1 et ρ_2 sont les densités initiales des deux solutions de CsCl, V2 le volume de remplissage initial de R2, ρ est la densité de la couche supérieure du gradient dans le tube, au moment où le volume de remplissage est V.

Le gradient est réparti linéairement car dans notre cas le rapport S2/S1 est égal à 1.

DYRKACZ et coll. (35) préconisent des valeurs de ρ_1 et ρ_2 respectivement égales à 1,0 et 1,5. Dans le protocole que nous avons choisi, ces attributions constituent la première phase de la séparation qui déterminera l'intervalle d'existence en densité d'un charbon. Nous préformons ainsi un second gradient dont les limites en densités sont resserées.

Les centrifugations analytiques et zonales à partir de ce gradient permettent d'améliorer la séparation de charbons ayant des macéraux de densités voisines.

2,2 Principe de la séparation analytique

Dans un rotor à angle fixe, les particules se déplacent horizontalement sous l'effet du champ des forces centrifuges jusqu'à s'accumuler sur la périphérie du tube, ensuite elles glissent dans un mouvement hélicoïdal et s'agglomèrent sur les parois et au fond du tube. Cet effet est grandement minimisé dans les tubes à angle mobile car l'axe du tube est parallèle à la direction du champ de forces centrifuges.

L'acquisition d'une centrifugeuse BECKMANN J2-21 réfrigérée, munie d'un rotor (JS-13) à godets mobiles (40 ml), nous permet de réaliser l'étude de séparation analytique avec une charge d'environ 15 mg de charbon. De plus, l'utilisation d'un surfactant non-ionique (polyoxyéthylène (23) lauryl ether) à une concentration de 8 mg par ml de solution de CsCl, évite l'agrégation des particules.

Pour un charbon donné, une centrifugation analytique (fig. 9) est mise en oeuvre afin de déterminer l'intervalle de densité nécessaire pour l'obtention de la résolution optimum des courbes absorbance-densité.

A l'aide de cette dernière, il est possible d'estimer la position des macéraux qui seront séparés par la centrifugation zonale.

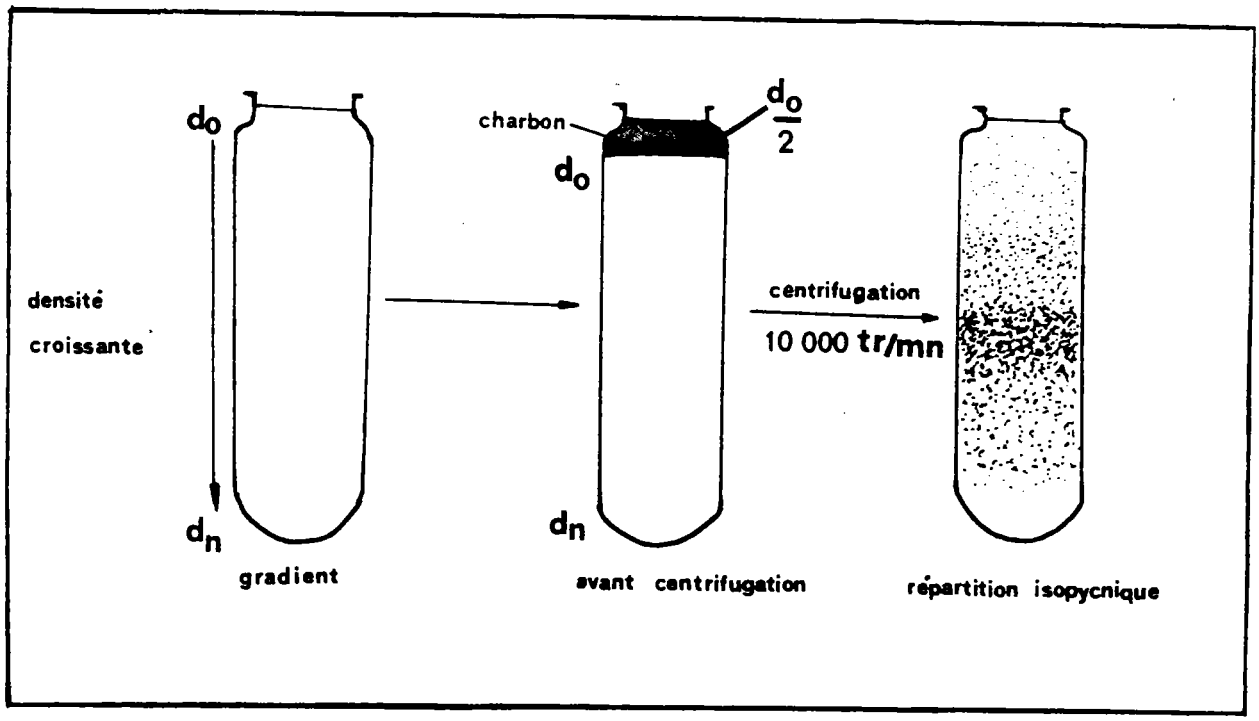


Figure 9 : Principe de la centrifugation analytique.

2,3 Principe de la centrifugation zonale

Le principe de cette centrifugation reste identique à la séparation analytique, mais elle est plus complexe quant à sa mise en oeuvre. Une pompe à gradient (partie expérimentale § 5) assure le chargement du rotor en rotation (2000 tr/min).

Les densités des deux solutions de chlorure de Cesium introduites dans le préformeur de gradient, dont le choix est déterminé lors de la centrifugation analytique, constituent les limites de l'intervalle réduit du gradient. Le déchargement s'effectue à 2 000 tr/min à l'aide d'un liquide dense non miscible à l'eau (Fluorinert FC-43 ou FC-72).

La figure 10 schématise ce rotor et le principe détaillé de cette centrifugation est donné en partie expérimentale § 5. Le débit de chargement et de déchargement du rotor doit être constant (30-50 ml/ mn) afin d'éviter la destruction du gradient. Les bulles d'air sont également sources de perturbations du gradient, il est donc impératif de réaliser toutes les opérations en évitant les fuites par un graissage adéquat de la pompe et du rotor.

Cette séparation permet d'obtenir un poids plus important de fractions séparées car la charge possible du rotor est de 2g de charbon environ.

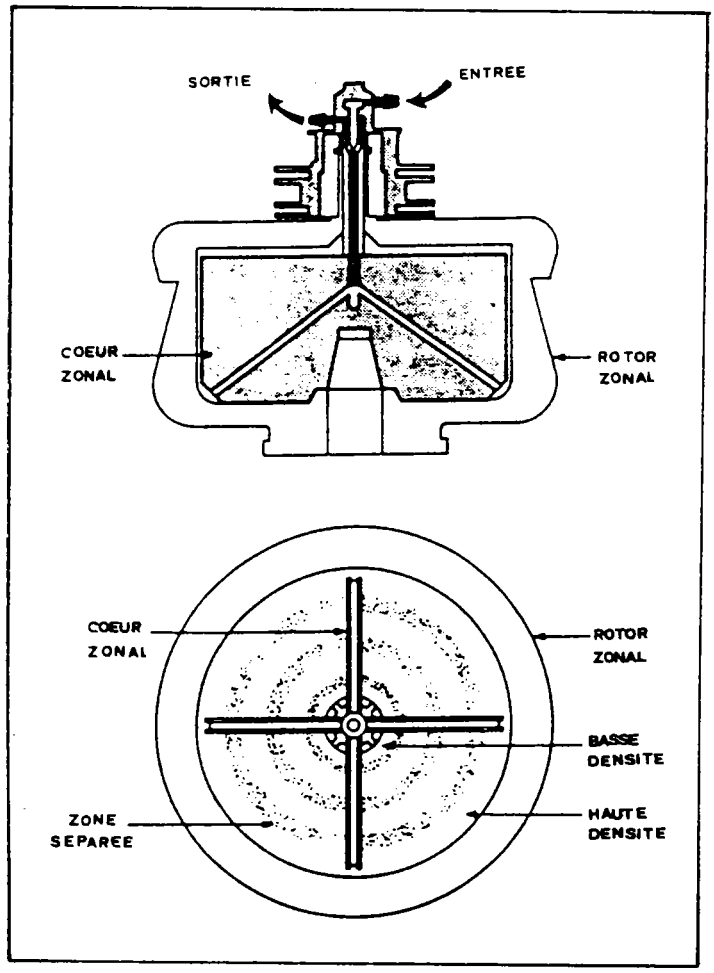
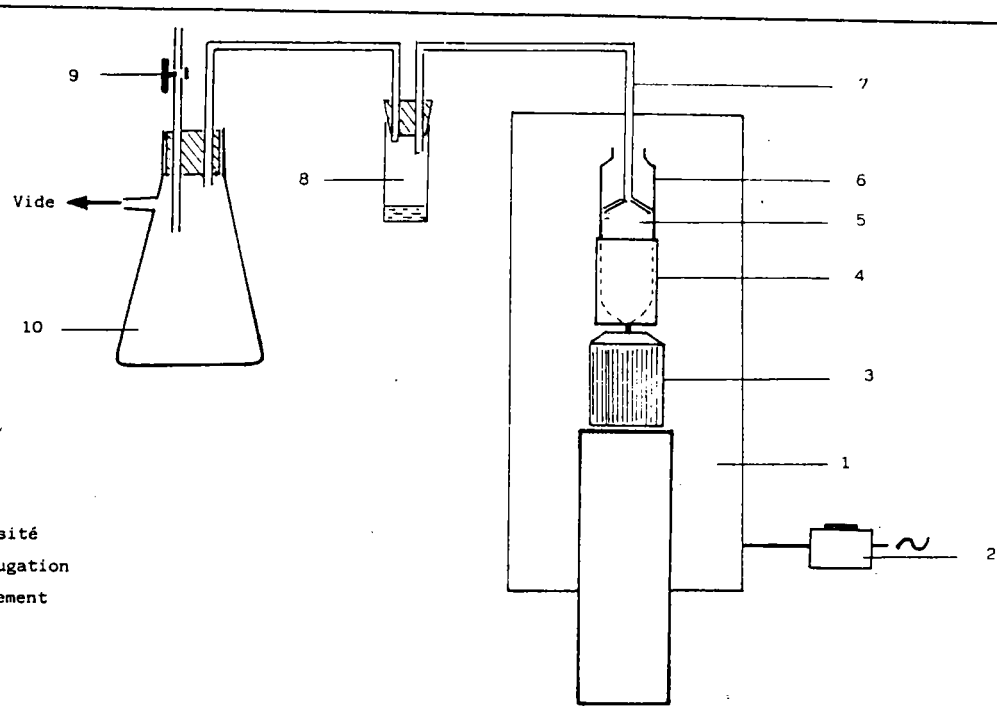


Figure 10 : Rotor "zonal".

2,4 Récupération des échantillons

Ce problème est spécifique à la séparation analytique car pour la centrifugation zonale, c'est une pompe péristaltique qui assure le déchargement du rotor et la récupération des fractions. Dans le cas d'une centrifugation analytique, les volumes des suspensions sont faibles (0,5 ml) et doivent être prélevés avec précaution pour ne pas perturber le gradient. Nous avons essayé plusieurs techniques, l'une d'elles (technique 1) est présentée en partie expérimentale § 6. Finalement, nous avons fabriqué un prototype d'appareil (44) car les préleveurs commerciaux ne conviennent pas à notre étude. La figure 11 en présente le schéma (technique 2). Cet appareil a l'avantage de ne pas perturber le gradient car la sonde aspirante assure un prélèvement le long des parois. Le moteur de faible rotation (10 tr/min) permet une prise de toutes les particules sur toute la circonférence du tube.

L'indice de réfraction et l'absorbance sont ainsi déterminés sur toutes les fractions récoltées. L'indice de réfraction relié à la densité (cf. tableaux 1 et 4 annexe I) est déterminé sur un réfractomètre d'Abbe thermostaté avec une précision de 10^{-4}. La mesure de l'absorbance représentative du taux de particules en suspension fait l'objet du paragraphe suivant.



1 : Pousse seringue
2 : Temporisateur
3 : Moteur 10 t/mn
4 : Support
5 : Gradient de densité
6 : Tube de centrifugation
7 : Sonde de prélèvement
8 : Echantillon
9 : Robinet
10 : Erlen

Légende

Cet appareil prélève un volume donné d'échantillons 8 dans un tube de centrifugation 6. Au départ de la collecte de fractions, la sonde 7 est placée à la surface de la solution à prélever. L'erlen 10 est branché sur une trompe à vide à eau courante (22 mm Hg). Le robinet 9 est fermé pour permettre l'aspiration. Le temporisateur 2 règle le déplacement vertical du curseur du pousse seringue 1. Une fois enclanché, le temporisateur 2 permet le déplacement du curseur pendant un temps t choisi, qui correspond à un volume V d'échantillon 8. Le moteur 3 de faible rotation, pour ne pas perturber la solution ou la suspension, assure la prise totale de l'échantilllon, même sur les parois du tube de centrifugation 6. Le temporisateur 2 arrêté, l'aspiration du premier prélèvement est terminée. Le robinet 9 ouvert permet de placer un autre pilulier pour la collecte du deuxième prélèvement.

Figure 11 : Préleveur d'échantillons.

Afin d'illustrer les deux points importants : prélèvement des échantillons et réduction de l'intervalle de densité, nous avons réalisé une séparation analytique sur un charbon américain (40). La figure 12 présente les résultats (a) gradient de 1,0 à 1,5 et technique de prélèvement 1 (partie expérimentale § 6), (b) gradient de 1,0 à 1,5 et technique de prélèvement 2, et (c) gradient réduit de 1,20 à 1,46 avec la technique 2. Les valeurs correspondantes sont exposées sur les tableaux 5, 6, 7 en annexe I. Les caractéristiques de ce charbon ainsi que la courbe de séparation obtenue par KARAS et coll. (40) sont données en annexe 2.

La Figure 12.a fait apparaître l'existence de deux groupes (vitrinite, intertinite) mal séparés. La technique de prélèvement précédemment exposée améliore cette séparation (Fig. 12b). L'utilisation conjuguée de cette technique et d'un intervalle de gradient dont les limites en densités sont ressérées (fig. 12c), donne une courbe identique à celle obtenue par KARAS et coll. (40). Il faut noter que ce charbon présente un écart de densité non négligeable entre vitrinite (d moy $\approx$ 1,25) et inertinite (d moy $\approx$ 1,35) ce qui est relativement rare.

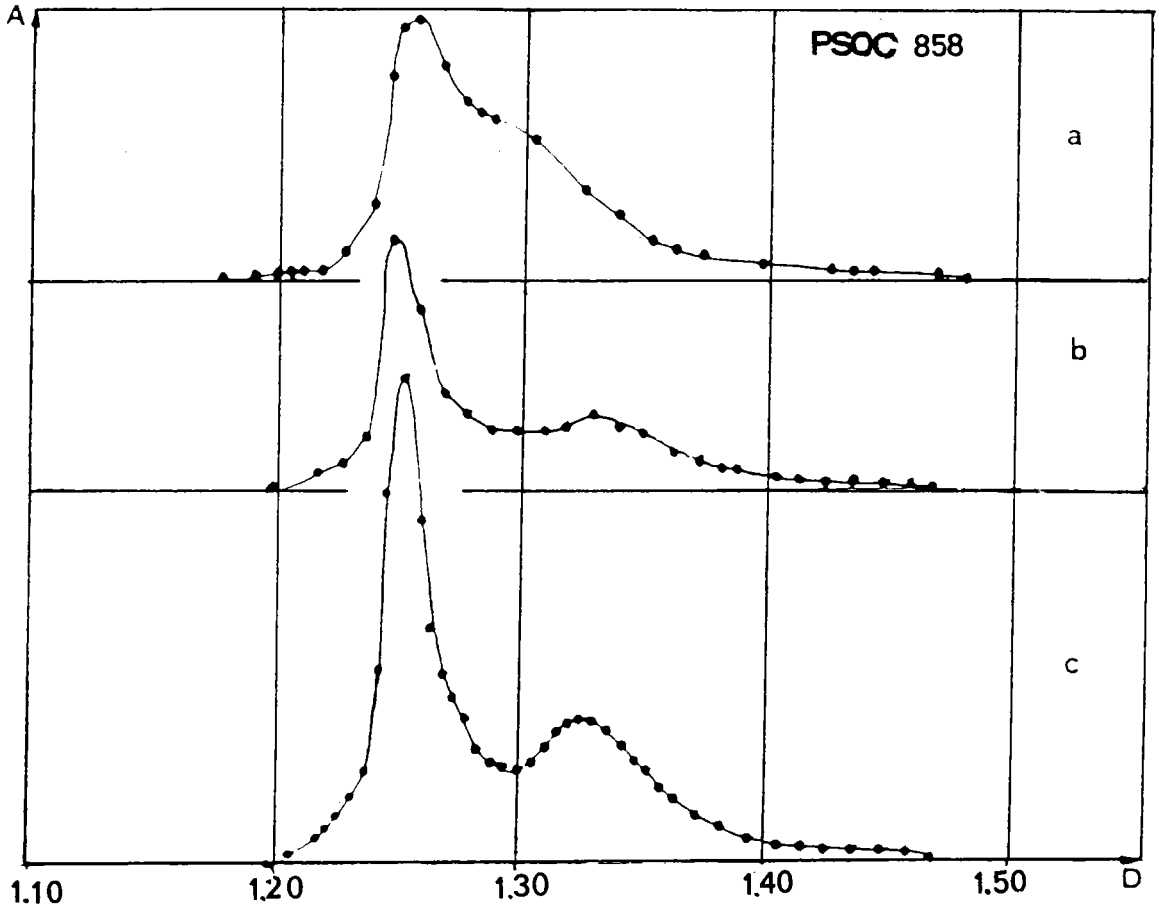


Figure 12 : Séparation analytique du charbon américain PSOC 858
(a) Préleveur de fraction n° 1 (b) Préleveur de fraction n° 2
(c) Intervalle de densités réduit.

2,5 Mesures de l'absorbance

La connaissance de l'indice de réfraction, donc de la densité et de l'absorbance de chaque fraction, permet de tracer des courbes de répartition en densité d'un charbon qui en sont "l'empreinte digitale". Ces opérations sont réalisées dans les deux types de séparations.

Pour la détermination de l'absorbance (principe de la néphélométrie), nous avons utilisé deux types de cuves : une série ayant un chemin optique de 1 cm (pour les faibles concentrations) et une série avec un chemin optique de 1 mm (pour les hautes concentrations). Le coefficient de transmission T varie linéairement à la concentration de particules de charbon en suspension (cf. partie expérimentale § 1).

L'utilisation de cuves de chemin optique de 1 mm est particulièrement pratique, car elles permettent d'augmenter la charge de charbon à séparer sans saturer le signal d'absorbance. Nous l'avons donc généralisés à toutes nos séparations.

La loi de Beer-Lambert donne :

$$\text{Log}\,\frac{1}{T} = A = \varepsilon\, l\, c$$

Or pour des cuves de chemin optique $l = 10$ mm

$$A_{10} = \varepsilon\, l\, c$$

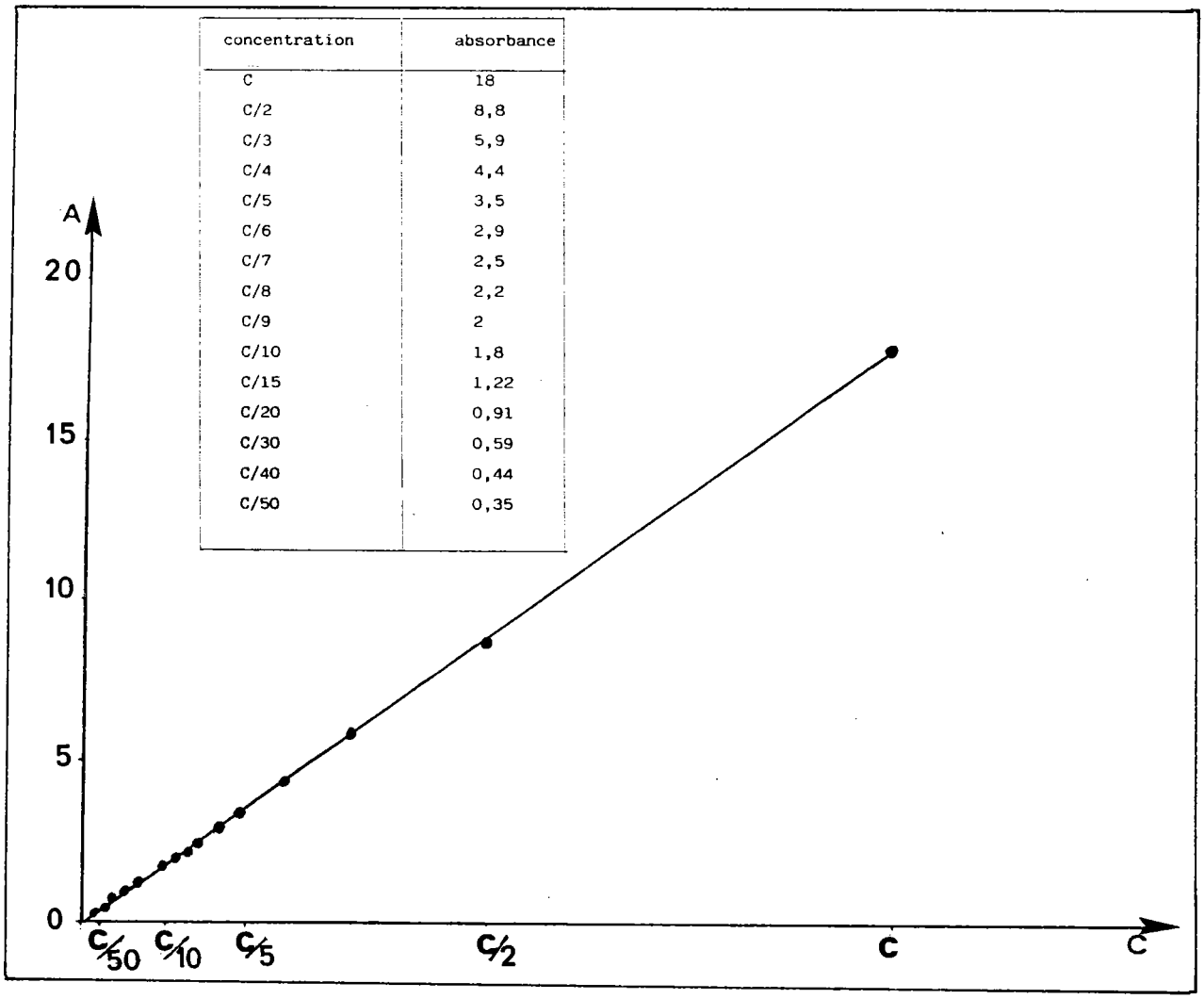
et pour des cuves de chemin optique $l' = 1$ mm

$$A_1 = \varepsilon\, l' c = \varepsilon \frac{l}{10} c$$

donc $\frac{A_{10}}{A_1} = 10$ et $\boxed{A_{10} = 10\, A_1}$

Pour une lecture de $A_1 = 1{,}8$ (cuves 1 mm) $A_{10} = 18$ lorsque l'on ramène l'absorbance à des cuves de 10 mm (conditions standards). Un échantillon de charbon de concentration C est placé en suspension dans une solution de CsCl dans l'eau. Cette suspension est successivement diluée par une solution de même densité.

L'absorbance déterminée à 700 nm (spectrophotomètre UV - Visible Philipps PU 8800) varie linéairement en fonction de la quantité de charbon en suspension (fig. 13). Dans les courbes que nous présentons par la suite nous ramènerons l'absorbance maximum Amax. à 100 et les absorbances Ai à A'i ($A'i = Ai \times \frac{100}{Amax}$). Cela permettra de comparer les courbes obtenues pour des charbons différents.



concentration	absorbance
C	18
C/2	8,8
C/3	5,9
C/4	4,4
C/5	3,5
C/6	2,9
C/7	2,5
C/8	2,2
C/9	2
C/10	1,8
C/15	1,22
C/20	0,91
C/30	0,59
C/40	0,44
C/50	0,35

Figure 13 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de charbon en suspension.

2,6 Broyage du charbon

Comme nous le verrons par la suite (2ème partie, § I), le broyage est un des facteurs les plus importants pour la séparation des charbons. Il provoque une préséparation d'une part de la fraction minérale et de la fraction organique, et d'autre part des différents macéraux entre eux.

Un bon broyage (< 3 µm) a l'avantage donc de faciliter la déminéralisation lorsque la granulométrie baisse. De plus, il permet d'obtenir des courbes absorbance-densité mieux résolues.

Nous avons opté pour un broyeur en phase humide dont le principe est détaillé en partie expérimentale § 7. Le broyage s'effectue sous eau dégazée et refroidie pour éviter au maximum les risques d'oxydation. En phase sèche, il faudrait travailler sous gaz inerte ce qui est d'une part fort couteux et d'autre part, il y a, à notre connaissance, très peu de laboratoires équipés en ce domaine.

Le contrôle granulométrique est effectué par compteur laser et un exemple de vérification est présenté en partie expérimentale § 7.

Nous détaillerons les effets du broyage sur les propriétés cokéfiantes dans la suite de notre étude (3ème partie).

VI RESULTATS SUR LES CHARBONS FRANCAIS

1 Introduction :

Les analyses C.G.D. présentées dans ce paragraphe sont relatives à la séparation de six charbons décendrés dont quatre proviennent du CERCHAR. Les résultats sous forme de figures comprennent les séparations (a) analytiques, (b) zonales et les tableaux (1) d'analyses pétrographiques et (2) d'analyses élémentaires. Pour tester la reproductibilité des séparations, les centrifugations sont effectuées trois fois en moyenne dans chaque cas.**

Les charbons Sainte Fontaine* (Gras B, Fig. 14), Freyming (Flambant Gras A, fig. 15), Vouters (Gras B, fig. 17) et Méricourt (3/4 Gras, fig. 18) sont principalement utilisés en cokéfaction. Alors que les charbons flambant de Provence (Lignite, fig. 19) et Escarpelle (Maigre, fig. 16) sont principalement utilisés comme combustibles.

---

* Ce charbon nous a été fourni par J.N. ROUZAUD (46)

** Les valeurs des séparations C.G.D. sont présentées en annexe I : Sainte Fontaine (Tabl. 8 et 9), Freyming (Tabl. 10 et 11), Escarpelle (Tabl. 12 et 13), Vouters (Tabl. 14 et 15), Méricourt (Tabl. 16 et 17), Flambant de Provence (Tabl. 18 et 19).

2 Résultats et discussions

Les courbes obtenues sont en général très reproductibles (47) et représentent l'empreinte digitale de la répartition en densité de chaque charbon. La densité croît progressivement selon l'ordre, exinite, vitrinite, inertinite, mais contrairement à certains charbons américains (PSOC 858) ou de l'hémisphère sud, la plupart des charbons Français se caractérisent par de faibles écarts de densité entre macéraux, particulièrement entre vitrinite et inertinite.

Les courbes analytiques et zonales sont parfaitement superposables pour la plupart des charbons ; l'exinite (lorsqu'elle est présente) se sépare correctement. Le calcul par intégration d'aires des différents macéraux est comparable à l'analyse pétrographique et ce pour tous les charbons sauf pour le charbon Sainte Fontaine dans lequel l'inertinite se sépare mal de la vitrinite. La déminéralisation est excellente dans tous les cas ; le plus haut taux de cendres final se retrouve dans les charbons contenant du soufre pyritique comme le flambant de Provence (fig. 19). Il est connu que ce soufre s'élimine difficilement lors de la déminéralisation par HF et HCl. Le charbon flambant de Provence possède de plus la plus large répartition en densité et son hétérogénéité peut s'expliquer par son faible rang (P.R.V. = 0,44) dans l'échelle de houillification.

En ce qui concerne les charbons Escarpelle (fig. 16) et Méricourt (fig. 18), les courbes absorbances en fonction de la densité se caractérisent par la possibilité de découper la zone "vitrinite" en deux ou trois fractions par exemple : V1 et V2 (cf. fig. 16 et 18). Celles-ci correspondent-elles effectivement à la subdivision en submacéraux de la vitrinite ? Cela demande confirmation à l'aide des différentes techniques spectroscopiques ou microscopiques. Il est plus probable que cette différenciation soit réelle dans le cas de Méricourt que pour Escarpelle car celui-ci, à la limite de l'anthracite (haut rang dans l'échelle de houillification, P.R.V. : 2,45) devrait être plus homogène.

Nous verrons par la suite que la densité des macéraux et des charbons est reliée à plusieurs paramètres physico-chimiques qui ont fait une entité utile à la caractérisation des charbons.

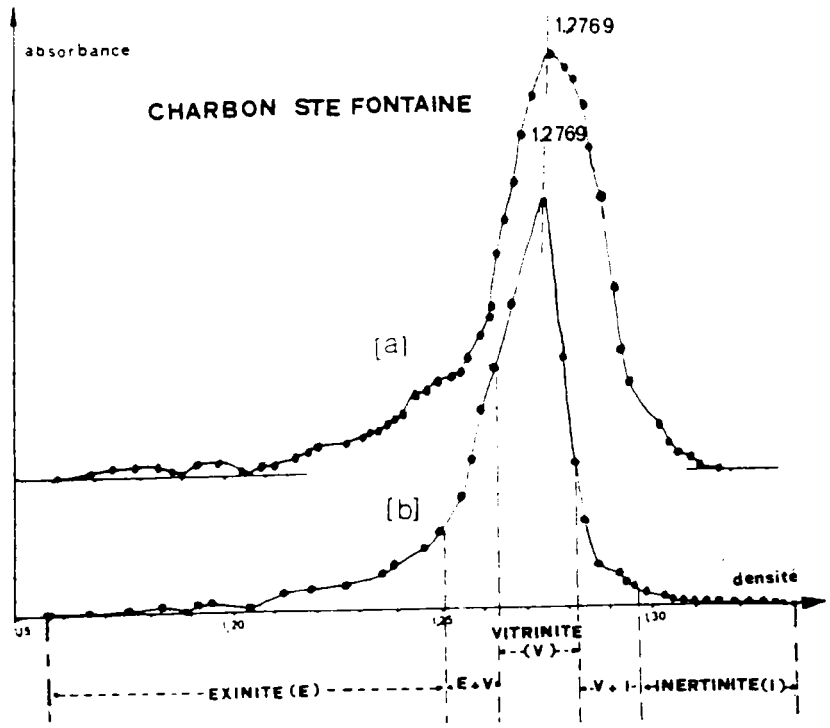


TABLEAU 1

ANALYSES PETROGRAPHIQUES	% EXINITE	% VITRINITE	% INERTINITE
MICROSCOPE	18,2	73, 2	8,6
INFORMATIQUE	19,6	78,6	1,8

TABLEAU 2

ANALYSES ELEMENTAIRES	% C	% H	% N	% S	% O	% CENDRES
CHARBON BRUT	78,74	5,04	1,00	0,69	7,56	6,54
CHARBON DECENDRE	84,3	5,37	1,10	0,83	8,09	0,05

Figure 14 : Séparation C.G.D. du charbon Sainte Fontaine (a) analytique (b) zonale

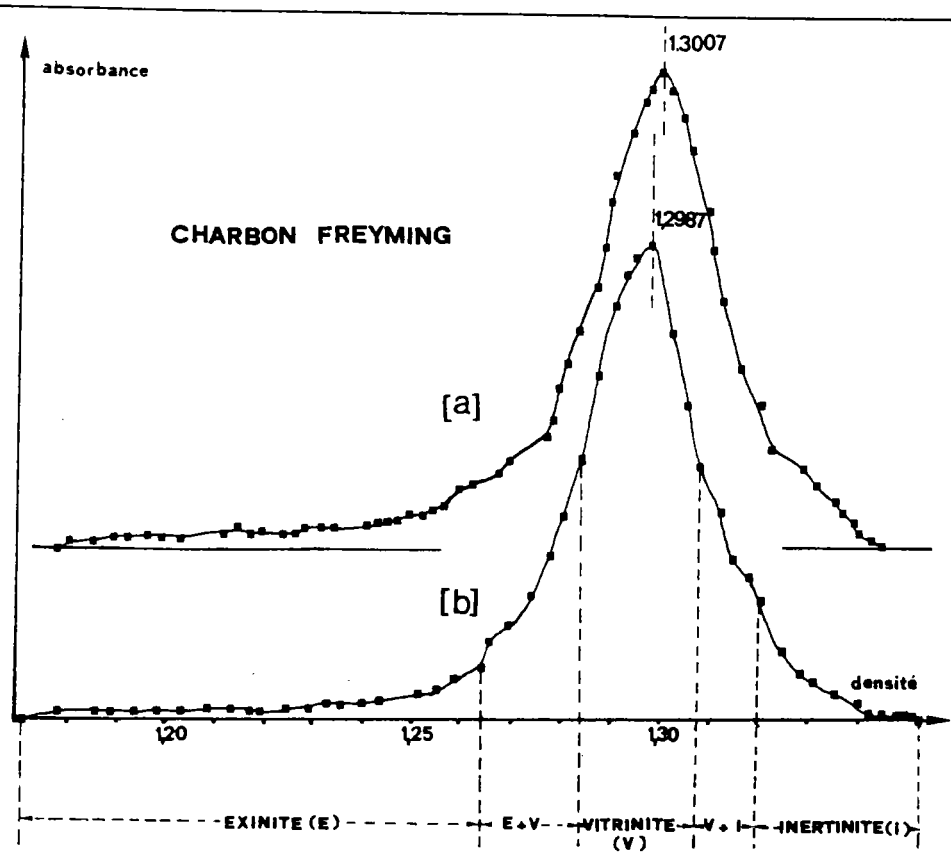


TABLEAU 1

ANALYSES PETROGRAPHIQUES	% EXINITE	% VITRINITE	% INERTINITE
MICROSCOPE	15,6	69,8	13,6
INFORMATIQUE	12,3	73,4	14,3

TABLEAU 2

ANALYSES ELEMENTAIRES	% C	% H	% N	% S	% O	% CENDRES
CHARBON BRUT	77,16	5,02	0,95	0,78	10,36	5,70
CHARBON DECENDRE	83,04	5,15	1,06	0,80	9,90	0,20

Figure 15 : Séparation C.G.D. du charbon Freyming (a) analytique (b) zonale

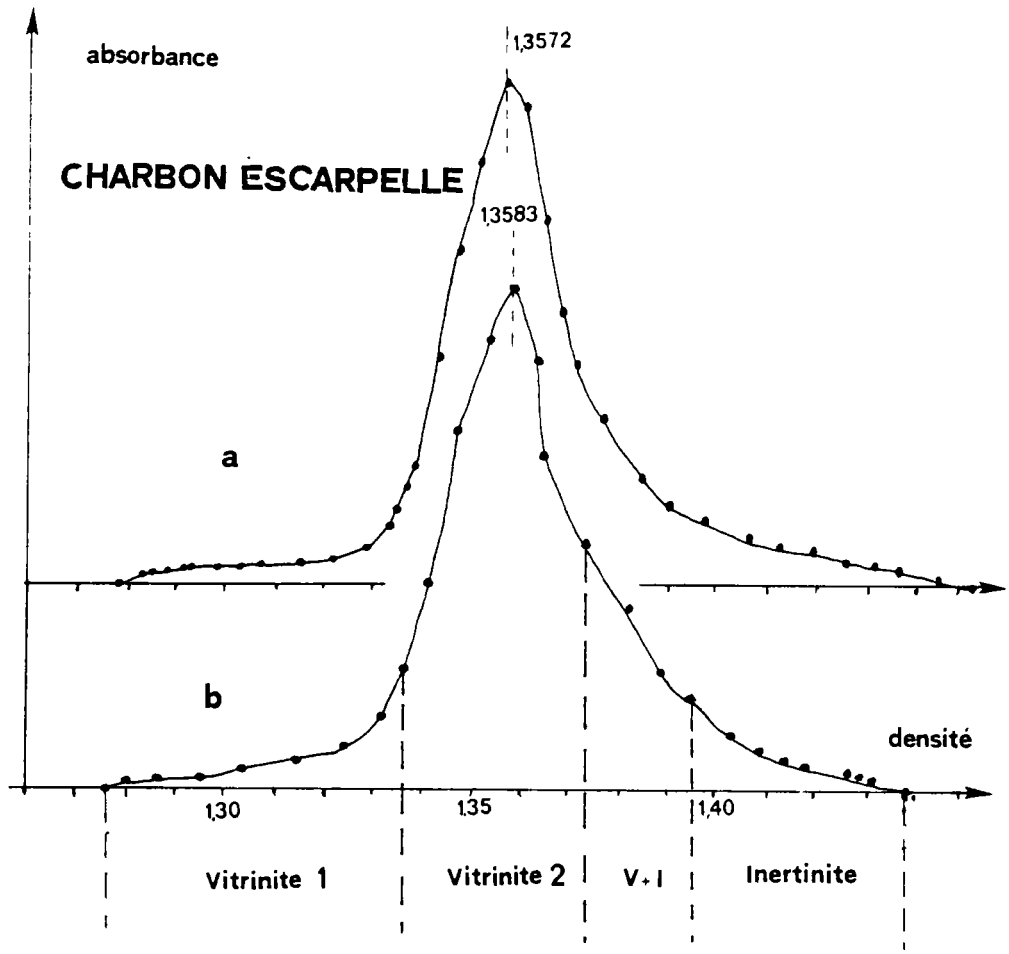


TABLEAU 1

ANALYSES PETROGRAPHIQUES	% EXINITE	% VITRINITE	% INERTINITE
MICROSCOPE	0,3	75,7	24
INFORMATIQUE	0	79,4	20,6

TABLEAU 2

ANALYSES ELEMENTAIRES	% C	% H	% N	% S	% O	% CENDRES
CHARBON BRUT	81,8	3,39	1,06	0,68	2,00	11,2
CHARBON DECENDRE	90,46	3,68	0,98	1,39	2,91	0,7

Figure 16 : Séparation C.G.D. du charbon Escarpelle (a) analytique (b) zonale

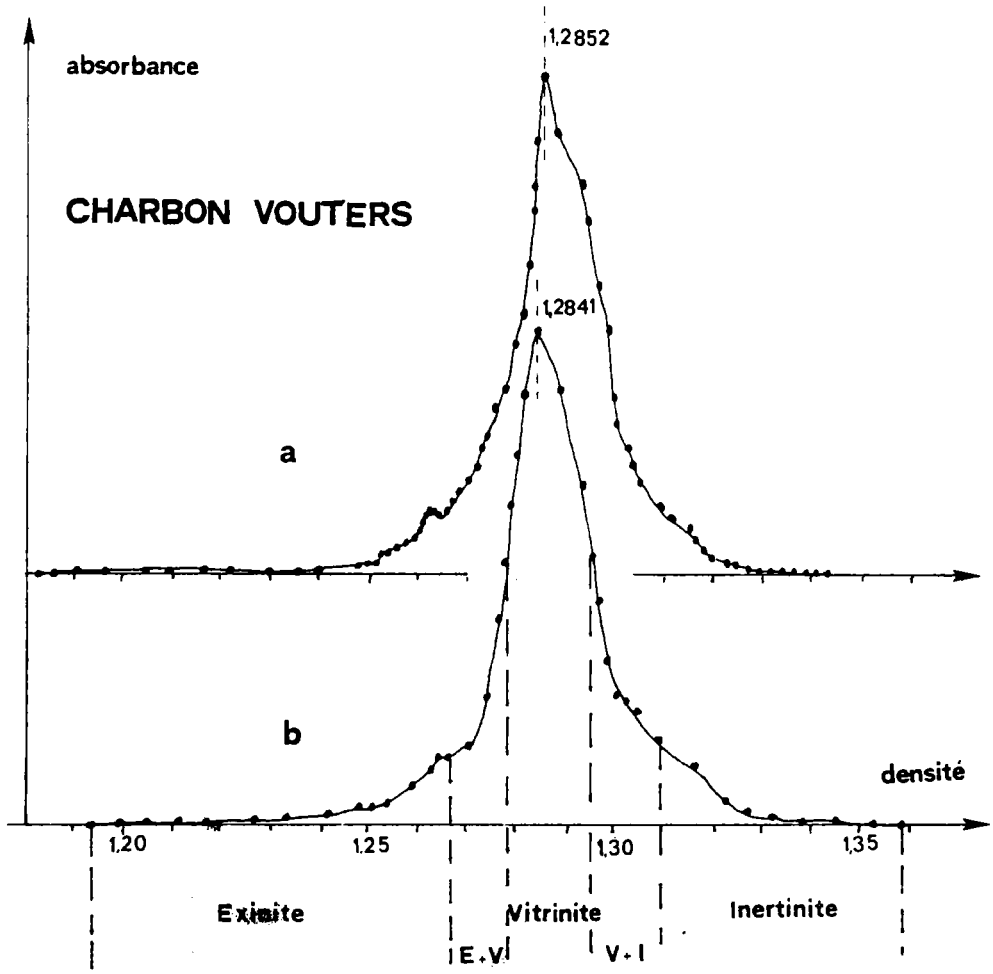


TABLEAU 1

ANALYSES PETROGRAPHIQUES	% EXINITE	% VITRINITE	% INERTINITE
MICROSCOPE	7,8	82,8	9,4
INFORMATIQUE	9,2	77,1	13,7

TABLEAU 2

ANALYSES ELEMENTAIRES	% C	% H	% N	% S	% O	% CENDRES
CHARBON BRUT	79,44	4,97	0,91	0,83	7,99	5,52
CHARBON DECENDRE	84,66	5,22	0,97	0,79	8,23	0,45

Figure 17 : Séparation C.G.D. du charbon Vouters (a) analytique
(b) zonale

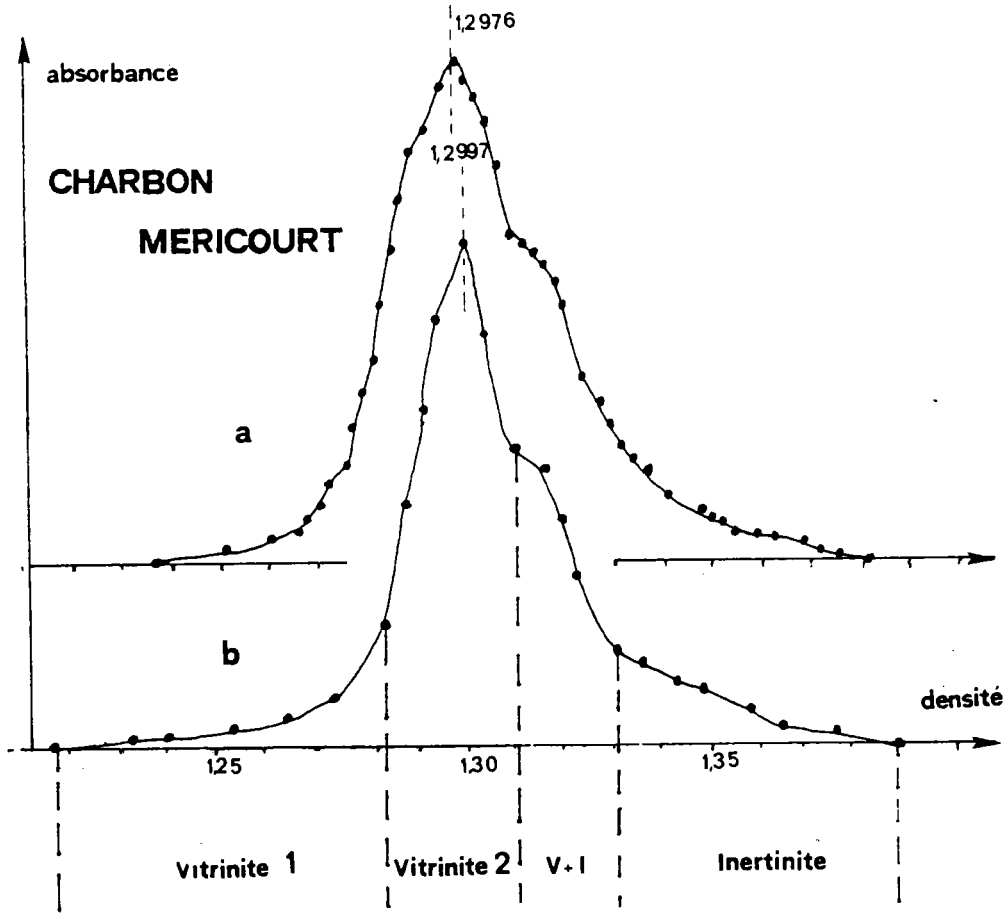


TABLEAU 1

ANALYSES PETROGRAPHIQUES	% EXINITE	% VITRINITE	% INERTINITE
MICROSCOPE	0	73	27
INFORMATIQUE	0	76,9	23,1

TABLEAU 2

ANALYSES ELEMENTAIRES	% C	% H	% N	% S	% O	% CENDRES
CHARBON BRUT	70,04	3,61	1,09	0,59	3,34	21,3
CHARBON DECENDRE	88,3	4,65	1,39	1,05	3,60	1,26

Figure 18 : Séparation C.G.D. du charbon Méricourt (a) analytique (b) zonale

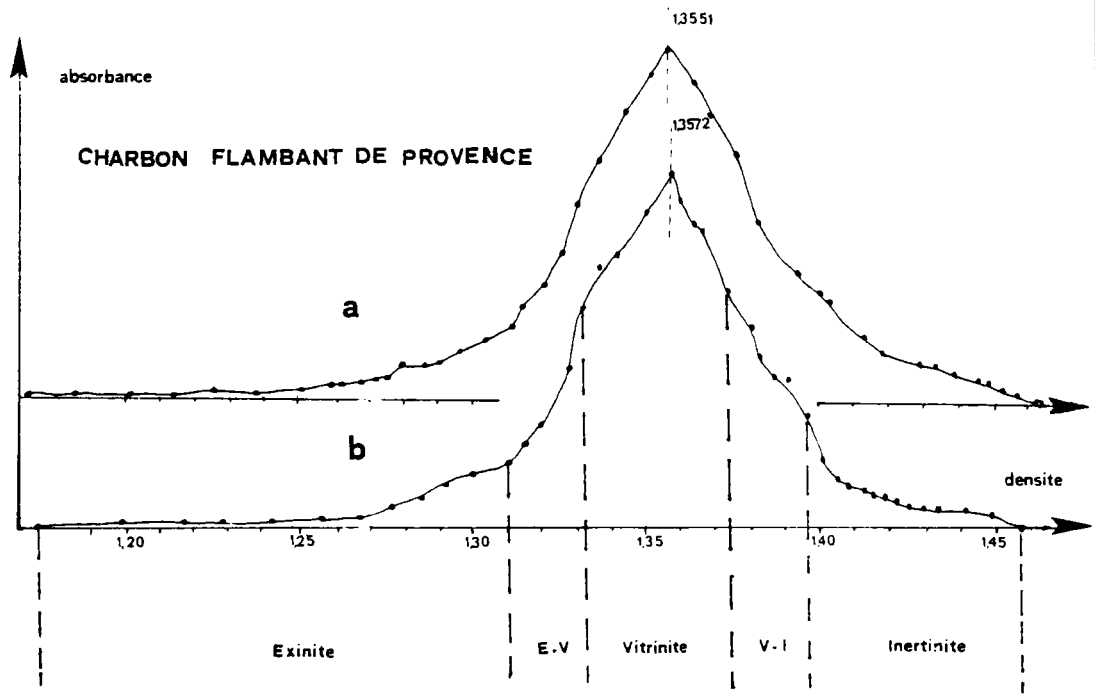


TABLEAU 1

ANALYSES PETROGRAPHIQUES	% EXINITE	% VITRINITE	% INERTINITE
MICROSCOPE	12,3	61,6	26,1
INFORMATIQUE	15,2	62,1	22,7

TABLEAU 2

ANALYSES ELEMENTAIRES	% C	% H	% N	% S	% O	% CENDRES
CHARBON BRUT	61,82	4,13	1,37	4,58	7,35	20,7
CHARBON DECENDRE	74,04	5,15	1,61	7,58	8,62	2,95

Figure 19 : Séparation analytique du charbon Flambant de Provence (a) analytique (b) zonale

3 Variation de la densité des charbons et des macéraux avec le P.R.V. :

Les courbes de répartition en densité d'un charbon permettent de déterminer sa densité moyenne. La formule que nous utilisons pour tous les calculs de densité moyenne est :

$$Dm = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i \, D_i}{\sum_{i=1}^{n} A_i}$$

avec : Dm : Densité moyenne

n : nombre de points

Ai : Absorbance du point i

Di : Densité du point i

De même, la connaissance de l'intervalle d'existence d'un macéral donne, à l'aide de la formule (1), la densité approximative de chaque groupe de macéraux.

La comparaison entre densités n'est possible que si l'on ramène la densité expérimentale à une densité corrigée correspondant à la densité du charbon sans matière minérale. Pour cela, nous utilisons la formule préconiséepar VAN KREVELEN (1) :

$$\frac{1}{Dcor} = \frac{100\ Dc - Dexp.\ C}{Dc\ .\ Dexp\ .\ (100-C)}$$

avec Dcor : densité de la matière organique du charbon

Dexp : densité expérimentale du charbon total

Dc : densité des constituants des cendres (que nous fixerons à 2,7 comme l'a préconisé VAN KREVELEN (1)

C : pourcentage de cendres du charbon brut.

L'étude est ménée sur 10 charbons français et 2 étrangers. Le tableau 20 en annexe I regroupe les analyses pétrographiques, les Pouvoirs Réflecteurs des Vitrinites (P.R.V.), les densités moyennes des charbons et des groupes de macéraux correspondants.

La figure 20a donne la corrélation entre la densité moyenne des charbons et leur rang. La courbe passe par un minimum pour un P.R.V. voisin de 1 qui correspond à un pourcentage de carbone proche de 85 %. Les charbons de bas rang (Flambant de Provence P.R.V. = 0,44) et le charbon de haut rang (Escarpelle P.R.V. = 2,45) ont une densité moyenne comparable.

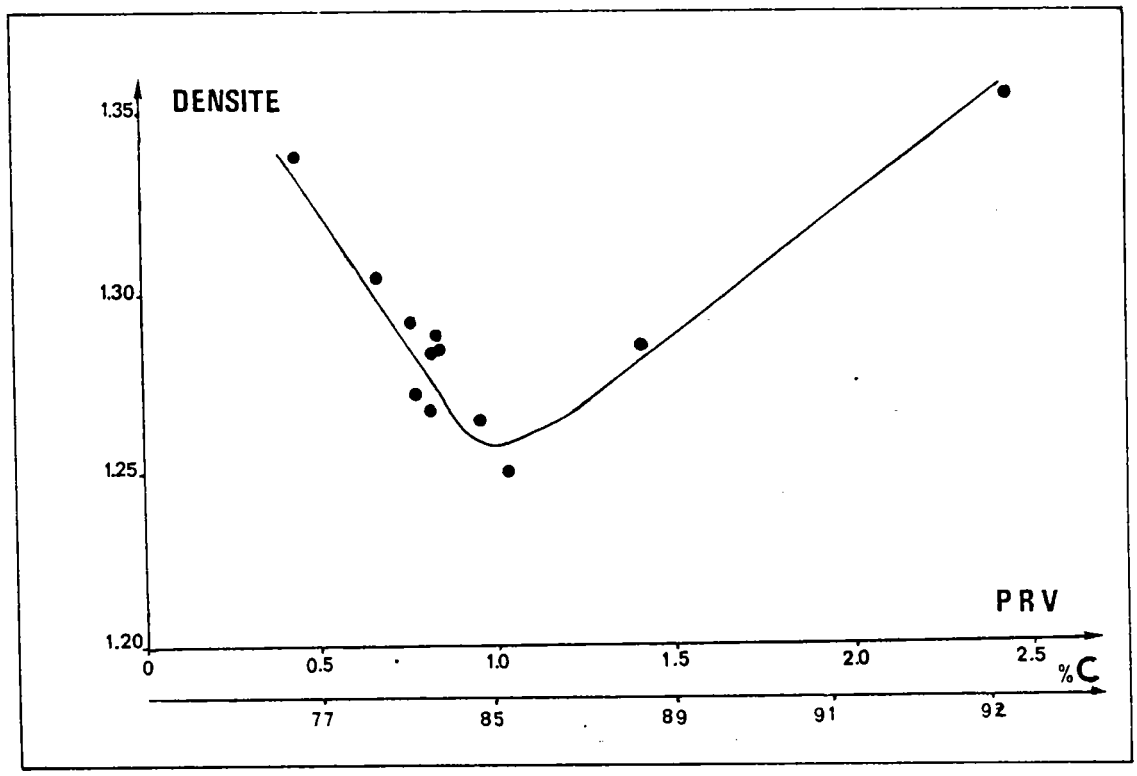


Figure 20a : Variation de la densité des charbons avec leur rang.

Dans une étude similaire, VAN KREVELEN (1) a rassemblé les résultats de plusieurs auteurs sur la densité de vitrinite de rangs différents (fig. 20b)

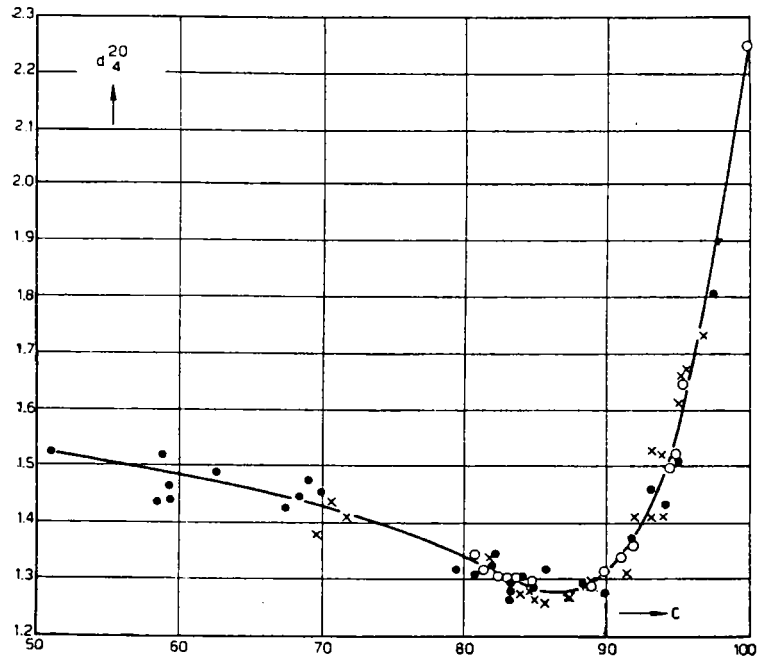


Figure 20b: Variation de la densité selon le rang du charbon (Van Krevelen (1))
● densité à l'eau
o, x densité à l'hélium

Nous trouvons la même forme de courbe que ces auteurs avec un minimum également situé à 85 % de carbone.

Les charbons de notre étude contiennent entre 60 et 85 % de vitrinite, cela peut expliquer ces similitudes. Cette courbe suit probablement le schéma de houillification. La première partie décroissante peut s'expliquer par la perte d'oxygène (H_2O et CO_2) qui provoque une baisse de la densité moyenne.

Comme nous le verrons par la suite, la densité d'un charbon est intimement liée à son taux d'oxygène. Dans une seconde étape, le charbon perd de l'hydrogène (par exemple des hydrocarbures) pour tendre vers une structure graphitique avec en corollaire une croissance de la densité.

Le même type de courbe est présentée figure 21, pour les macéraux de ces même charbons.

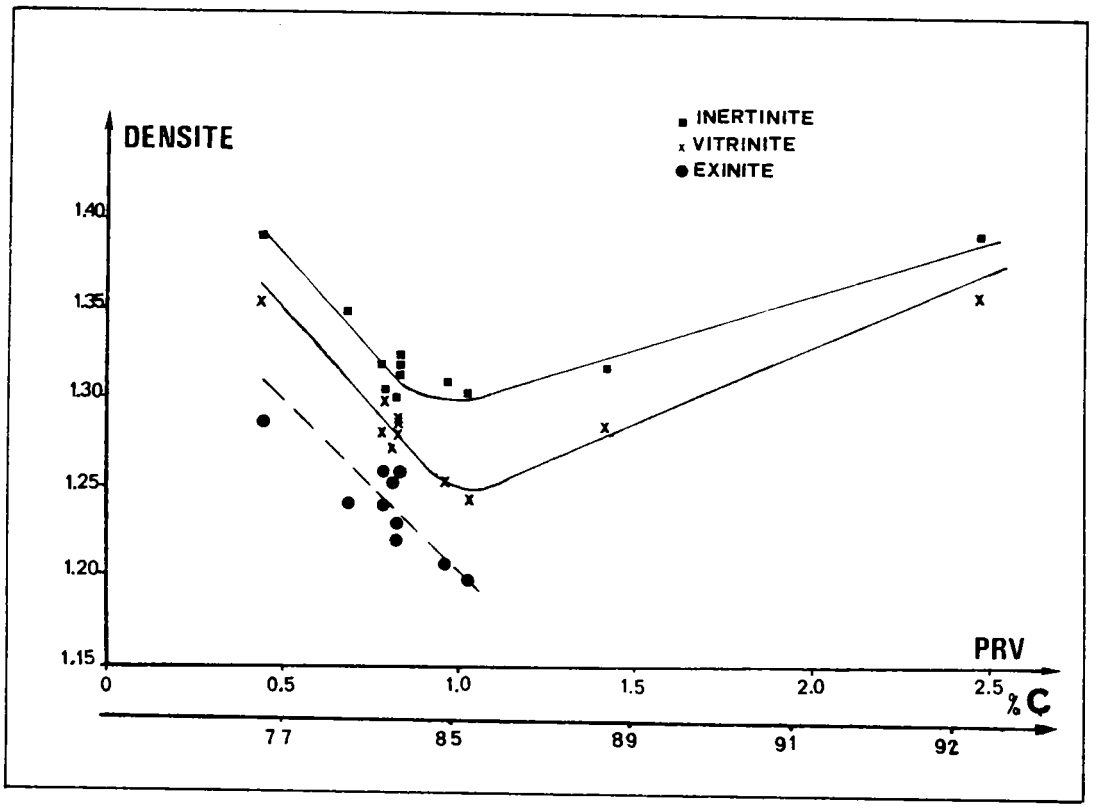


Figure 21 : Variation de la densité des macéraux avec leur rang.
On observe la même forme de courbe pour les groupes de la vitrinite et de l'inertinite. Par contre, il est difficile de conclure pour l'exinite car les charbons de haut rang n'en possèdent pas.

Les charbons lorrains avec un P.R.V. voisin de 0,8 présentent peu de différences de densités entre groupes de macéraux. Les différences sont plus notables pour le charbon allemand (Reden, P.R.V. 0,96) et Australien (OaKy Creek, P.R.V. 1,03). La forme des courbes montre que la distinction des macéraux se complique à mesure que l'on monte dans l'échelle de houillification. Ceci est probablement dû à l'homogénéisation en densité des charbons de haut rang (Escarpelle).

4 Conclusions

Cette technique de séparation par C.G.D. permet de donner la répartition en densité d'un charbon et les intervalles d'existence des groupes de macéraux qui peuvent être ainsi isolés (fractions enrichies).

Les courbes absorbance-densité sont un support visuel important pour la caractérisation d'un charbon.

En effet, à l'aide de celles-ci, il est aisé de déterminer les densités de coupures des groupes de macéraux. Cela est particulièrement utile pour réaliser des séparations sommaires en centrifugation différentielle avec des godets de grande capacité ou à l'aide de liqueurs denses.

La collecte de groupes plus ou moins enrichis peut alors subir une séparation zonale en utilisant comme intervalle de densité le domaine d'existence, d'un seul groupe de macéraux. Cela permettrait alors d'atteindre le stade de séparation des sub-macéraux si notre hypothèse se vérifie.

Les charbons Français présentent des différences de densités très faibles entre groupes de macéraux,particulièrement entre vitrinite et inertinite.

Il est donc capital d'obtenir des courbes bien résolues pour permettre une séparation visuelle des macéraux. Pour cela, nous avons dû améliorer le protocole de séparation proposé par l'équipe de DYRKACZ et coll. (35 à 39). Ces derniers préconisent des densités initiales de 1,0 et 1,5 afin de préparer le gradient de densité.

Pour notre part, nous réduisons cette intervalle ce qui permet d'élargir le gradient et d'obtenir plus de points et une résolution meilleure.

Le prélèvement des échantillons a pu être réalisé en évitant toute perturbation du gradient, à l'aide d'un prototype d'appareil fabriqué dans notre laboratoire.

Le broyage est également un facteur important pour une séparation correcte des macéraux du charbon. Il peut être assimilé à une pré-séparation du charbon.

En effet, la fraction minérale est d'une part plus facilement soluble dans les acides HF et HCl, car le broyage accentue la libération des minéraux de la fraction organique ; d'autre part, les groupes de macéraux se séparent mieux les uns des autres.

Nous avons choisi un broyage humide sous eau déminéralisée et dégazée afin d'éviter au maximum les risques d'oxydation.

Le temps de broyage relativement court (< 5 m n) et la température (< 50° C) ont été optimisés. En effet, toute oxydation, même partielle, risque de déplacer la courbe absorbance-densité et, par conséquent, de fausser les résultats. Cette particularité n'a jamais été mentionnée dans les travaux américains.

La densité moyenne des charbons est une donnée importante qui peut être reliée au P.R.V. et à d'autres caractéristiques analytiques des charbons. Ceci fait l'objet d'une étude séparée (cf. 3ème partie).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) VAN KREVELEN D.W.
Coal, Elsevier, Amsterdam (1961)
(2) FRANCIS W.
Coal, Arnold, London (1961)
(3) Projet de Norme Internationale
150/DI 5 7404/3 (1982)
(4) STOPES M.C.
Fuel 1935, 14, 4
(5) ALPERN B.
C.P.I.C., Charbon, Nancy (1984)
(6) GOODARZI F., MURCHISON D.G.
Fuel 1973, 52, 90
(7) MARSH H., CRAWFORD D.
Fuel 1982, 61, 876
(8) GOODARZI F., MURCHISON D.G.
Fuel 1977, 56, 89
(9) SMITH G.C., COOK A.
Fuel 1980, 59, 641
(10) JASIENKO S., GERUS-PIASECKA I.
Fuel 1982, 61, 565
(11) GOODARZI F.
Fuel 1984, 63, 827
(12) GOODARZI F.
Fuel 1984, 63, 820
(13) KOSINA M., HEPPNER P.
Fuel 1985, 64, 53
(14) KOSINA M., HEPPNER P.
Fuel 1984, 63, 838
(15) GOODARZI F.
Fuel 1985, 64, 156
(16) ROUZAUD J.N., OBERLIN A.
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 296, p 757
(17) GIVEN P.H., CRONAUER D.C., SPACKMAN W., LOVELL H.L., DAVIS A., BISWAS
Fuel 1975, 54, 40
(18) PETRAKIS L., GRANDY D.W.
Fuel 1981, 60, 120
(19) DRAKE J.A., JONES D.W., GAMES D.E., GOWER J.L.
Fuel 1984, 63, 634
(20) HENG S., COLLIN P.J., WILSON M.A.
Fuel 1983, 62, 1359
(21) CHOI C.Y., STOCK L.M.
Chemistry and Caracterization of Coal Macerals, Winans R.E., Crelling J.C., Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 252 (1984)
(22) KING H.G., DYRKACZ G.R., WINANS R.E.
Fuel 1984, 63, 341
(23) JASIENKO S., KIDAWA H., MACHNIKOWSKA H.
Proceedings, International Conference on Coal Science, Düsseldorf (1981)
(24) REGGEL L., WENDER I., RAYMOND R.
Fuel 1970, 61, 257
(25) WINANS R.E., HAYATSU R., SCOTT R.G., Mc BETH R.L.
Chemistry and Caracterization of Coal Macerals, Winans R.E., Crelling J.C., Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 252 (1984)
(26) BROWN H.R., TAYLOR G.H., COOK A.C.
Fuel 1964, 43, 43
(27) TAYLOR G.H., MACKOWSKY M.Th., ALPERN B.
Fuel 1967, 46, 431

(28) BENNET A.J.
Fuel 1968, 47, 9
(29) DIESSEL C.F.K.
Fuel 1983, 62, 883
(30) SHIBAOKA M., HENG S., OKADA K.
Fuel 1985, 64, 600
(31) DUGUID K.
Worl coal, feb. 1980, 19
(32) NANDI B.H., MONTGOMERY O.S.
Fuel 1975, 54, 193
(33) DEGRU A.R., GOKCEN S.L.
Fuel 1980, 59, 355
(34) TOTINO E.
Mémoire de DE.A. "Séparation et caractérisation des macéraux de charbon"
Nancy, juin 1983
(35) DYRKACZ G.R., HORWITZ E.P.
Fuel 1982, 61, 3
(36) DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A., HORWITZ E.P.
Separation Science and Technlology 1981, 16, 1571
(37) DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A., RUSCIC L., HORWITZ E.P.
Amer. Chem. Soc. Div. Fuel 1983, 28, 65
(38) DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A., RUSCIC L.
Fuel 1984, 63, 1166
(39) DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A., RUSCIC L.
Fuel 1984, 63, 1367
(40) KARAS J., PUGMIRE R.J., WOOLFENDEN W.R., GRANT D., BLAIR S.
International Journal of Coal Geology 1985, 5, 315
(41) FRITSCH A.
"Les centrifugations préparatives en gradient de densité"
BECKMAN Instruments FRANCE 1967
(42) GRIFFITH O.M.
"Techniques d'ultra centrifugation préparative zanale et à débit continu" Département Recherche et Applications, Division Spince, Beckman Instruments, Inc., avril 1975
(43) BISHOP M., WARD D.L.
Fuel 1958, 37, 191
(44) TOTINO E., MULLER J.F.
Licence "Appareil de prise d'échantillons"
soumise à l'ANVAR
(45) HANDOOK of Chemistry and physics
61st edition - D 233-234 - 1981
(46) ROUZAUD J.N.
Thèse d'état - Université d'Orléans - 1984
(47) TOTINO E., MULLER J.F.
C.R. Acad. Sc. Paris (sous presse)

2 ème PARTIE :

CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES DES CHARBONS ET DES MACERAUX

Cette partie regroupe les résultats analytiques des fractions macérales enrichies. La première technique de caractérisation visuelle des échantillons est la Microscopie Optique,qui sert de référence,afin de confirmer le degré de pureté des fractions.

L'objectif de ce travail est la recherche d'informations structurales afin de relier l'analyse morphologique et les données physico-chimiques telles que : P.R.V., I.G., pouvoir calorifique... Pour cela, il était important de choisir des techniques spectroscopiques adaptées à l'analyse des solides (RMN ^{13}C, IR-TF, R.P.E.) pour comparer les résultats à ceux obtenus par Microsonde LAMMA.

I - ANALYSES EN MICROSCOPIE OPTIQUE

1 - Introduction

Le pourcentage en macéraux d'un charbon donné est déterminé par l'analyse pétrographique. Les analyses pétrographiques d'un charbon donnent des renseignements relatifs au rang, à la composition des macéraux et des microlithotypes ainsi que sur la répartition des minéraux dans le charbon. Le pouvoir réflecteur de la vitrinite (P.R.V.) peut être directement relié au rang du charbon. La technique de mesure du P.R.V. et l'analyse macérale sont reportées en partie expérimentale (§ 8).

La dernière née des techniques d'observation microscopiques est la fluorescence (1,2,3). Elle revêt une grande importance, tant pour la reconnaissance des constituants des houilles que pour la mesure de leur évolution. La fluorescence est un phénomène de deexcitation avec émission de photons, en général provoquée dans une substance inorganique ou organique par un rayonnement de plus courte longueur d'onde focalisé (ou non) sur l'objet (culot poli de particules de charbon enrobés dans une résine polymérisable). Pour la matière organique, on utilise, en général, une radiation bleue (λ = 390 nm, ou dans le proche U.V.). Au cours de l'évolution, la fluorescence émise passe des longueurs d'onde courtes (bleu puis vert), aux longueurs d'onde plus élevées (jaune, rouge puis brun). A partir d'un certain stade toute fluorescence disparaît (charbon gras P.R.V. : 1,3 %).

Récemment, CRELLING (1) a développé cette technique d'observation sur des charbons américains. Les buts multiples de cette étude sont : la détermination de l'abondance des macéraux, la classification des macéraux par leurs paramètres spectraux, l'évolution de l'intensité de fluorescence avec le rang, la détermination des macéraux présents depuis l'origine du charbon (macéraux primaires) ou ceux apparus durant la houillification (macéraux secondaires) et enfin, l'étude des effets de vieillissement sur les propriétés fluorescentes.

CRELLING (1) considère qu'en lumière réfléchie, dans les conditions standards, l'exinite est sous-estimée. Par contre, l'analyse par microscopie en fluorescence permet de révéler des structures et des textures non visibles dans l'analyse en lumière blanche. L'auteur utilise un système optique perfectionné (Illuminateur Ploem) avec un miroir dichroïque et une série de filtres permettant le passage sélectif de lumière de longueur d'onde comprise entre 430 et 720 mm. Il a pu, ainsi, mettre en évidence l'existence de submacéraux de l'exinite en particulier : la fluorinite * et l'exudatinite *. La fluorinite se sépare en deux catégories (I), l'une de forme ronde fluoresce du bleu au blanc dans l'U.V. (II), l'autre du blanchâtre au jaune fluoresce moins intensément. L'exudatinite fluorescence dans l'orange. En introduisant le terme λ max (longueur d'onde d'intensité maximum de fluorescence), Crelling montre que cette valeur augmente avec le rang du charbon pour la sporinite, la cutinite et la semi-fusinite. De plus, l'auteur a mis en évidence la décroissance de fluorescence et l'augmentation de λ max pour un charbon vieilli par rapport à un charbon frais. C'est la fluorinite qui perd le plus son intensité lors d'une altération du charbon par vieillissement. Enfin, l'auteur espère encore améliorer cette technique pour permettre l'analyse des macéraux séparés par C.G.D. qui sont impossibles à caractériser totalement par microscopie en lumière réfléchie, étant donné la finesse des grains (5). Nous reviendrons (§ 2) par la suite sur ce problème.

DIESSEL (3) étudie la fluorescence de l'inertinite à 650 nm sur des charbons australiens riches en ce groupe de macéraux. Une fraction d'inertinite fluoresce et correspond à la partie réactive de ce groupe lors d'expériences de cokéfaction.

(*) Termes en cours de discussion dans la classification des macéraux.

2 - Analyses microscopiques de concentrés de macéraux

Les analyses microscopiques présentées dans ce paragraphe ont été réalisées par J.N. ROUZAUD * du Laboratoire M. MATHIEU (ORLEANS) avec le concours de F. CHAMPION (polissage des pastilles) et B. DENIAUX (tirage des clichés).

Le but de cette étude est la vérification de l'enrichissement en un groupe de macéraux donné. Les échantillons enrobés dans une résine polymérisable sont polis pour être analysés, sous immersion d'huile, à l'aide d'un microscope LEITZ et en lumière réfléchie (546 nm) ou en fluorescence U.V. (lumière excitatrice de 390 nm).

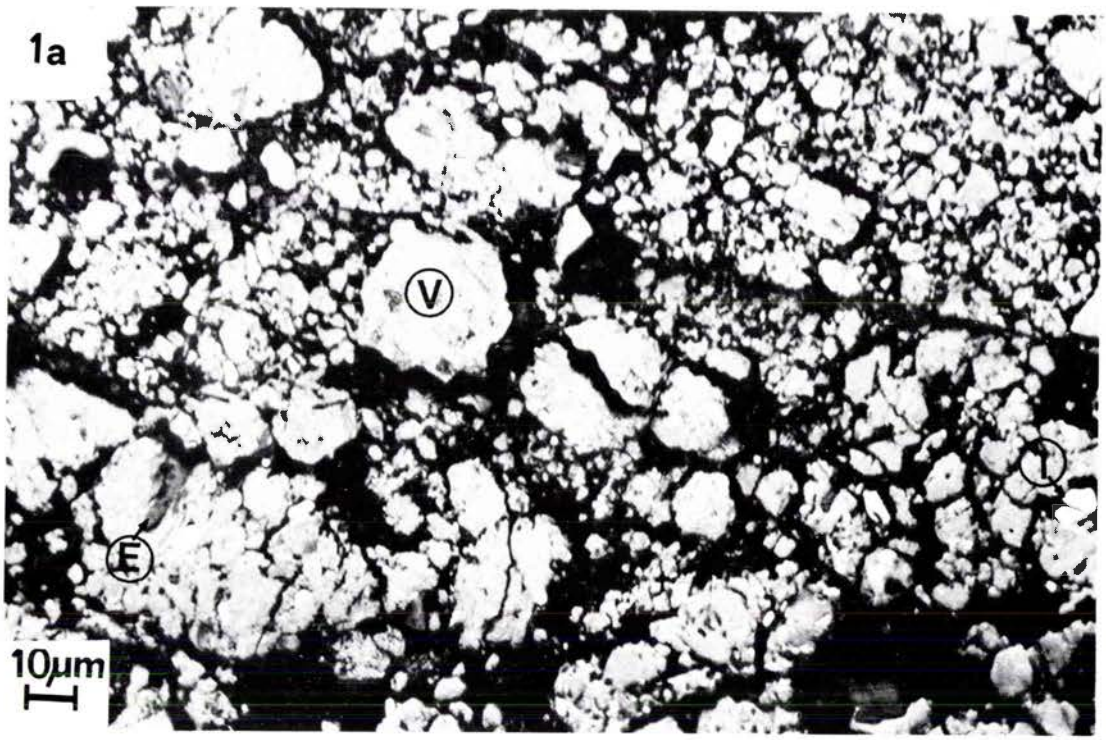
2,1 - Echantillons broyés à sec

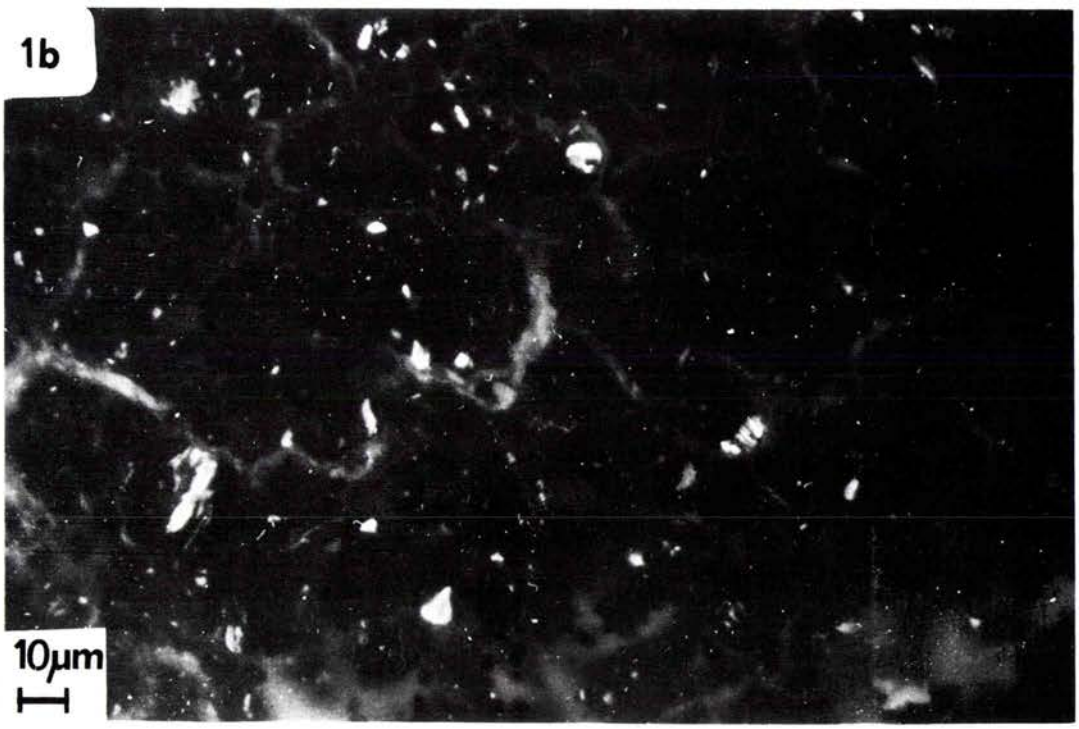
La première série de séparations préparatives portait sur des charbons broyés à sec (broyeur à galets). Ce type de broyage ne permet pas d'atteindre des granulométries inférieures à 5 µm sans risques d'oxydation des échantillons.

La planche 1 présente un concentré en vitrinite de charbon Sainte-Fontaine 1 broyé à sec, observé (a) en lumière réfléchie et (b) en fluorescence. En lumière réfléchie, l'exinite se reconnait par sa teinte gris foncé, la vitrinite est gris clair, tandis que l'inertinite paraît blanche. Cette observation (planche 1a) montre que l'exinite et l'inertinite sont présentes dans le concentré en vitrinite sous forme d'inclusions minoritaires. La présence de l'exinite est confirmée en fluorescence (planche 1b). L'observation du concentré d'exinite sur la planche 2 montre un très net enrichissement (a) en lumière réfléchie et (b) en fluorescence.

(*) Publication commune en préparation.

PLANCHE 1

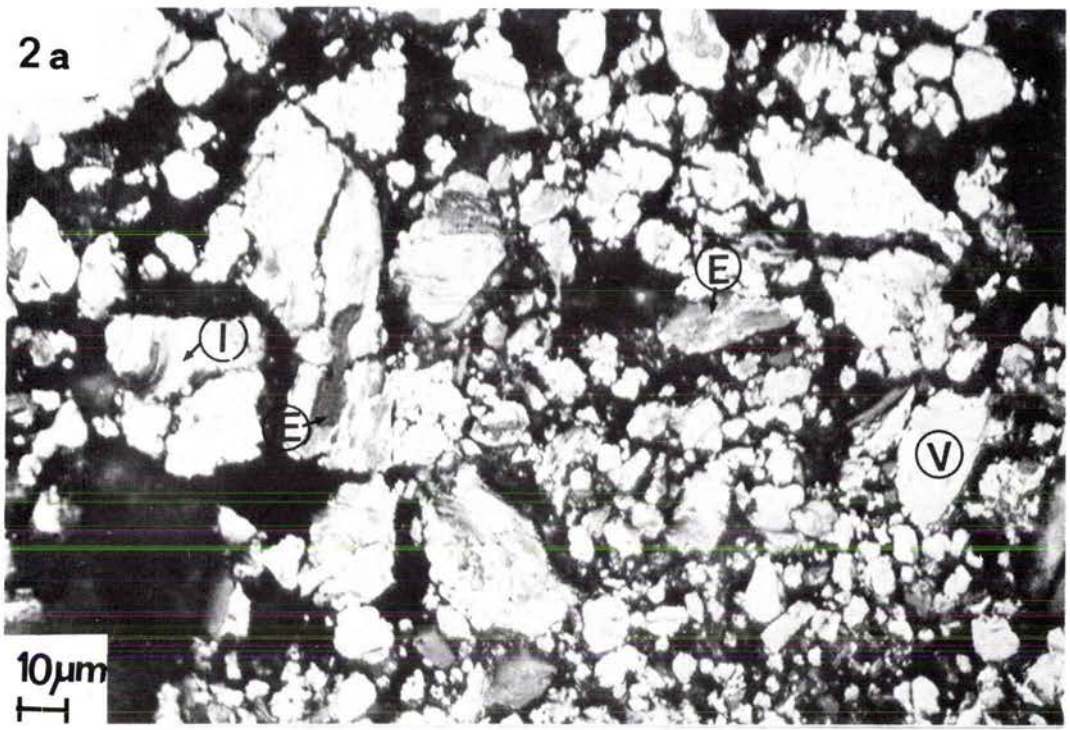




Charbon Sainte Fontaine 1

Concentré en vitrinite (< 40 µm). Observation (X 650)(a) en lumière réfléchie
(b) en fluorescence

PLANCHE 2



Charbon Sainte Fontaine 1

Concentré en exinite (< 40 µm). Observation (X 650)(a) en lumière réfléchie

(b) en fluorescence

Malgré cet enrichissement relatif, le broyage à sec ne permet pas une libération totale des groupes de macéraux entre eux et seul le passage à un broyage plus poussé permet d'améliorer la séparation (cf. 1ère partie - V - 2. § 2,6).

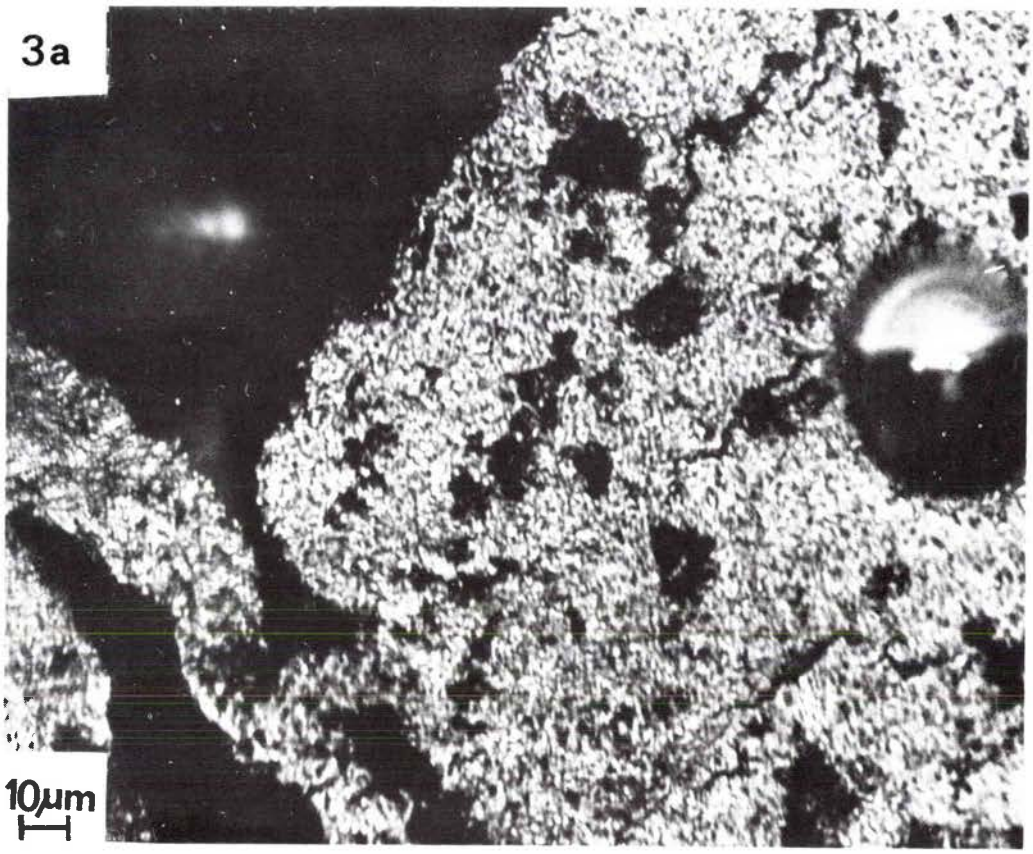
2,2 - Echantillons broyés sous eau

L'analyse microscopique d'un charbon Sainte-Fontaine 2, broyé sous eau, dégazée et déminéralisée, montre la difficulté à reconnaître les groupes de macéraux (planche 3a). La finesse des particules de ce charbon rend impossible toute observation classique. Dans ce cas, la fluorescence complète utilement ce type d'analyse. Le concentré en vitrinite (planche 3b) fait apparaître un fin piquetage d'exinite fluorescente, malgré sa libération des grains de vitrinite. Certaines particules d'exinite et de vitrinite ont donc la même densité. Le concentré d'exinite du même charbon est très nettement enrichi comme le montre l'observation en fluorescence(planche 4).

Pour les autres charbons observés, les concentrés d'exinite présentent également un très net enrichissement (planches 5 - 7 - 9a), mais la taille des grains d'exinite atteint 30 µm de diamètre, malgré un protocole identique de broyage. Par contre,pour les concentrés de vitrinite correspondants (planches 6 — 8 - 9b), la taille des grains est généralement inférieure à 5 µm.
La fraction de vitrinite du charbon Vouters (planche 8) contient des grains d'inertinite, blancs en lumière réfléchie (planche 8a) et noirs en fluorescence (planche 8b), qui possèdent une granulométrie supérieure à 5 µm.

Les macéraux semblent donc avoir un comportement différent au broyage. La vitrinite atteint une granulométrie inférieure aux deux autres groupes de macéraux.

PLANCHE 3

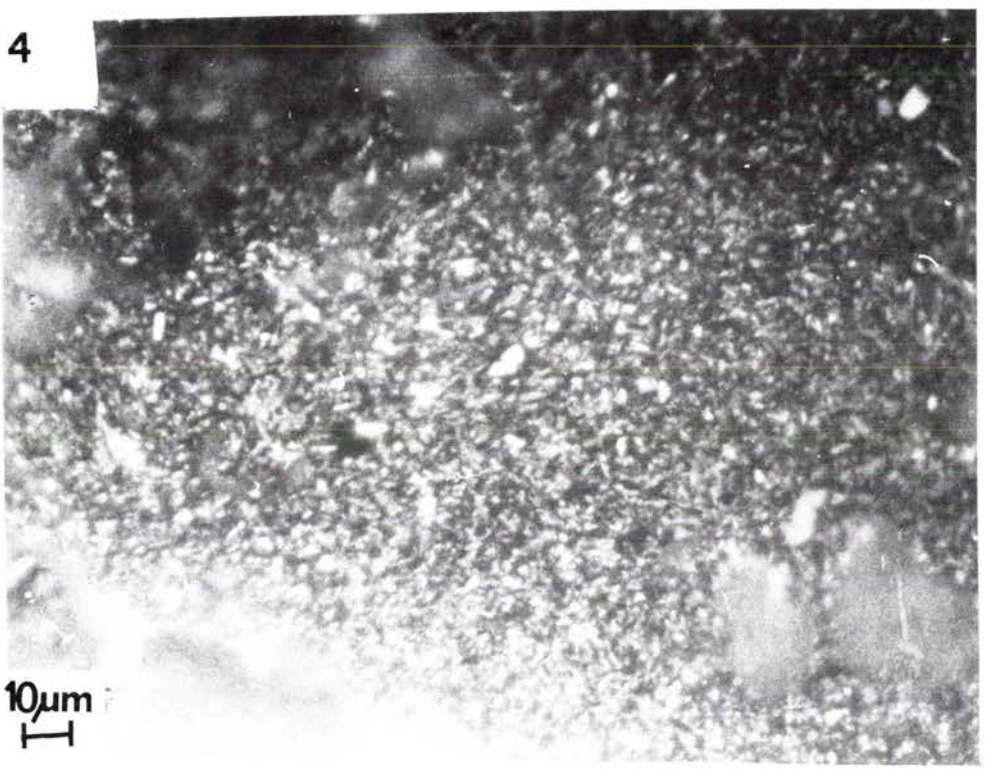


Charbon Sainte Fontaine 2

Concentré en vitrinite (< 5 µm). Observation (X 800)(a) en lumière réfléchie

(b) en fluorescence

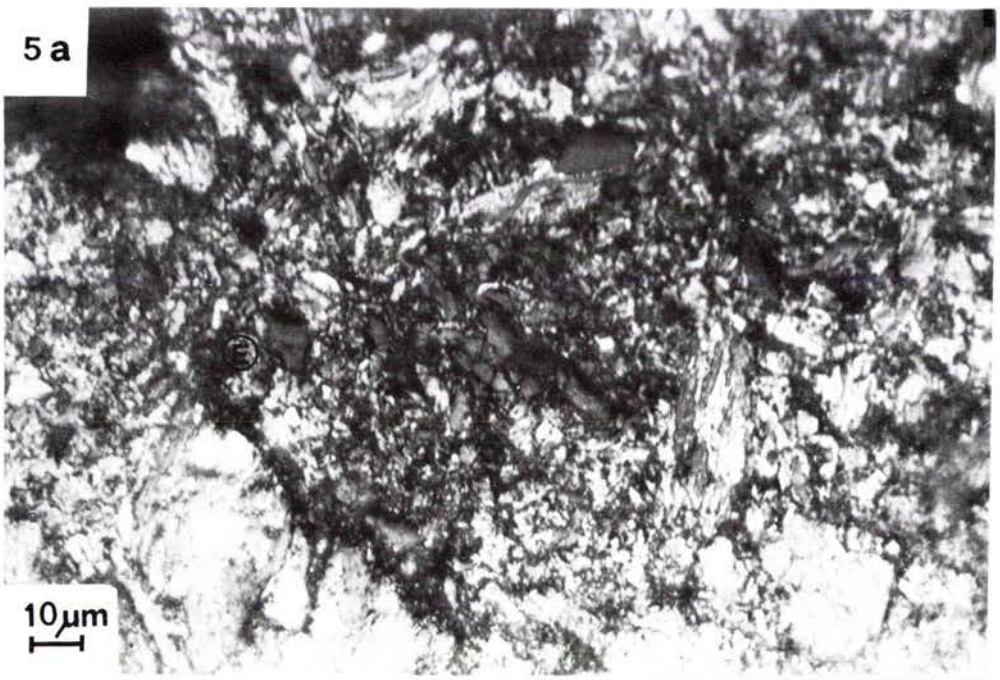
PLANCHE 4

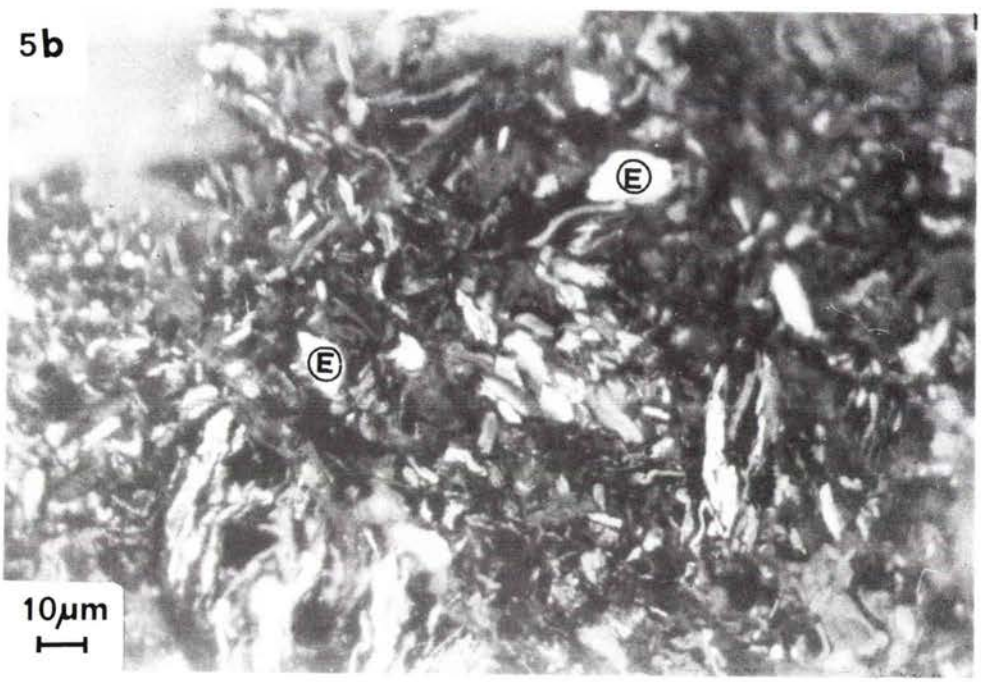


Charbon Sainte Fontaine 2

Concentré en exinite (< 5 µm). Observation (X 800) en fluorescence

PLANCHE 5





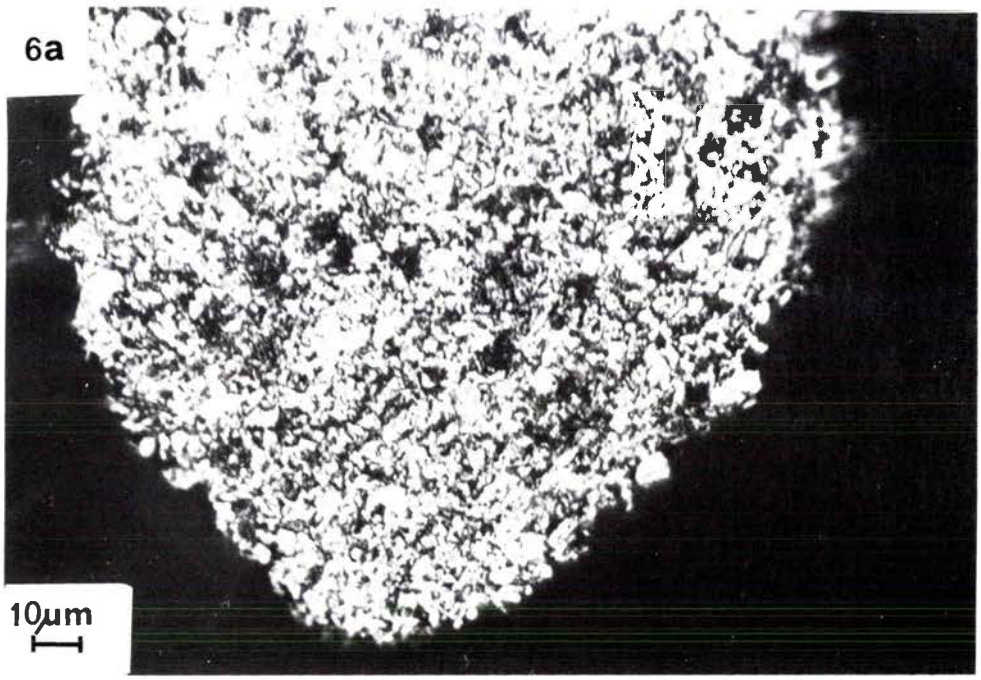
Charbon Freyming

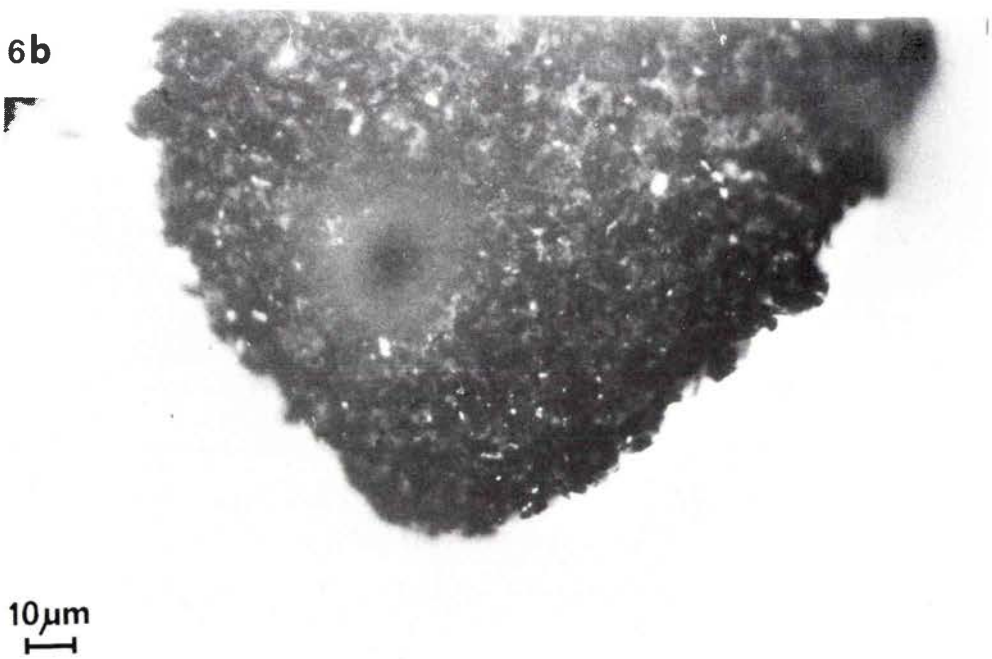
Concentré en exinite (broyage sous eau).

Observation (X650) (a) en lumière réfléchie .

(b) en fluorescence .

PLANCHE 6





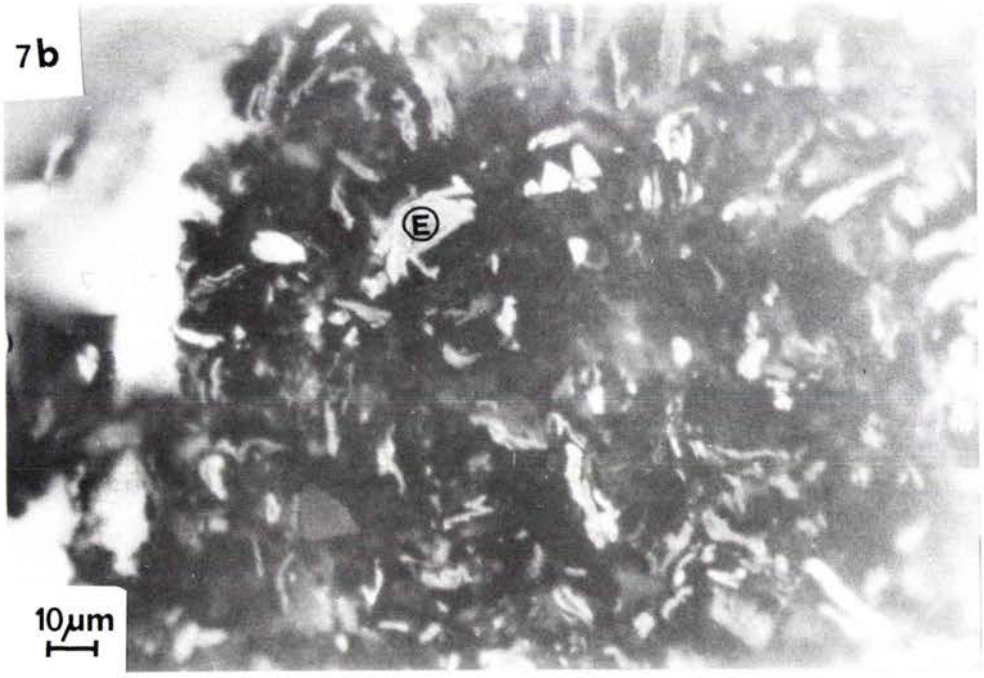
Charbon Freyming

Concentré en vitrinite (broyage sous eau)

Observation (X650) (a) en lumière réfléchie .

(b) en fluorescence .

PLANCHE 7



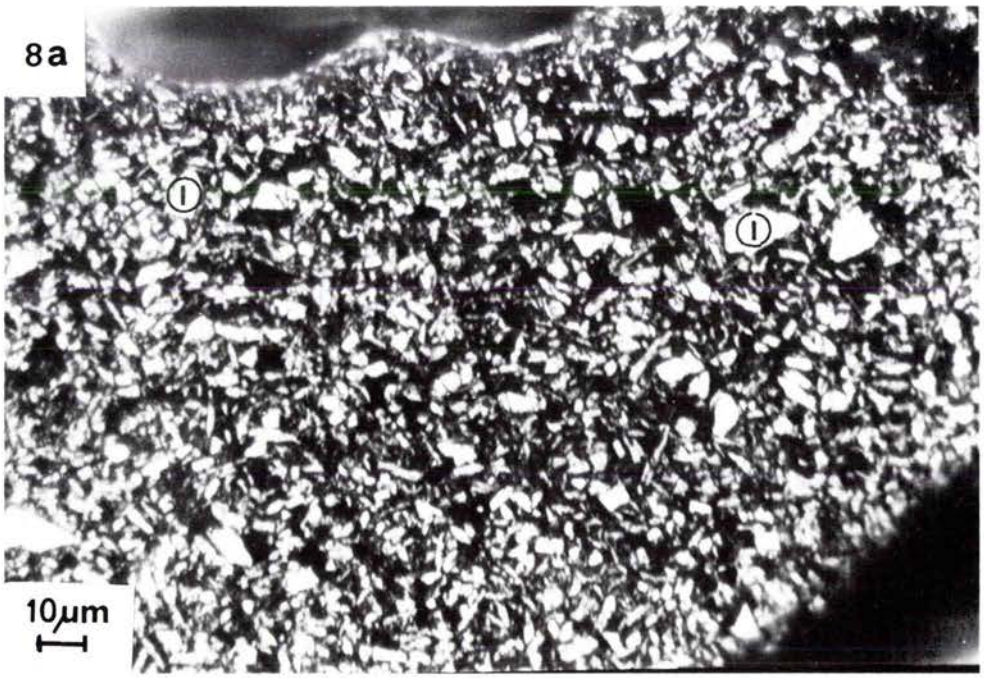
Charbon Vouters

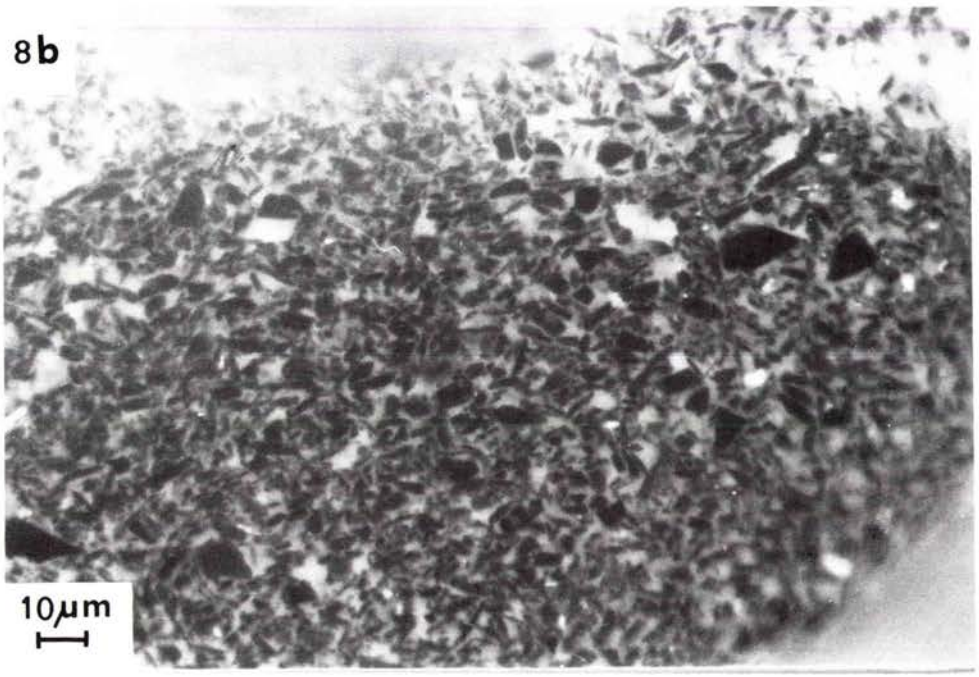
Concentré en exinite (broyage sous eau)

Observation (X650) (a) en lumière réfléchie .

(b) en fluorescence .

PLANCHE 8





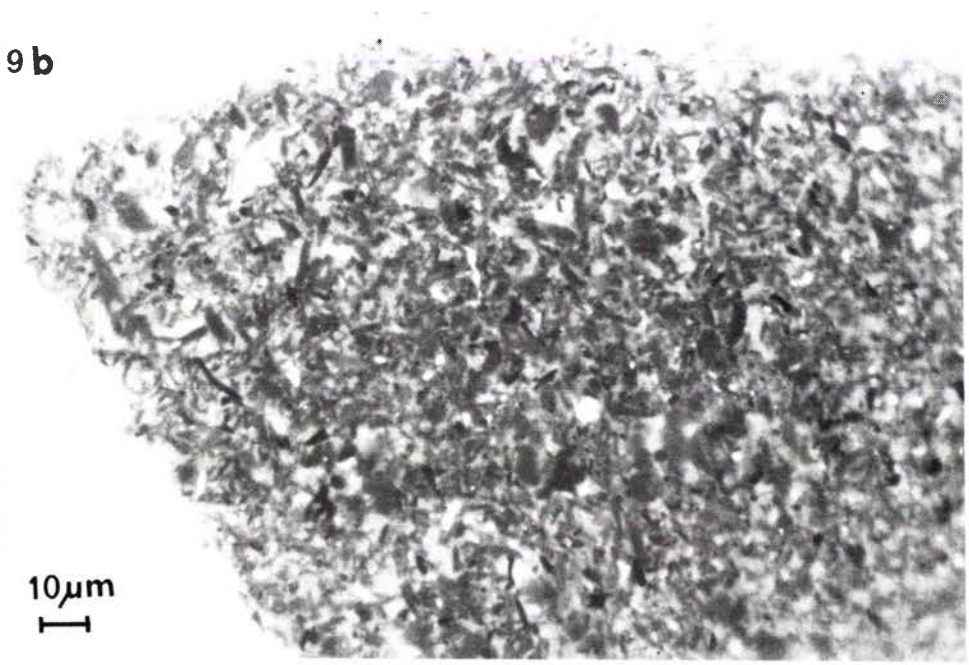
Charbon Vouters

Concentré en vitrinite (broyage sous eau)

Observation (X650) (a) en lumière réfléchie .

(b) en fluorescence .

PLANCHE 9



Charbon Flambant de Provence

Observation (X650)en fluorescence (broyage sous eau)

(a) concentré en exinite

(b) concentré en vitrinite

J.N. ROUZAUD attribue ce comportement au caractère plastique de l'exinite et à la plus grande dureté de l'inertinite. Il faut également noter que ce comportement est différent d'un charbon à l'autre. Par exemple, l'exinite du charbon flambant de Provence, observé en fluorescence (planche 9a), présente une granulométrie moyenne de particule supérieure aux exinites concentrées des autres charbons. Pour notre part, nous pensons que ce comportement résulte sans doute, d'une part de la placiticité de ce groupe de macéraux et d'autre part de l'aptitude moins grande au broyage de ce charbon de bas rang (P.R.V. = 0,44) possédant un taux élevé de matières volatiles (% M.V. = 56). Le comportement au broyage des charbons, déterminé par le test Hardgrove *, montre que l'aptitude au broyage varie avec le taux de matières volatiles (6). Les charbons ayant un taux de matières volatiles moyen (20 - 30 %) ou faible (12 - 20 %) sont plus facilement broyés.

3 - Conclusion

L'observation en lumière réfléchie de microparticules enrobées dans une résine est exclue, étant donné la finesse du broyage. Seule reste l'analyse en fluorescence. Cette technique permet de contrôler le degré de séparation et l'effet positif du broyage en phase humide. Comme nous l'avons vu en introduction, l'analyse par fluorescence implique la mise en place d'un protocole et d'une optique adéquate pour réaliser des analyses d'échantillons séparés par C.G.D.
Il y a donc un compromis à faire entre la finesse de séparation et l'analyse microscopique. Or, d'après DYRKACZ et coll.(5), qui analysent des échantillons à une granulométrie inférieure à 3 µm avec un grossissement de 1250, seule 60 % d'une fraction est réellement identifiable.

(*) Test Hardgrove (ASTM D490, ISO 5074)
L'échantillon de charbon (50 g) est broyé dans un broyeur à billes (60 rotations). L'échantillon est ensuite tamisé (200 mesh) et la quantité de produit inférieure à 200 mesh donne l'indice de broyage.

Elle est alors considérée comme représentative de l'ensemble de l'échantillon. En ce qui nous concerne, nous excluons la possibilité de quantifier la pureté des fractions aussi finement broyées et nous nous limitons à l'aspect qualitatif de l'enrichissement des concentrés d'exinite.

Pour le reste des fractions, la comparaison des différentes analyses spectroscopiques servira de support à une estimation de la pureté de chaque fraction macérale isolée.

II - ANALYSES PAR MICROSONDE A IMPACT LASER (LAMMA 500)

1 - Introduction

Peu d'études par spectrométrie de masse à l'aide de microsonde à impact laser (LASER MICROPROBE MASS ANALYSER) de charbons ont été publiées (7, 8, 26). Elles sont inexistantes sur les macéraux. Par contre, d'autres techniques de spectrométrie de masse ont été appliquées aux charbons (9 à 12) et aux macéraux (13 à 16,22) en particulier la spectrométrie de masse par pyrolyse au point Curie. Nous allons donner un aperçu des principaux résultats obtenus afin de situer l'apport de la spectrométrie de masse à l'étude du charbon et de ses constituants.

VANDERBORGH et coll. (7) ont analysé deux charbons par LAMMA. Les spectres en ions positifs mettent en évidence les isotopes du titane ($m/_z$ = 46, 47, 48, 49, 50), les inclusions minérales de la pyrite et différentes oxydes (AlO^+, SiO^+, CaO^+, TiO^+), alors que les spectres en ions négatifs révèlent l'existence des ions carbonates, bicarbonates, chlore, sulfates et phosphates. L'attribution de pics relatifs à la matière organique semble plus délicate. DUTTA et coll. (8), dans une étude sur des surfaces polies de charbon, caractérisent, par la même technique, des aluminosilicates et des argiles et différents minéraux. La matrice organique apparaît principalement au travers de pics de clusters ionisés. Cette technique est présentée de façon détaillée en partie expérimentale (§ 9).

MEUZELAAR et coll. (9, 11, 16, 22) ont développé la spectrométrie de masse par pyrolyse au point Curie de charbons et de macéraux. Dans cette technique, l'échantillon en suspension dans un solvant est placé sur un filament ferromagnétique. Après évaporation du solvant, le filament est ajusté dans un tube qui est introduit dans la chambre à vide du spectrophotomètre. Le filament est chauffé à son point Curie dans un champ de radio fréquence, ce qui provoque l'évaporation du solvant et de l'échantillon,ainsi que sa pyrolyse flash. La température du filament dépend de sa composition, ce qui a l'avantage de conduire à une bonne reproductibilité des résultats.

La figure 22 présente les spectres obtenus (22) par cette technique pour (a) une sporinite (groupe de l'exinite), (b) une vitrinite et (c) une inertinite. La spectre de la sporinite fait apparaître les séries oliféniques (m/z = 42, 56, 70... et m/z = 54, 68...). Pour la vitrinite, la série des phénols s'intensifie (m/z = 94, 108...) alors que le spectre de la fusinite est dominé par des structures benzéniques (m/z = 78, 92...) et alkyls-naphtaléniques (m/z = 128, 142...).

WINANS et coll. (13) ont utilisé une technique similaire (à la précédente) et obtiennent des résultats comparables.

GAINES et coll. (14) ont étudié comparativement trois techniques : LAMMA, spectrométrie de masse par bombardement d'atomes accélérés (FAB, Fast Atom Bombardment) et spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS, Secomdary Ion Mass Spectrometry). Dans la technique FAB, l'échantillon (solide ou liquide visqueux) est mélangé à du glycérol pour être placé sur une sonde en métal plat. La sonde est introduite dans la source où elle est bombardée par un jet accéléré d'atomes neutres d'argon ou de xénon On obtient à la fois les ions positifs et négatifs.

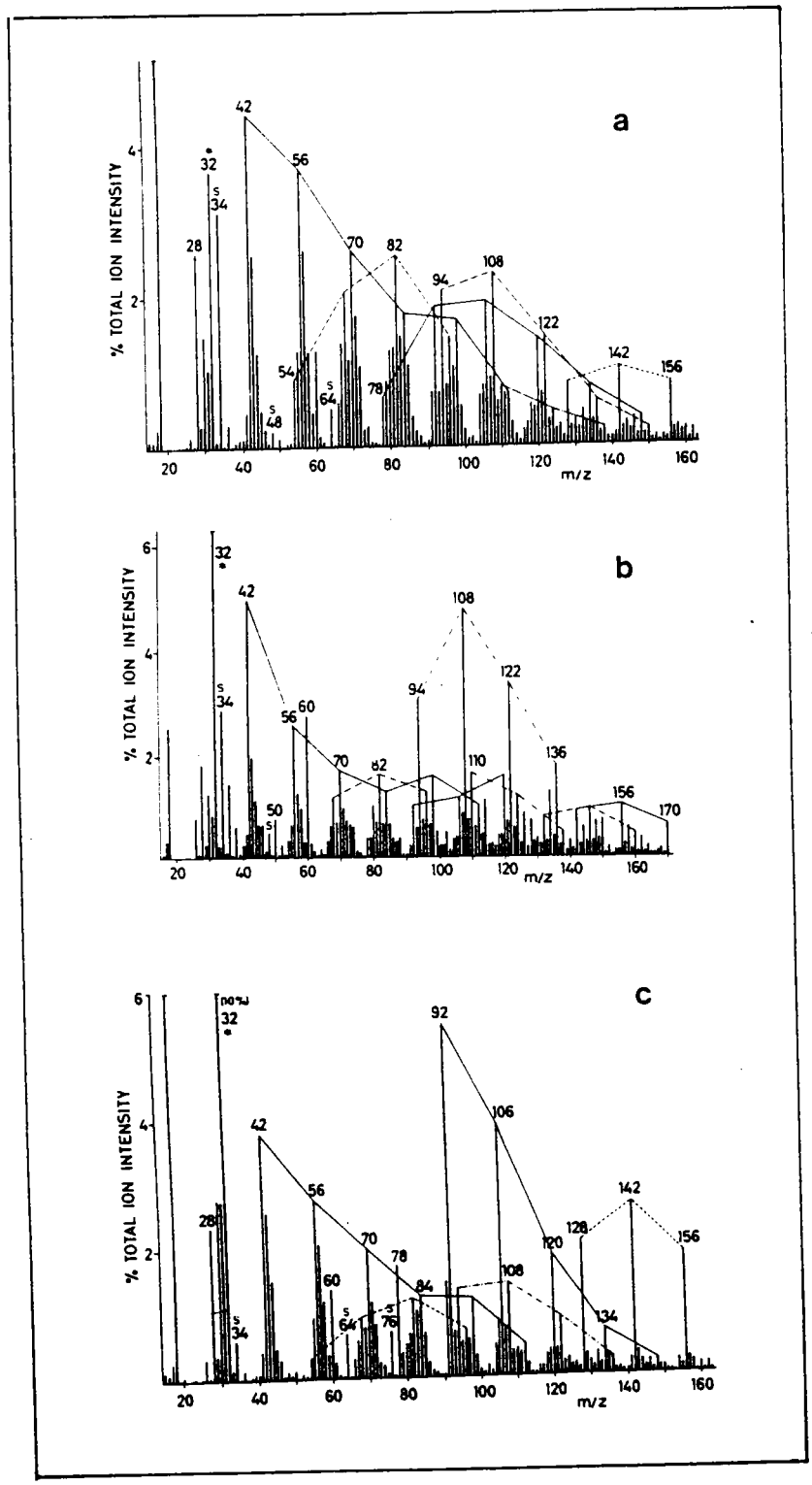


Figure 22 : Spectres de masse au point Curie (T = 610°C)
(a) sporinite, (b) vitrinite, (c) fusinite.

Pour la technique SIMS, l'échantillon est déposé comme un film mince sur une lame de métal (quelquefois avec addition d'un sel). Le bombardement du solide est assuré par faisceau d'ions (normalement Ar^+). Il y a extraction d'ions secondaires de la surface de l'échantillon. La comparaison des spectres SIMS d'une alginite (Fig. 23a) (groupe de l'exinite) et d'une fusinite (Fig. 23b) montre clairement la meilleure volatilité de l'alginite. En effet, cette dernière présente un plus grand nombre de pics et à des masses supérieures à 170, qui sont inexistants dans la fusinite. Selon les auteurs, les trois techniques citées précédemment donnent des résultats similaires, qui dépendent de l'énergie excitatrice. Pour notre part, nous allons préciser l'apport de la microsonde LAMMA à l'étude des kérogènes,des charbons et des macéraux obtenus par C.G.D.

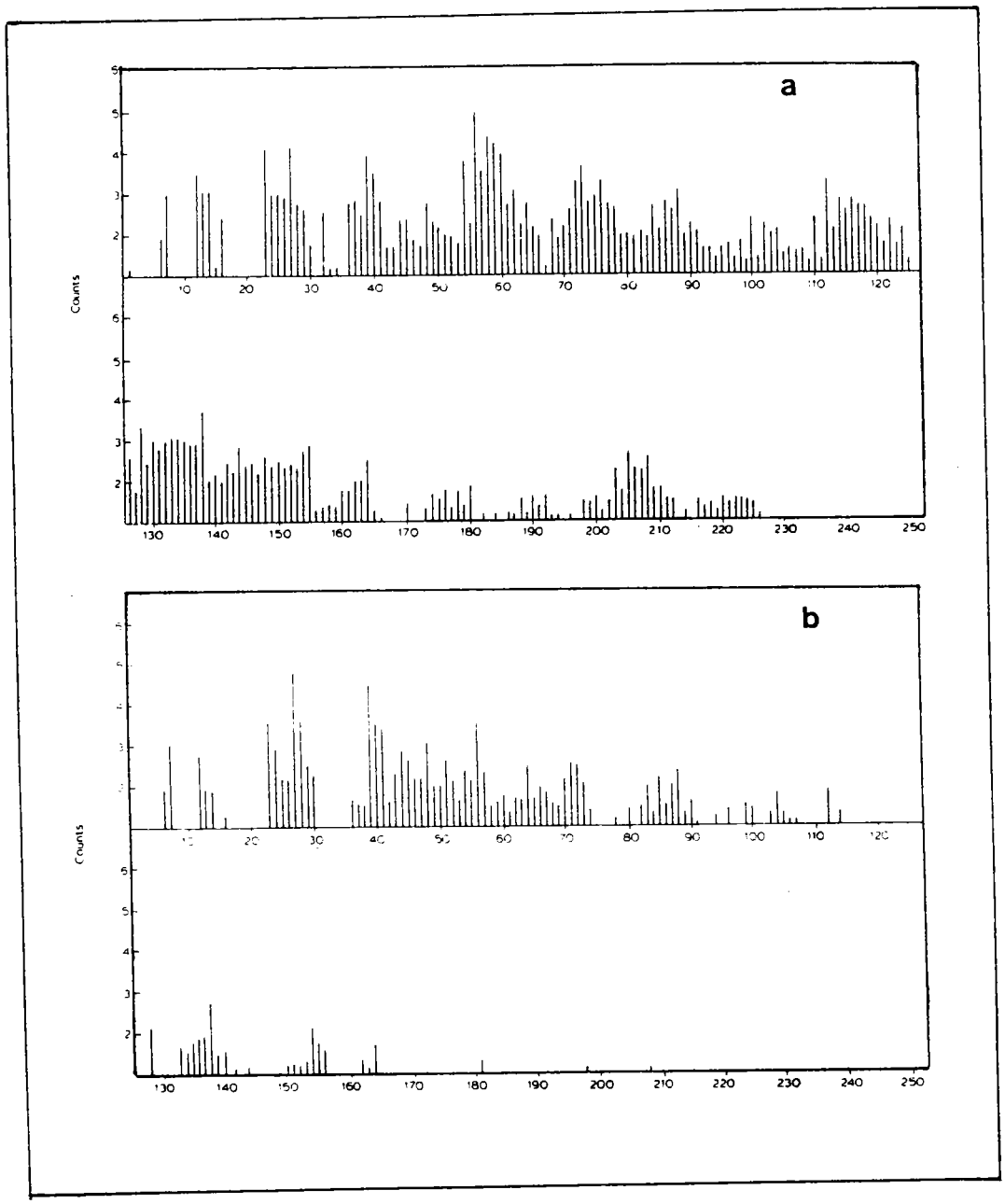


Figure 23 : Spectre SIMS (a) alginite, (b) fusinite.

2 - Analyses LAMMA de kérogènes, de charbons et de macéraux

Le principe de la spectrométrie LAMMA ainsi que les conditions opératoires d'analyses des échantillons sont explicitées en partie expérimentale (§ 9).

2,1 - Analyses de kérogènes et de charbons

L'étude suivante est menée sur 19 échantillons de charbons et de kérogènes, ces dernièrs nous sont fournis par l'Institut Français du Pétrole. Ces échantillons sont déminéralisés par HF et HCl (partie expérimentale § 2). La figure 24 représente la répartition de ces échantillons sur un diagramme de VAN KREVELEN.

Pour permettre une comparaison correcte entre les échantillons, un spectre moyen (17) de 30 impacts lasers est calculé à l'aide d'un ordinateur (HP 1 000).
La figure 25 présente l'exemple (a) du spectre en ions positifs après un impact et (b) du spectre moyen d'un kérogène (IFP 11304).

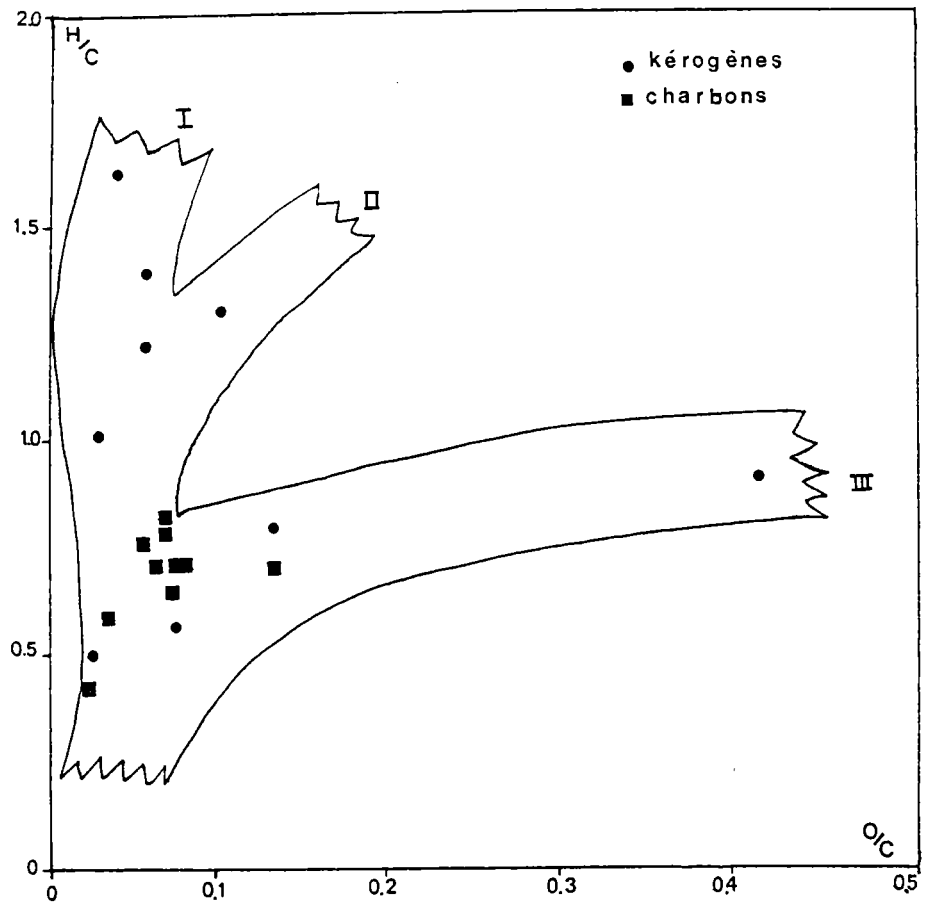


Figure 24 : Diagramme de Van Krevelen des kérogènes et charbons étudiés par LAMMA.

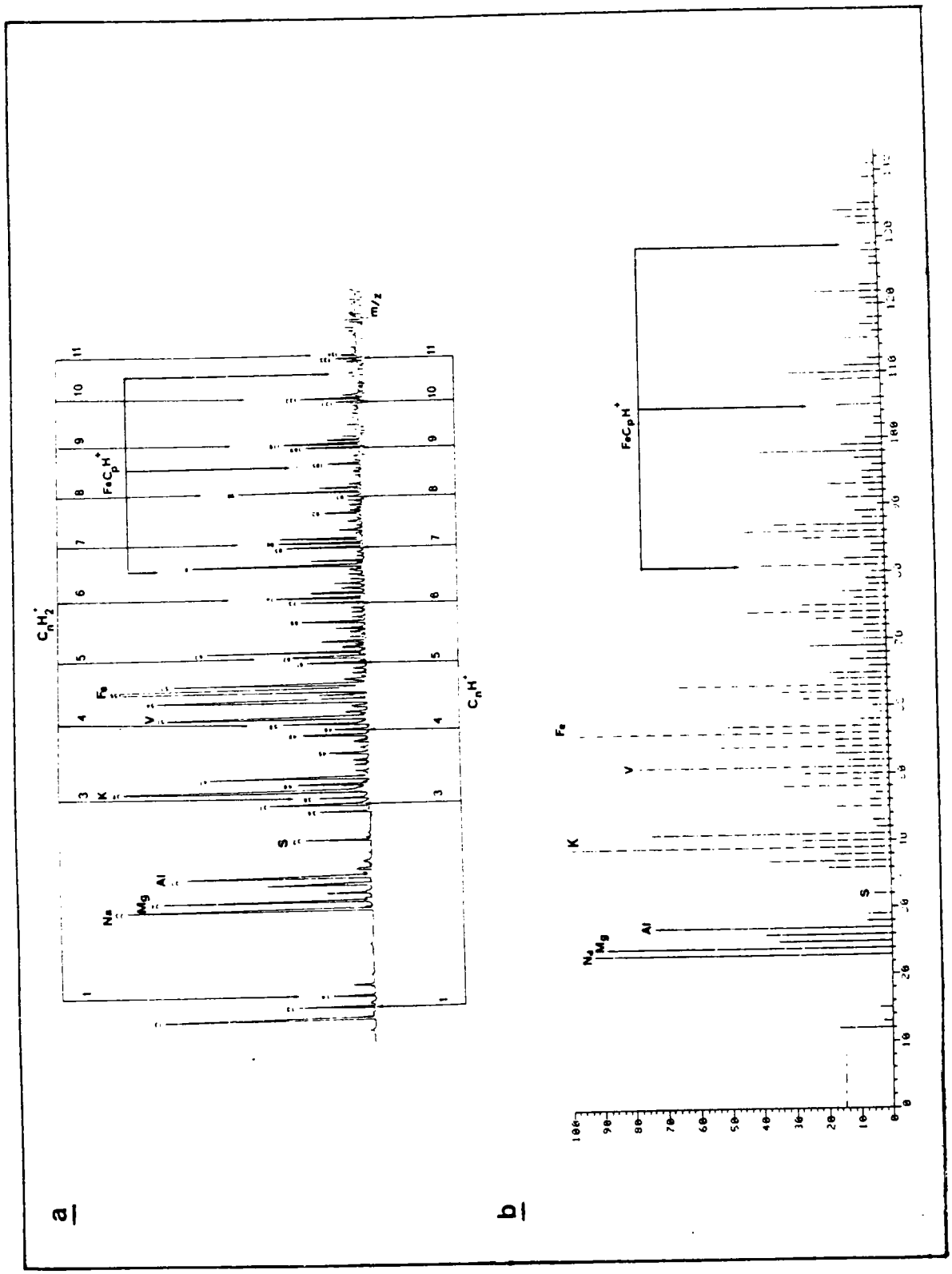


Figure 25 : Spectres LAMMA en ions positifs d'un kérogène déminéralisé (IFP 11304).

(a) spectre après un impact laser
(b) spectre moyen après 30 impacts.

Cet échantillon fait apparaître une matrice minérale contenant du Fer ($m/_z$ = 56) et des recombinaisons du type FeCp H^+ ($m/_z$ = 81, 105, 129). Ceci s'explique par la forte teneur en pyrite (35, 44 %) même après déminéralisation. La pyrite se solubilise difficilement dans les acides HF et HCl (25).

De plus, la matrice organique contient peu ou pas du tout de cluster C_n^+ et une forte proportion de clusters C_nH^+, $C_nH_2^+$ et même $C_nH_3^+$. Ceux-ci se forment dans le microplasma et sont, par conséquent, dépendants du rapport H/C initial du matériau utilisé. Ainsi pour le kérogène 11304, ce rapport est égal à 1,23; de ce fait, la proportion d'ions $C_nH_2^+$ et C_nH^+ est plus importante que celle observée pour un anthracite.

Par contre, les spectres en ions négatifs ne peuvent être mis en relation avec le rapport H/C, ce qui peut s'expliquer par un rendement d'ions trop important et très variable selon le mode d'attaque du matériau. Après plusieurs essais, nous avons trouvé une relation linéaire entre H/C et le rapport R :

$$R = \frac{1}{4}\sum\left(\frac{C_nH_2^+}{C_nH^+}\right) \quad (n = 3, 5, 7, 9)$$

$C_nH_2^+$ et C_nH^+ représentent l'intensité des pics du spectre moyen.

Les rapports atomiques H/C et le rapport R obtenus sur les spectres sont donnés sur le tableau 21 en annexe I. La figure 26 regroupe les résultats sur une courbe que nous assimilons à une droite. En effet, le coefficient de corrélation est r = 0,971 avec une erreur standard : 0,113. L'équation de cette droite est la suivante :

$$R = 1{,}4568\left(\frac{H}{C}\right) - 0{,}4475$$

Compte tenu de la diversité d'origine des échantillons et des analyses élémentaires, il est raisonnable d'estimer cette corrélation comme satisfaisante.

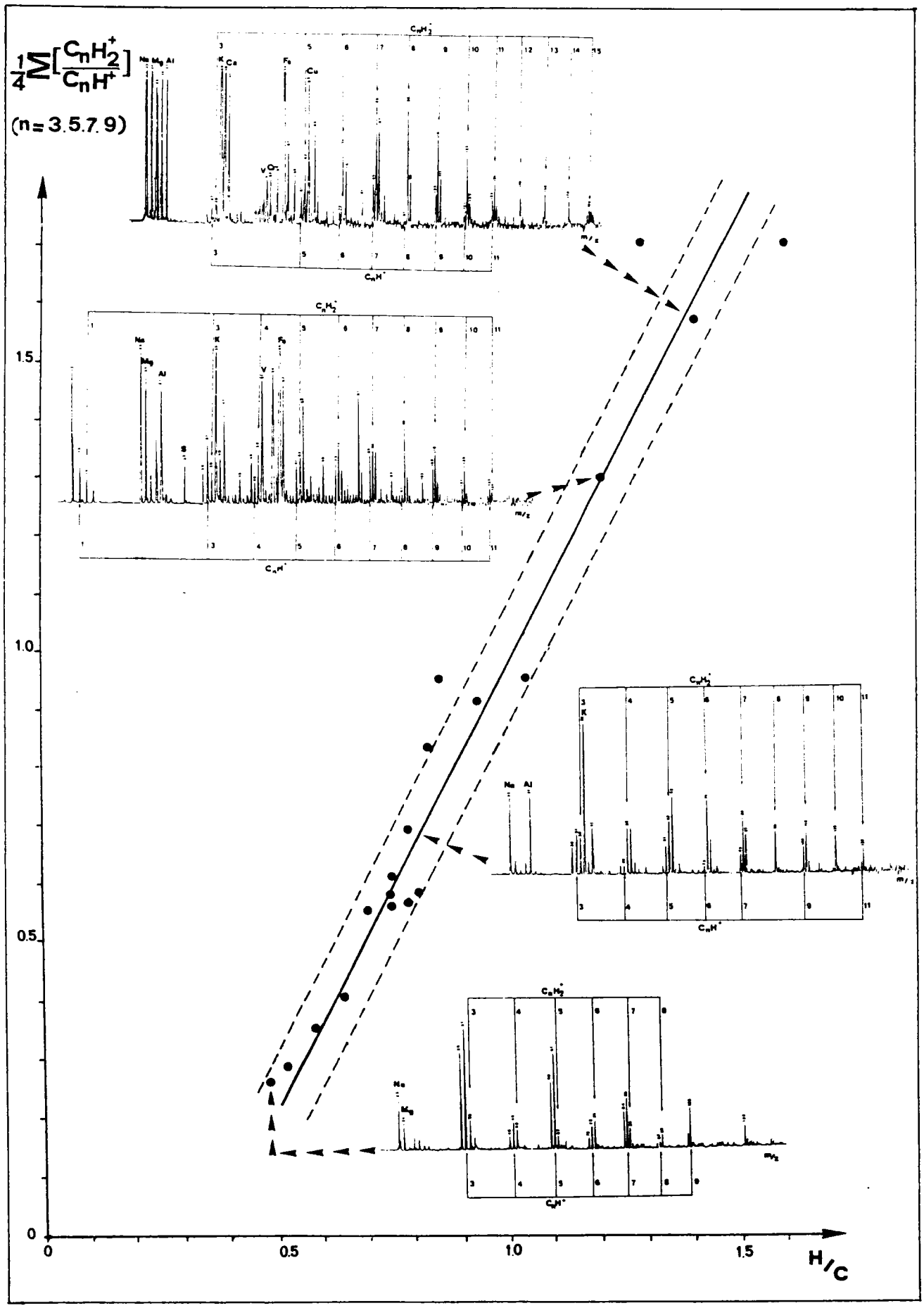


Figure 26 : Corrélation R LAMMA, H/C atomique.

Le choix des clusters ionisés C_nH^+ et $C_nH_2^+$, avec n impair, permet d'éviter les interférences avec la plupart des minéraux rencontrés usuellement dans les échantillons de charbons ou de kérogènes : Mg ($m/_z$ = 24, 25, 26), Ti ($m/_z$ = 46, 47, 48, 49, 50). La figure 27 montre l'exemple d'un charbon de haut rang (a) Escarpelle avec $\frac{H}{C}$ égale à 0,48 (Tab. 21 Annexe I) et un charbon (b) Simon B ($\frac{H}{C}$ = 0,787). La déminéralisation est correcte et la matrice organique est majoritaire dans les deux cas. Le charbon Escarpelle présente des ions type $C_nH_2^+$ d'intensité faible par rapport aux clusters C_nH^+, cela explique le faible rapport moyen R (0,28). Une autre particularité de cet échantillon est la prédominance en intensité des clusters C_n^+, C_nH^+ avec n impair. Cet effet ne se retrouve pas dans le charbon Simon B où la répartition des clusters est d'une forme "toit" (fig. 27b). Dans ce cas, la tendance est inversée et ce sont les clusters $C_nH_2^+$ qui sont d'intensités supérieures. De ce fait, le rapport R est supérieur à 0,5 et R égal à 0,71.

Dans le cas de kérogènes hautement hydrogénés (fig. 28 (a) 11304, (b) 21565), les ions C_n^+ sont quasi-inexistants, ce qui n'est pas surprenant au regard de leur rapport H/C élevé. C'est une des raisons majeures qui nous a conduit à ne prendre en compte que les intensités de C_nH^+ et de $C_nH_2^+$. De plus, ces échantillons font apparaître une série de minéraux dont les pics correspondants sont tous saturés (Na, K, Fe...). Cela ne constitue pas un problème au calcul du rapport R. Toutefois, il est <u>impératif de choisir des spectres dont les pics C_nH^+ et $C_nH_2^+$ ne soient pas saturés.</u>

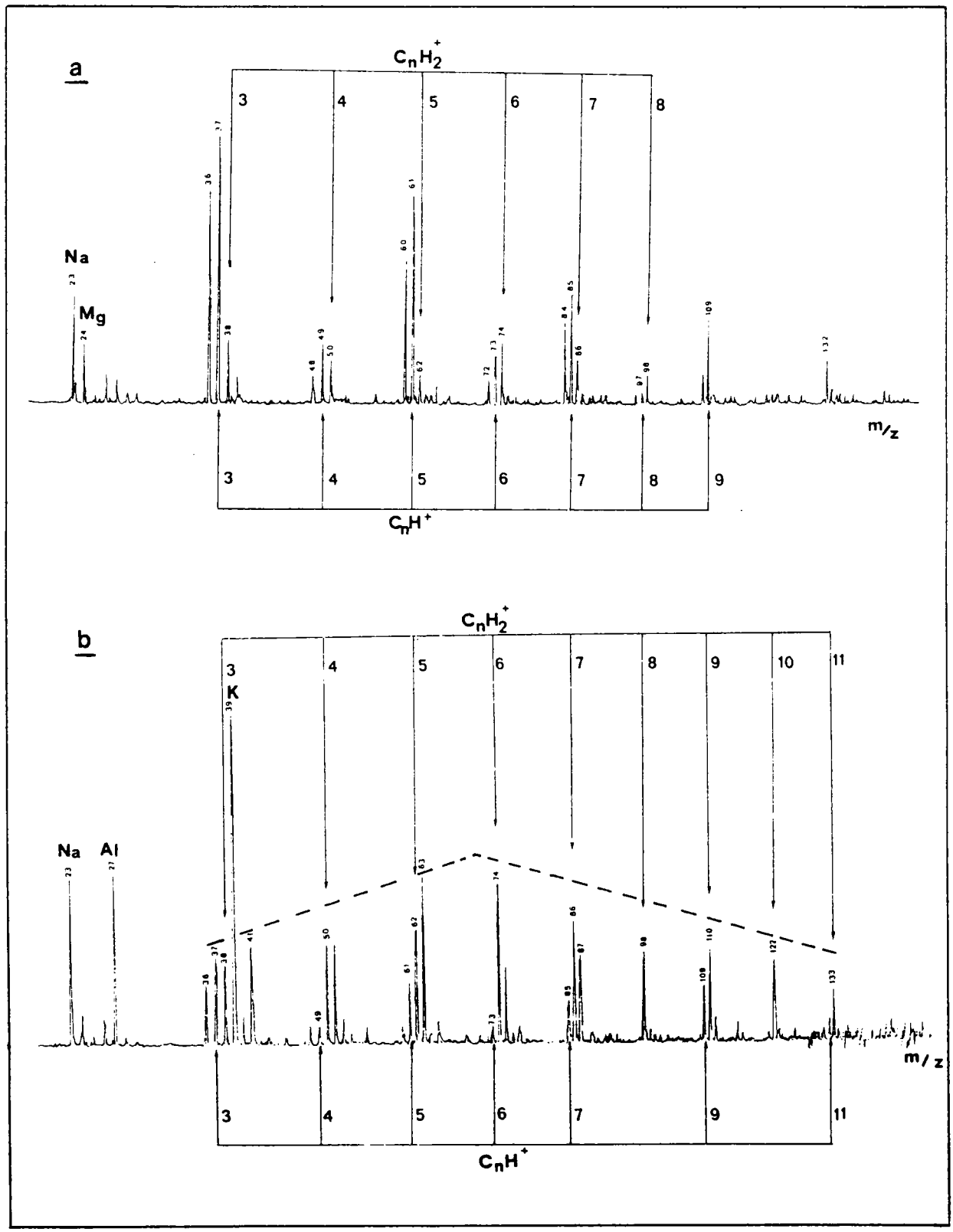


Figure 27 : Spectre LAMMA en ions positifs de deux charbons déminéralisés (a) Escarpelle (b) et Simon B.

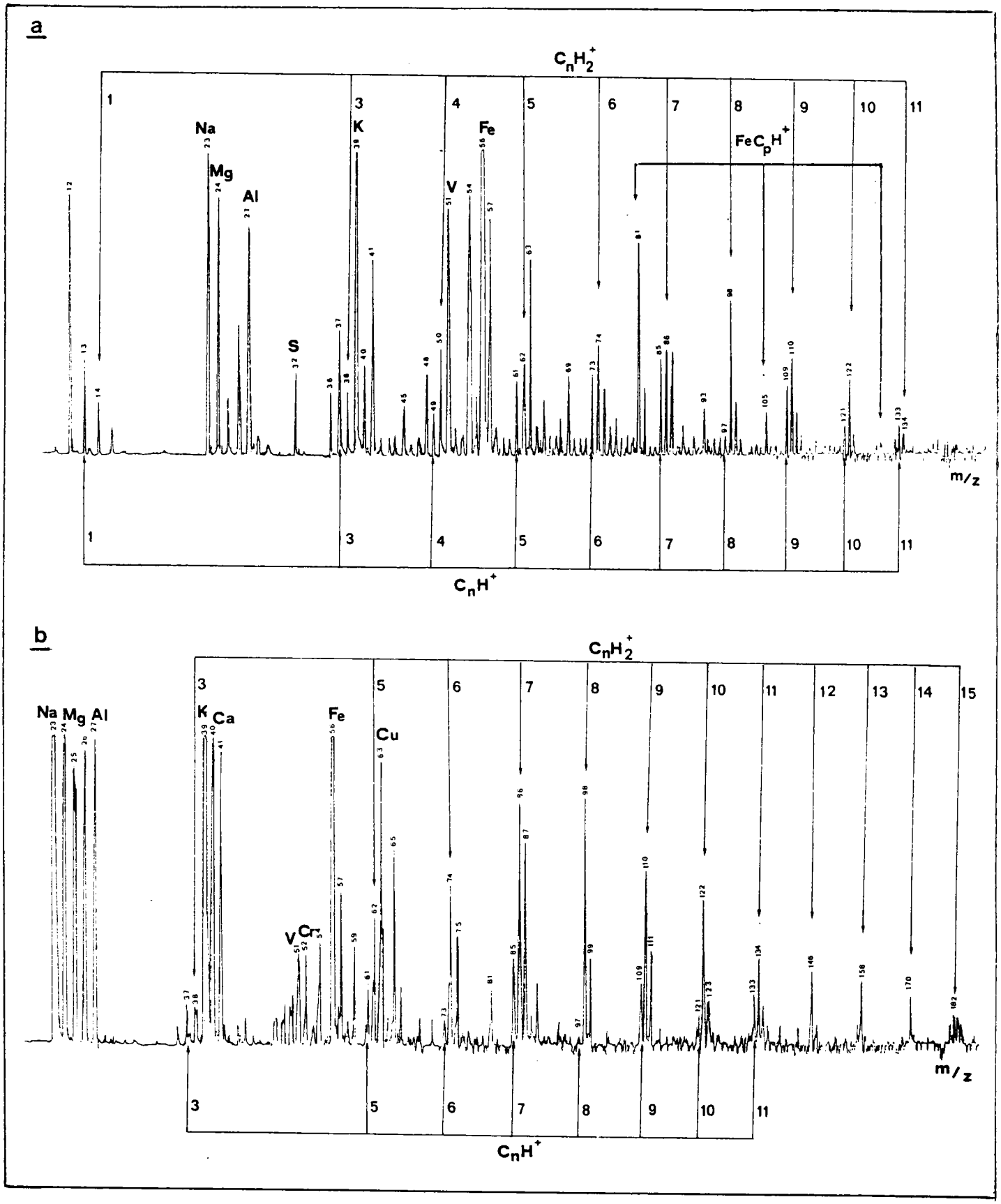


Figure 28 : Spectres LAMMA en ions positifs de kérogènes (a) 11304 et (b) 21565.

2,2 - Analyses des macéraux

La même procédure a été appliquée aux groupes de macéraux séparés par C.G.D. Le tableau 22 en annexe I résume les résultats obtenus sur 5 charbons et leurs macéraux respectifs, les courbes de séparations analytiques et préparatives sont données dans la première partie.
La figure 29 donne un exemple sur les macéraux du charbon Freyming (a) exinite (b), vitrinite et (c) inertinite. Celle-ci montre que l'inertinite présente plus de minéraux que les deux autres groupes de macéraux. Ceci a été confirmé par IR-TF. De plus, l'intensité des clusters $C_nH_2^+$ décroît dans le sens exinite, vitrinite et inertinite. C'est l'effet inverse pour les clusters C_nH^+. Ceci montre donc que le taux d'hydrogène des macéraux évolue dans le sens exinite > vitrinite > inertinite. Cette tendance se retrouve dans tous les charbons (tab. 22 annexe I) et elle est confirmée par les analyses élémentaires. Deux échantillons faillissent à cette règle : la vitrinite 2 du charbon Mericourt et l'inertinite du charbon Vouters.

L'erreur sur la détermination du rapport H/C des macéraux par LAMMA entre dans la fourchette calculée. Ainsi, connaissant le rapport H/C et le pourcentage de chacun des macéraux, il est possible de retrouver le rapport H/C du charbon de départ. La formule utilisée est :

$$\boxed{H/C\ (th.) = \%\ E \cdot \left(\frac{H}{C}\ (E)\right) + \%\ V \cdot \left(\frac{H}{C}\ (V)\right) + \%\ I \cdot \left(\frac{H}{C}\ (I)\right)}$$

avec E,V, I correspondants respectivement à exinite, vitrinite, inertinite.

Les pourcentages sont ceux obtenus par l'analyse pétrographique et par l'intégration des courbes de séparation C.G.D. Les rapports H/C sont calculés pour chaque groupe de macéraux à l'aide de la formule :

$$\boxed{\frac{H}{C} = \frac{R + 0,4475}{1,4568}}$$

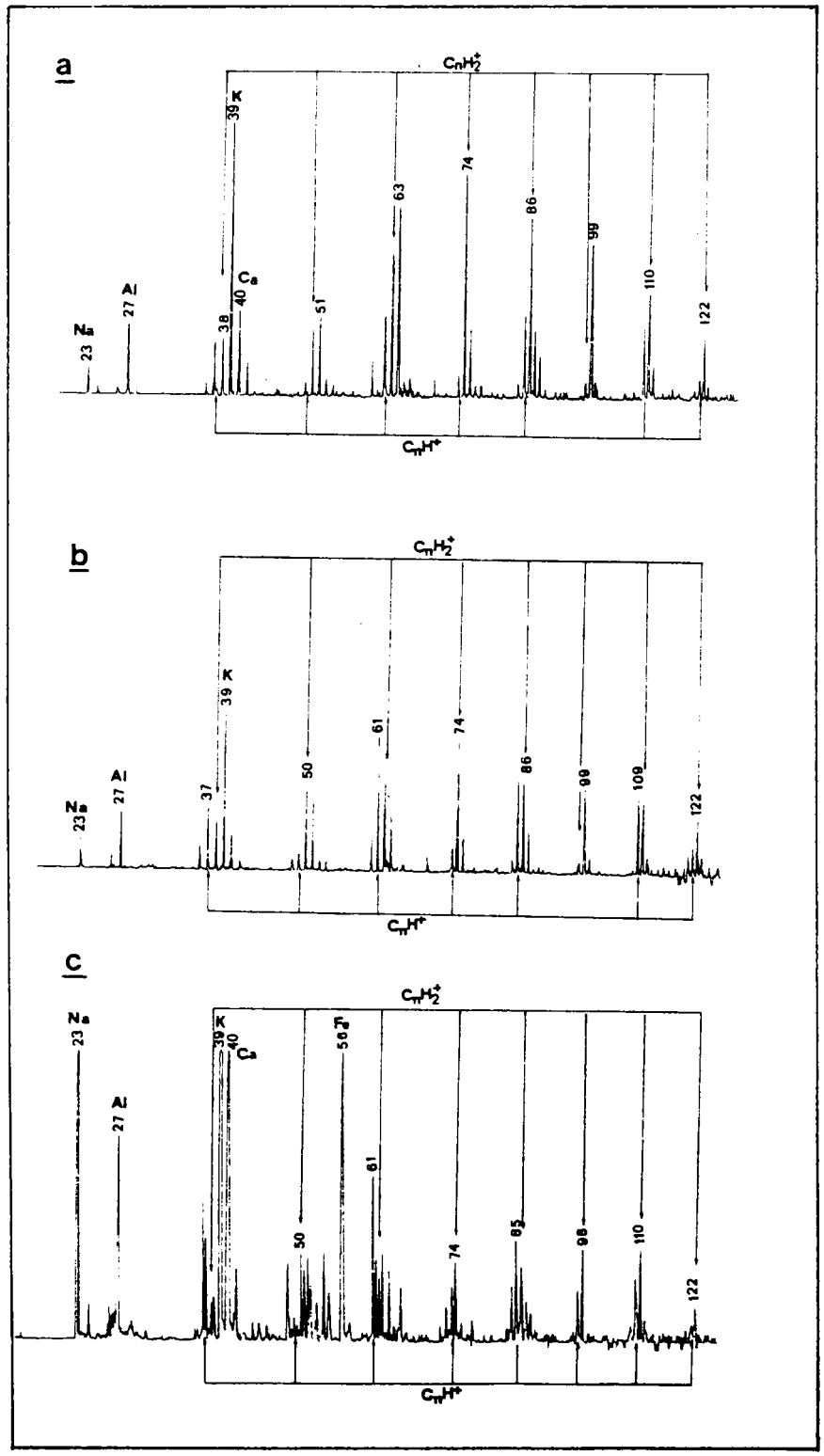


Figure 29 : Spectres LAMMA en ions positifs des macéraux du charbon Freyming (a
Exinite (b), Vitrinite (c) Inertinite.

Le tableau 5 suivant regroupe les résultats.

	Analyse (1) pétrographique			Analyse (2) informatique			(1)	(2)		
	% E	% V	% I	% E	% V	% I	$\frac{H}{C}$ (th)	$\frac{H}{C}$ (th)	$\frac{H}{C}$(cal)	$\frac{H}{C}$ (at)
Escarpelle	0,3	75,7	24	0	79,4	20,6	0,57	0,59	0,55	0,49
Mericourt	0	73	27	0	76,9	23,1	0,62	0,62	0,63	0,62
Vouters	7,8	82,8	9,4	9,2	77,1	13,7	0,74	0,74	0,74	0,71
Freyming	15,6	69,8	13,6	12,3	73,4	14,3	0,79	0,79	0,71	0,745
Flambant de Provence	12,3	61,6	26,1	15,2	62,1	22,7	0,88	0,89	0,94	0,88

- $\frac{H}{C}$ (th) (1) et (2) sont calculés à partir des pourcentages (1) et (2) et les rapports $\frac{H}{C}$, obtenus pour les différents groupes de macéraux, à partir des spectres LAMMA.

- $\frac{H}{C}$ (cal) est calculé à partir du spectre LAMMA du charbon.

- $\frac{H}{C}$ (at) est déterminé par l'analyse élémentaire.

Tableau 5 : Corrélation entre les différents calculs de $\frac{H}{C}$

La synthèse de ces résultats montre que la technique LAMMA est en mesure d'estimer le rapport H/C de composés aussi complexes et aussi localisés que les macéraux.

2,3 - Evaluation du taux de soufre

Le charbon flambant de Provence contient une quantité de soufre non négligeable (7,58 %) et ce même après déminéralisation. Ce soufre apparaît sur les spectres LAMMA en ions positifs (20) du charbon et des macéraux enrichis sous la forme d'ions et de clusters ionisés :
S^+ ($m/_z$ = 32), SCH^+ ($m/_z$ = 45), SC_3H^+ ($m/_z$ = 69), SC_5H^+ ($m/_z$ = 93) et SC_7H^+ ($m/_z$ = 117) comme le montre la figure 30.

Il est également possible d'évaluer ce taux de soufre d'un macéral à l'autre en utilisant une formule similaire à celle obtenue pour le calcul de H/C *.

La formule donnant ce taux de soufre R_S après plusieurs essais est :

$$R_S = \frac{1}{4}\left(\frac{SCH^+}{C_3H_2^+} + \frac{SC_3H^+}{C_5H_2^+} + \frac{SC_5H^+}{C_7H_2^+} + \frac{SC_7H^+}{C_9H_2^+}\right)$$

ou SC_nH^+ (n = 1,3,5,7) et $C_{n'}H_2^+$ (n' = 3,5,7,9) représentent l'intensité des pics.

Les valeurs de R_S pour le charbon flambant de Provence sont : charbon décendré 0,60; exinite 0,48 ; vitrinite 0,49 ; inertinite : 0,94. Il semble donc que ce rapport R_S (représentatif du taux du soufre) soit supérieur dans le cas de l'inertinite. Le taux de soufre R_S (th) théorique de l'échantillon de départ (charbon décendré) peut être calculé à partir des pourcentages de chaque groupe de macéraux obtenus par l'analyse pétrographique. Nous aurons donc :

$$R_S\ (th) = \%\ E \times R_S\ (E) + \%\ V.R_S(V) + \%\ I.R_S(I)$$

avec E : exinite (12,3 %) ; V : vitrinite (61,6 %)

et I : inertinite (26,1 %).

Cette formule donne R_S (th) égal à 0,606, très proche de la valeur obtenue par le spectre du charbon décendré (fig. 30a) qui est R_S égal 0,60. Ces deux valeurs sont proches et montrent la possibilité de comparer le taux de soufre des groupes de macéraux d'un même charbon et ce à l'aide d'une formule empirique.

(*) A condition que le taux de soufre soit supérieur à 1 %.

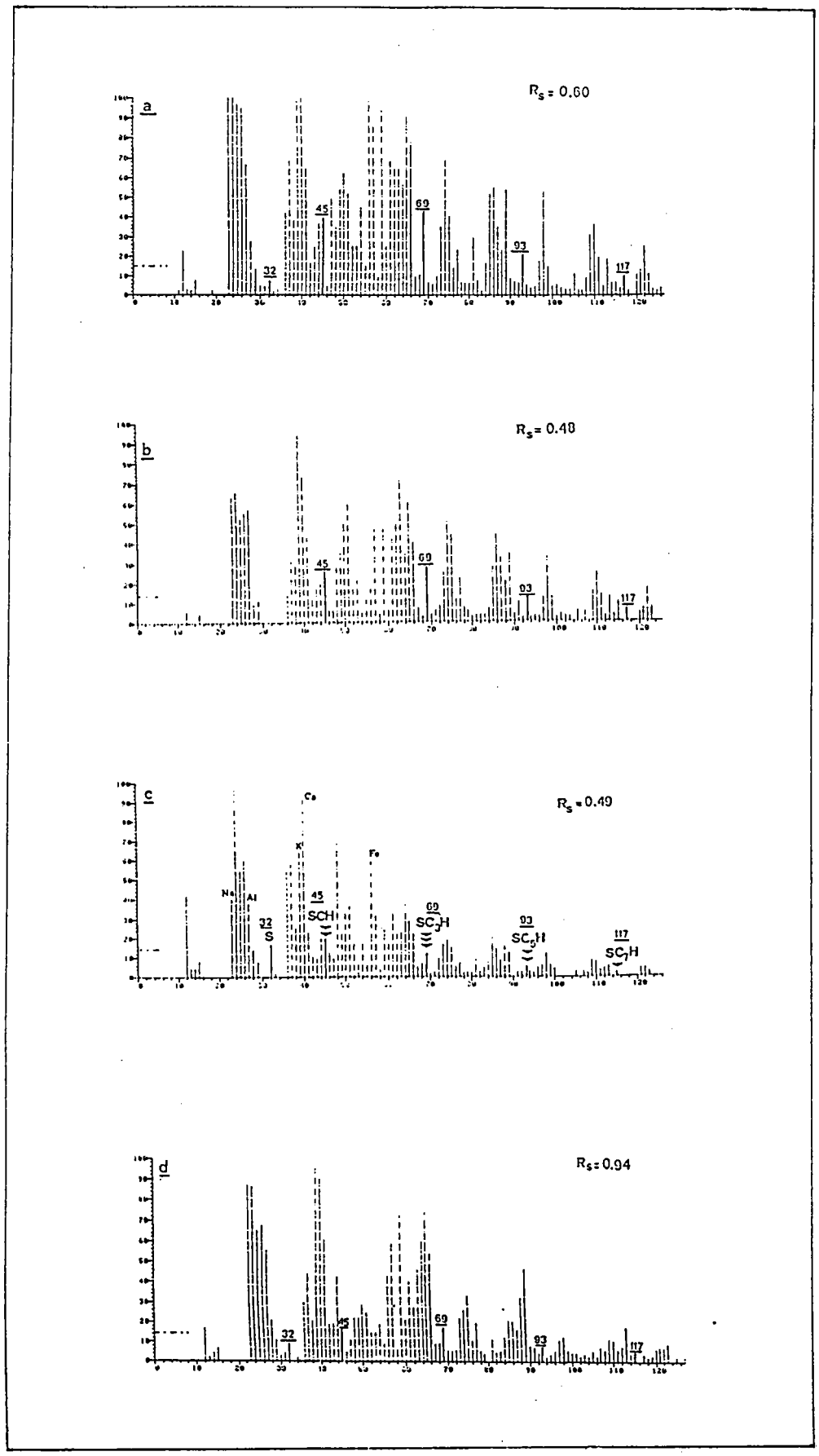


Figure 30 : Spectre moyen LAMMA (a) du charbon flambant de Provence, (b) de l'exinite, (c) de la vitrinite et (d) de l'inertinite.

3 - Conclusion

L'analyse élémentaire d'un charbon donne une information globale et nécessite une quantité non négligeable de matériau pour être précise. La microsonde LAMMA s'avère être un support intéressant au calcul de H/C sur des quantités infimes et donc directement sur un matériau hétérogène. La mise en place de ce protocole de détermination de H/C sur des groupes de macéraux séparés, permet d'envisager l'étude sur l'échantillon global de charbon ou autre dans la mesure d'une reconnaissance microscopique de ses constituants. Cette reconnaissance peut se faire dans la configuration normale de la microsonde par des différences de couleurs d'un échantillon (roches...) ou en fluorescence pour les charbons. Ainsi, allier la microscopie optique par fluorescence et la microsonde LAMMA permettrait de réaliser des impacts sélectifs sur un échantillon sans passer par une séparation.

En résumé, l'apport de la microsonde à impact laser LAMMA sur les charbons est de différents ordres :

- un contrôle de déminéralisation (comme nous le verrons par la suite) et des informations sur la matrice minérale de l'échantillon (telle que la présence de pyrite ou d'autres minéraux)
- la confirmation d'une reconcentration de minéraux (non éliminés par déminéralisation du charbon) et l'évaluation du taux de soufre des macéraux du même charbon
- l'estimation du rapport H/C sur un faible poids d'échantillon (quelques mg), ce rapport est une indication aussi précieuse que le facteur d'aromaticité fa en RMN ^{13}C.

De plus, cette étude ouvre la possibilité d'analyses futures in situ de constituants de composés hétérogènes (roches, charbons, kérogènes...) par une reconnaissance microscopique appropriée.

Mais, cette technique ne donne pas toutes les informations structurales nécessaires à la caractérisation des macéraux et doit être secondée par d'autres types d'analyses en phase solide.

III - ANALYSES EN INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IR-TF)

1 - Introduction

L'Infra Rouge à transformée de FOURIER connaît un essor considérable, résultant en partie du développement de l'informatique. L'IR-TF permet d'obtenir une meilleure résolution spectrale que l'IR classique, grâce à l'utilisation d'un interféromètre de MICHELSON (28) à la place d'un réseau ou d'un prisme (monochromateurs classiques). La transformée de FOURIER de l'interferogramme obtenu, permet l'observation continue de toutes les fréquences. Le rapport signal sur bruit est diminué par rapport à un spectromètre IR classique. La sensibilité est améliorée et la définition de bande est très bonne, ce qui est important lors de soustractions ou de comparaisons de spectres.

L'IR-TF est une technique très intéressante pour l'étude des structures chimiques rencontrées dans les charbons, et ce malgré les problèmes posés par la préparation de l'échantillon, l'attribution des bandes et la correction de la ligne de base.

Déjà en 1955, BROWN (29) a étudié des vitrains par infra-rouge. Il trouve une relation exponentielle entre le rapport des intensités d'absorption des modes de vibrations de valence CH aromatiques/CH aliphatiques et le pourcentage de carbone.

Dans l'étude de différentes alginites (groupe de l'exinite), MILLAIS et COLL. (30) remarquent la forte aliphaticité de ces sub-macéraux. MURCHISON et coll. (31) arrivent à des conclusions similaires pour un macéral du même groupe : la résinite.

L'analyse IR-TF sert dans beaucoup de travaux à l'identification de groupements ou de structures chimiques bien précises dans les charbons, comme les hydroxyles (32,34), les acides (36), les liaisons C-H aromatiques et aliphatiques (35,38).

B.U. METZ

TOOKE et coll. (34) suivent la houillification (à travers des charbons de rang différent) et l'oxydation. D'après ces auteurs, la houillification s'accompagne d'une perte d'oxygène et l'oxydation (< 125°C) se traduit par une perte de groupements aliphatiques CH. Dans une étude exposée par la suite, nous arrivons à la même conclusion à partir d'un charbon suivi par R.M.N. ^{13}C.

KUEHN et coll. (37,41) caractérisent des vitrinites, et, par la mesure du coefficient d'extinction moléculaire de chaque bande, calculent les rapports CH aromatiques/CH aliphatiques. Ils relient l'aire du pic à 1770 cm^{-1} (OH phénolique acétylé) au pouvoir réflecteur des vitrinites acétylées.

SENFTLE et coll. (39) établissent une relation entre le pourcentage de conversion à la liquéfaction de vitrinites et l'intensité des bandes aliphatiques et hydroxyles.

Une étude comparative des groupes de macéraux séparés par C.G.D., réalisée par DYRKACZ et coll. (12), montre que la forme générale des spectres est à priori identique. Les différences principales entre ces groupes de macéraux se trouvent dans les régions d'absorption des hydrogènes hydroaromatiques ou aliphatiques (2930 - 2850 cm^{-1}). L'intensité de cette bande décroît dans le sens exinite, vitrinite, inertinite. Ces auteurs attribuent la bande à 1600 cm^{-1}, à des groupements carbonyles hautement conjugués et liés par liaisons hydrogènes. L'interprétation est différente pour PAINTER et coll. (33) qui l'attribuent à une vibration de valence de cycles aromatiques ce qui, à notre avis est plus vraisemblable. Ces deux attributions ne sont pas incompatibles. A part cette légère controverse, la plupart des auteurs sont d'accord quant à l'attribution des bandes d'un spectre de charbon.

2 - Analyses des charbons et macéraux par IR-TF

2,1 - Aspect qualitatif

Les analyses que nous présentons dans ce paragraphe ont été effectuées par Mrs M. GUILIANO et J. KISTER * du Centre Scientifique de Saint-Jérôme à MARSEILLE (42,43,44,46). La méthodologie employée le découpage et l'attribution des bandes du sepctre d'un charbon, sont exposés en partie expérimentale (§ 10).

Les résultats d'intégration des aires sont regroupés en Annexe 1 (tableaux 23 à 28). L'étude porte sur 6 charbons et les groupes de macéraux correspondants. Les figures 31 et 33 donnent des exemples de spectres de charbons bruts et décendrés, les figures 32 à 34 les spectres des macéraux correspondants.

Ces spectres (fig. 32-34) montrent la décroissance de l'intensité d'absorption des hydrogènes aliphatiques (2991 - 2759 cm^{-1}) de l'exinite à l'inertinite.

La teneur en hydrogènes aromatiques varie dans les charbons étudiés de la manière suivante :

Escarpelle $\geqslant$ Mericout > Freyming = Vouters = Sainte-Fontaine > flambant de Provence. Pour le même charbon cette proportion d'hydrogènes aromatiques varie dans le sens : vitrinite > exinite > inertinite. Alors que la teneur en hydrogènes aliphatiques décroît dans le sens : exinite, vitrinite, inertinite, ce qui paraît plus logique, compte tenu des valeurs du facteur d'aromaticité Fa mesurée par R.M.N. ^{13}C. La teneur en fonctions oxygénées (alcool, ether) croît dans le sens exinite, vitrinite, inertinite (aire H/J, tab. 23 à 28, annexe I).

(*) KISTER J., GUILIANO M., REYMOND H., MILLE G., DOU H., J. ENVIRON. ANAL. CHIM. 1986 (sous presse).

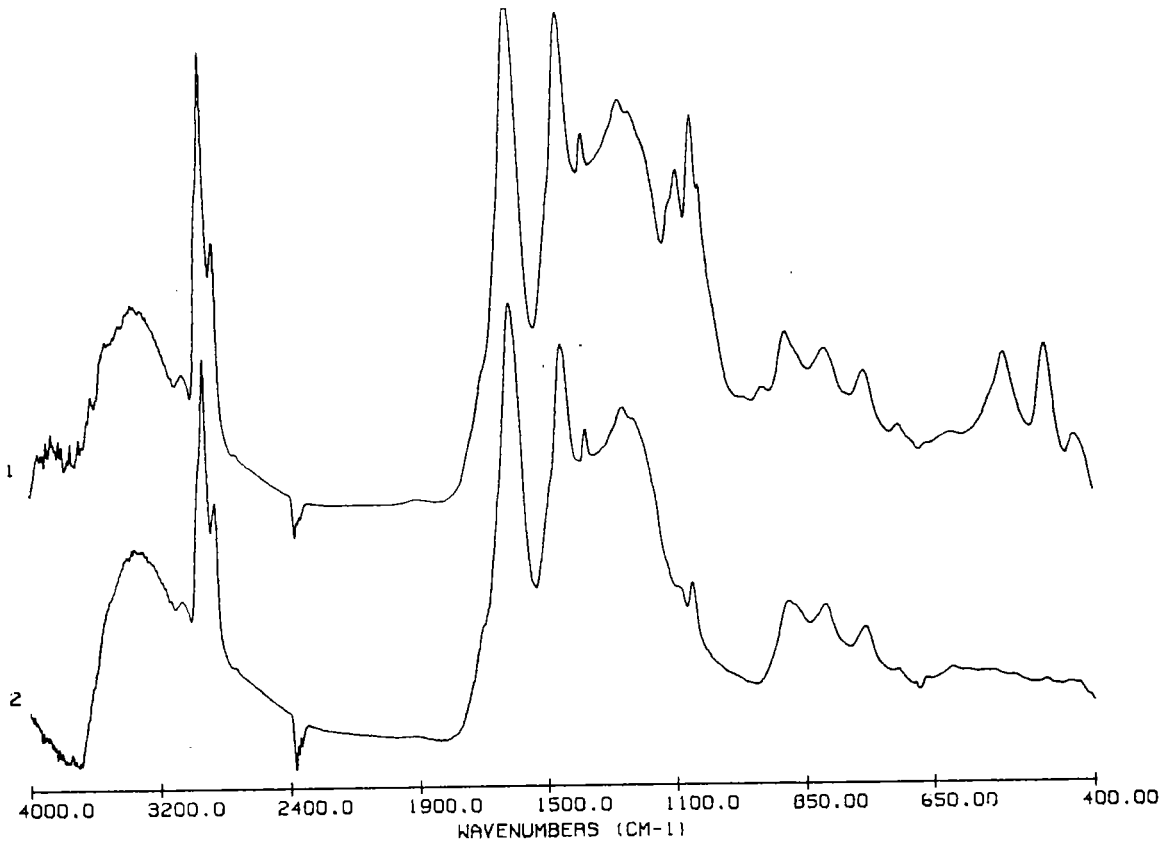


Figure 31 : Charbon Sainte-Fontaine (IR-TF)
(1) brut (2) décendré

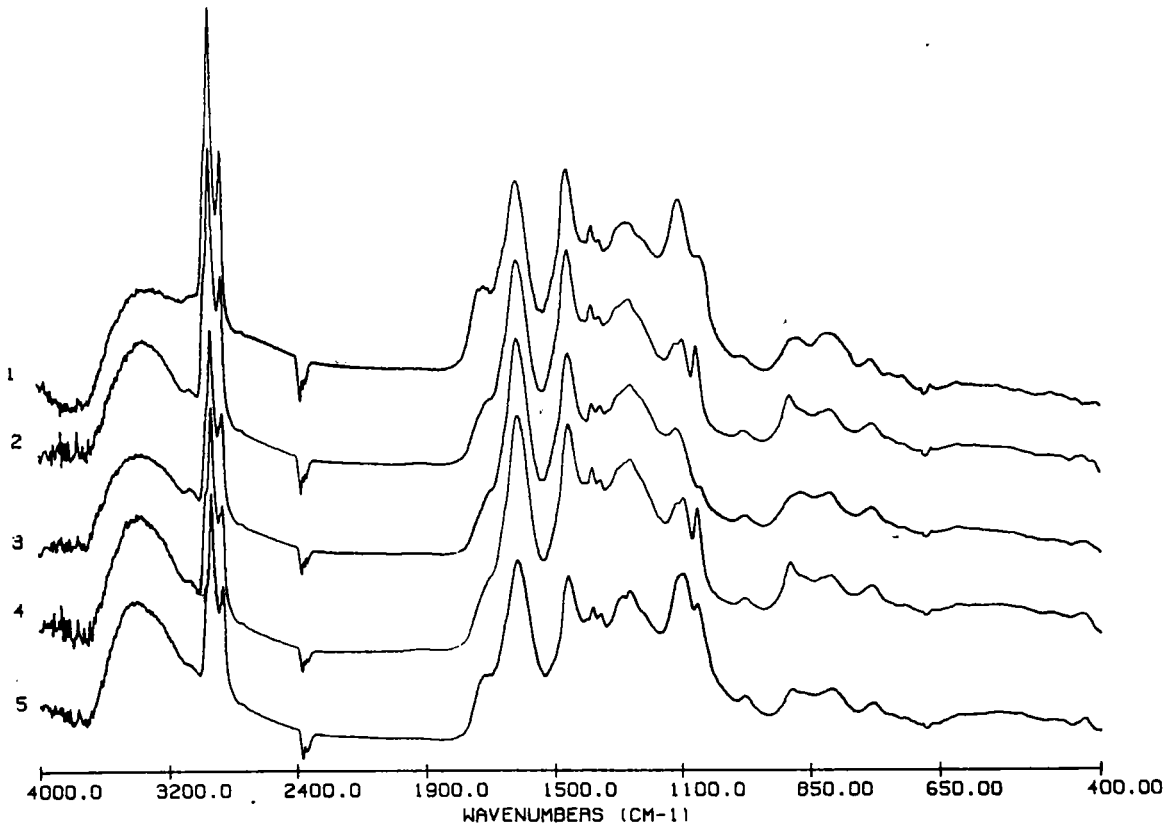


Figure 32 : Macéraux charbon Sainte-Fontaine (IR-TF)
(1) Exinite (2) E + V (3) Vitrinite
(4) V + I (5) Inertinite.

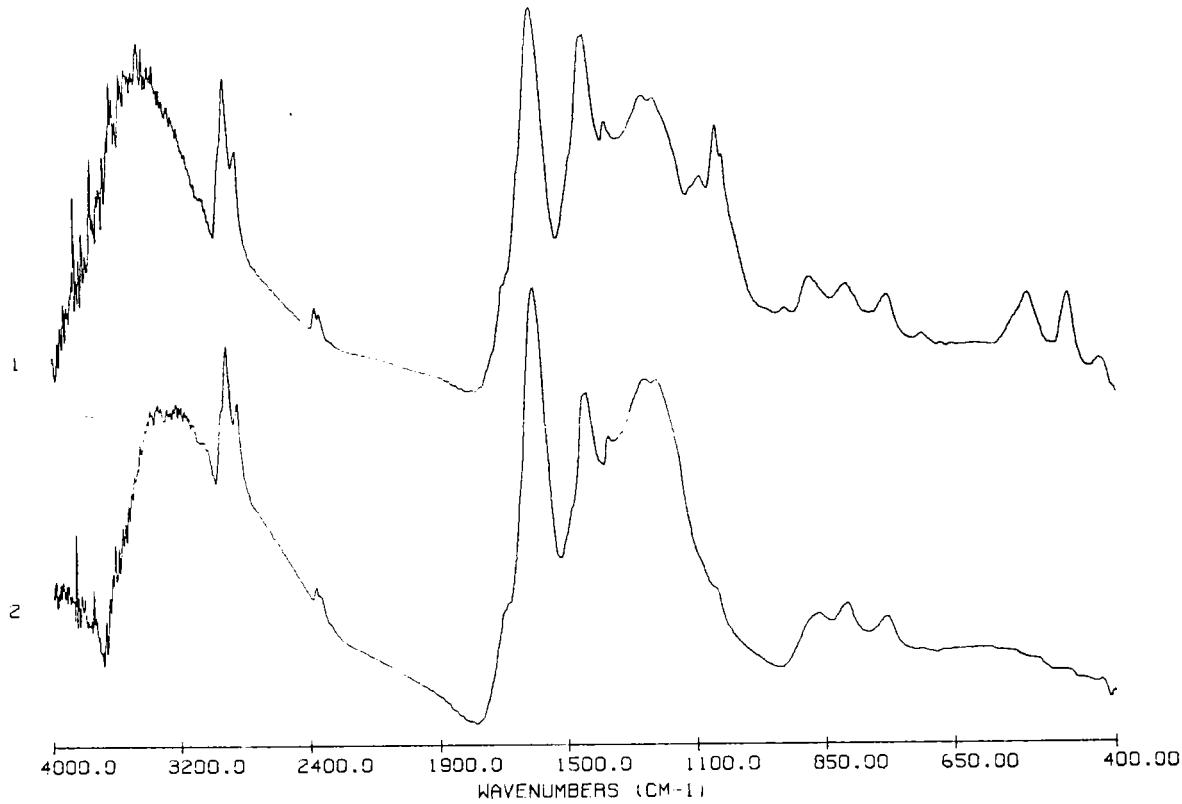


Figure 33 : Charbon Freyming (**IR-TF**)
(1) brut (2) décendré.

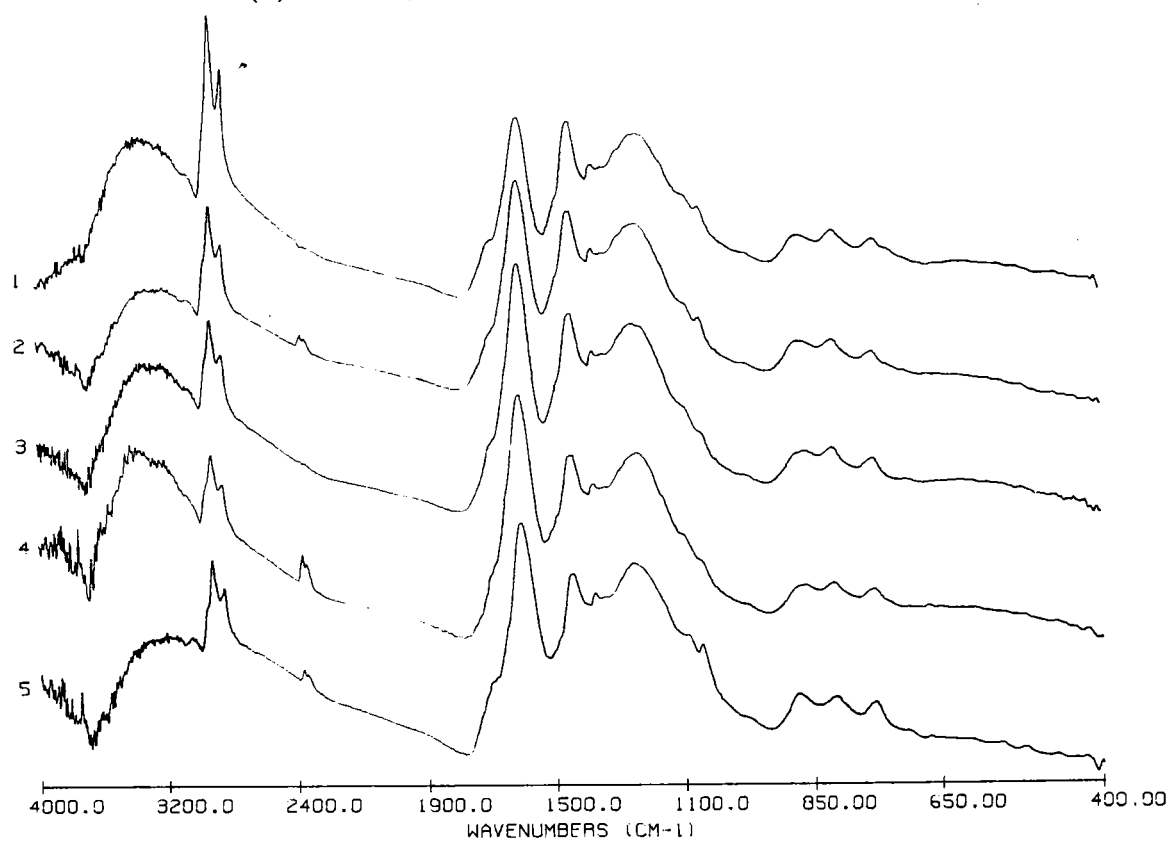


Figure 34 : Macéraux charbon Freyming (**IR-TF**)
(1) Exinite (2) E + V (3) Vitrinite
(4) V + I (5) Inertinite.

Dans le cas des charbons Méricourt et Escarpelle, nous avions préparé des fractions de vitrinites notées 1 et 2. Il semble qu'au vu des résultats d'intégration, cette dénomination se justifie plus pour le charbon Méricourt que pour le charbon Escarpelle. En effet, la différence d'aires attribuées aux hydrogènes aromatiques et aliphatiques est plus sensible dans le cas du charbon Méricourt.

2,2 - Aspect quantitatif

Le rapport d'aire des hydrogènes aromatiques (3090 - 2991 cm^{-1}, vibration de valence νCH et 919-712 cm^{-1}, vibration de déformation hors du plan γCH) et des hydrogènes aliphatiques (2991 - 2759 cm^{-1}, vibration de valence et 1523-1338 cm^{-1} vibration de déformation) pour les charbons et les macéraux est relié au pourcentage en carbone par la courbe présentée en figure 35. La plupart des courbes proposées dans ce paragraphe servent de support visuel à la discussion et expriment une tendance. La variation de Har/Hal avec le taux en carbone semble atteindre une valeur infinie pour des composés hautement aromatiques, ayant donc un pourcentage en carbone proche de 100 (graphite) BROWN (29), sur une étude mentionnée dans l'introduction de ce chapitre, trouve la même tendance sur plusieurs vitrains.

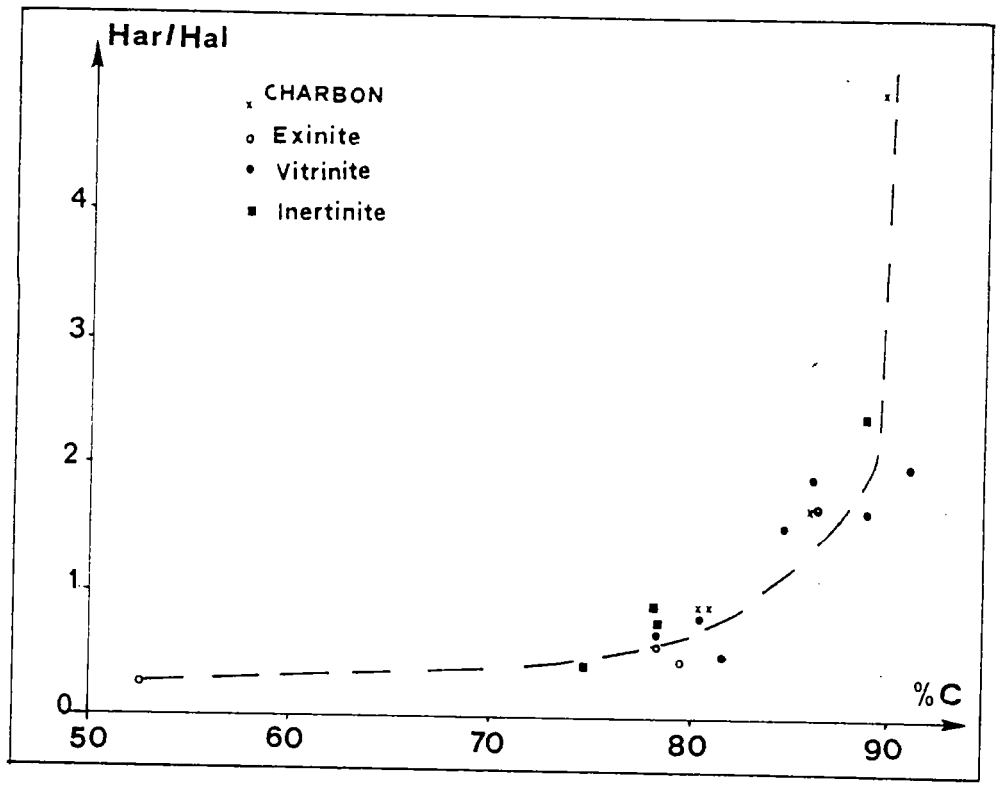


Figure 35 : Variation de Har/Hal en fonction du % C, pour des charbons et les macéraux correspondants.

Les valeurs d'aires attribuées aux hydrogènes aliphatiques semblent décroître avec la densité (fig. 36). La bande centrée à 1600 cm^{-1}, dont l'attribution est controversée (vibration de valence de cycles aromatiques ou/et groupements carbonyles hautement conjugés et liés par des liaisons hydrogènes), est notée E/J. Les valeurs de E/J semblent croître avec la densité (fig. 37), sans que ceci soit vraiment net. En général, un composé aliphatique a une densité inférieure à un composé fortement aromatique, celle-ci augmentant avec le nombre relatif de cycles aromatiques. De même, une structure aliphatique oxydée voit croître sa densité.

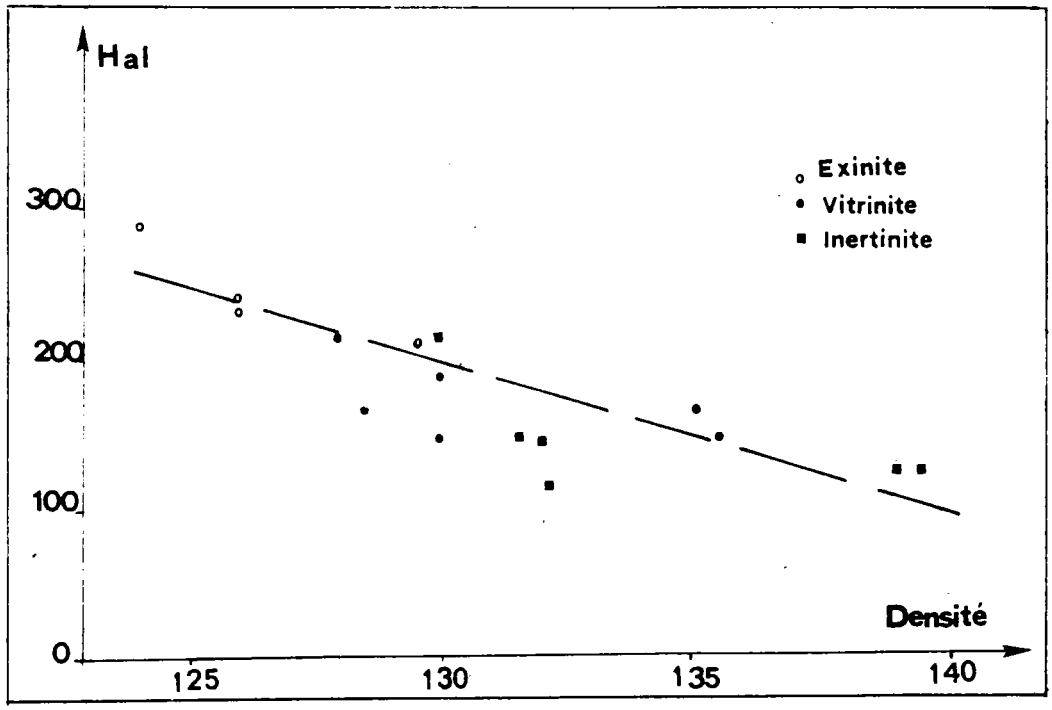


Figure 36 : Variation de Hal (2991 - 2759 cm^{-1} et 1523 - 1338 cm^{-1}) en fonction de la densité.

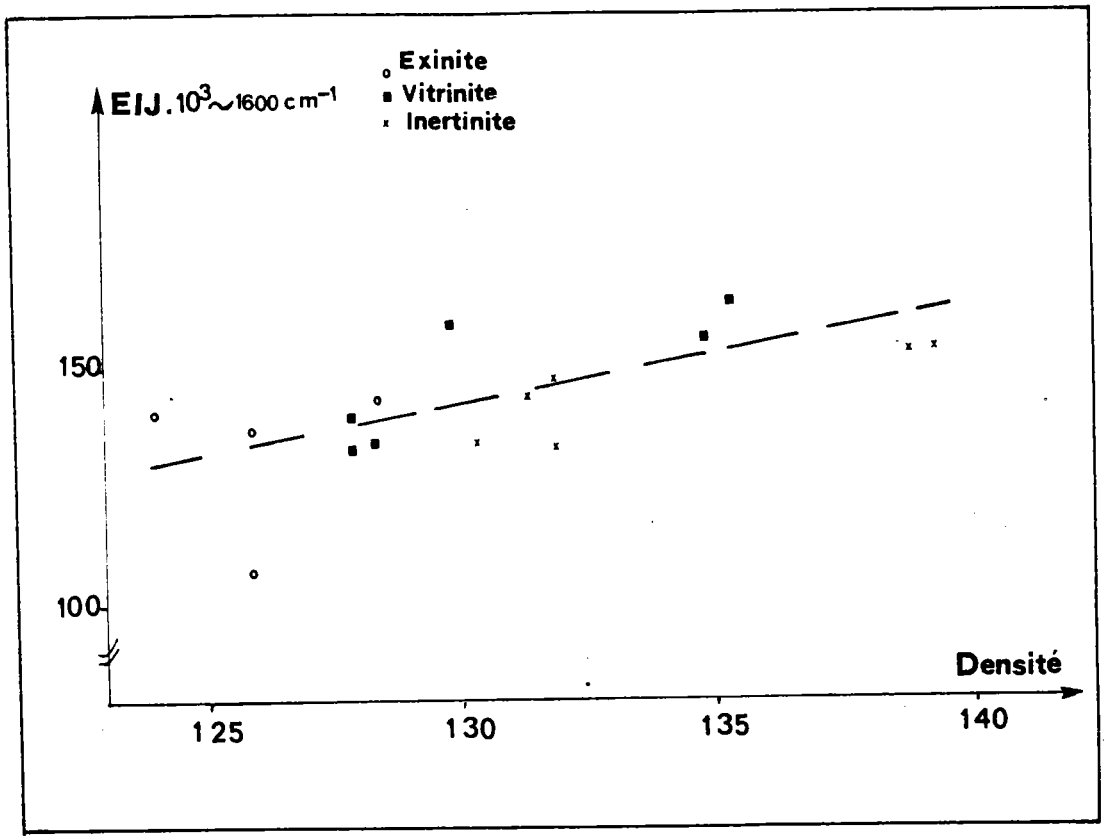


Figure 37 : Variation de E/J (centré à 1600 cm^{-1}) avec la densité.

Les principales aires ou rapports d'aire définis en partie expérimentale (§ 10), peuvent être reliés à certaines propriétés des charbons (tab. 29, annexe I). Ainsi le rapport d'aire B/J rendant compte des vibrations de valence des groupements alkylés décroît effectivement avec le pouvoir calorifique sur pur des charbons (fig. 38).

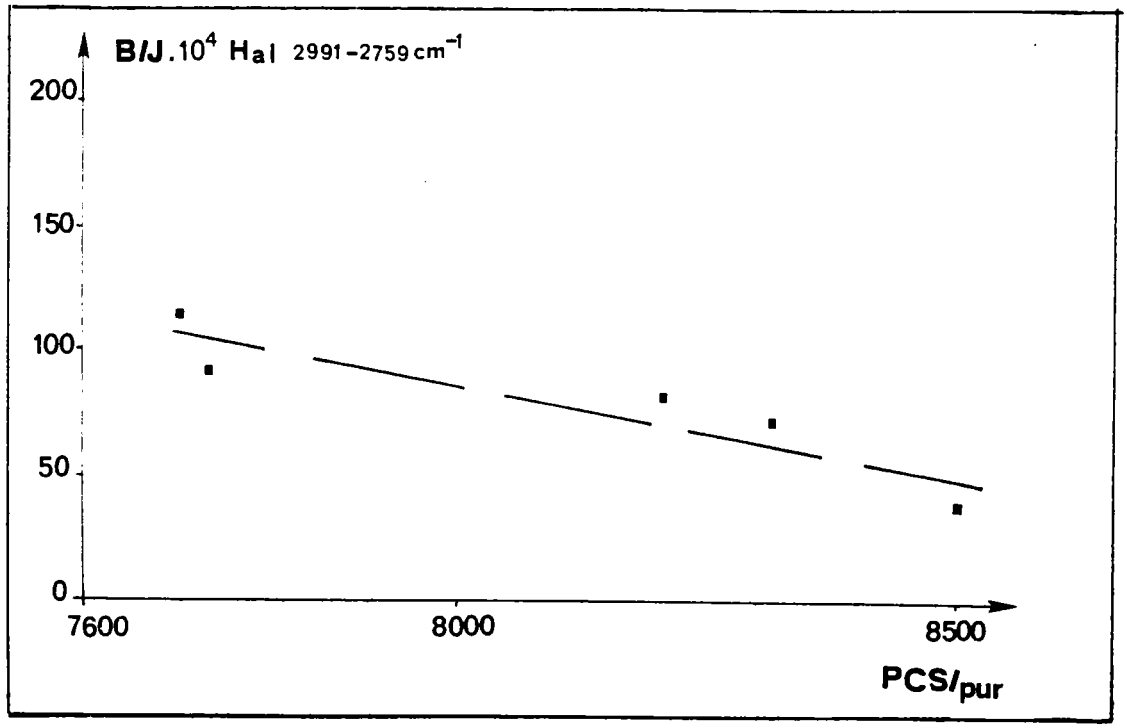


Figure 38 : Variation de l'aire B/J avec le PCS/pur des charbons.

Les aires A et I attribuées aux hydrogènes aromatiques diminuent avec le taux matières volatiles (fig. 39). Ce qui est logique, car les charbons les plus volatiles contiennent moins d'hydrogènes aromatiques.

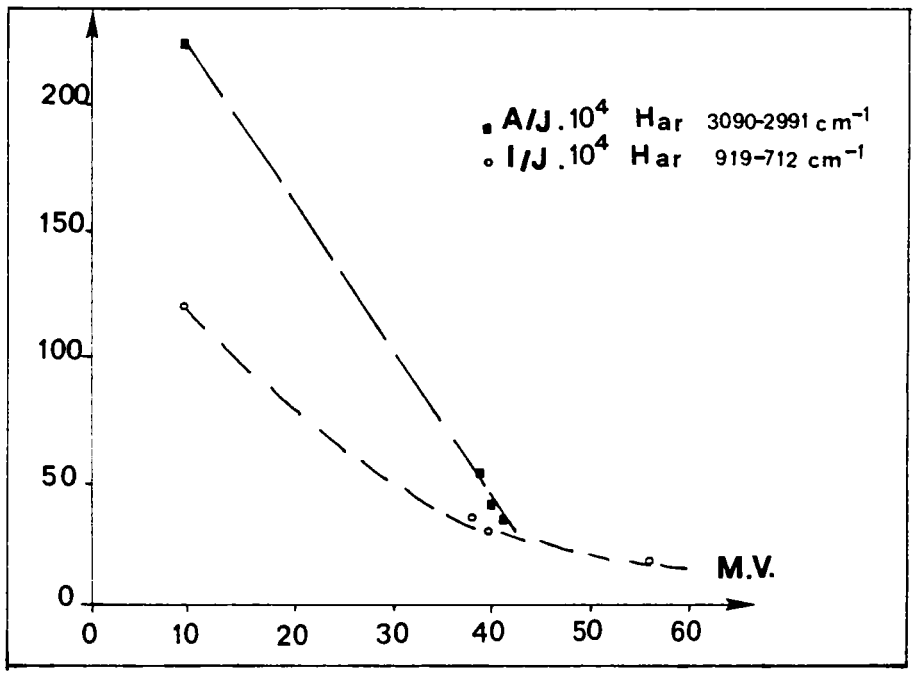


Figure 39 : Variation des hydrogènes aromatiques avec le taux de matières volatiles des charbons.

De même, le pouvoir réflecteur de la vitrinite est relié à l'aire I (vibration de déformation hors de plan des hydrogènes aromatiques) comme le montre la figure 40.

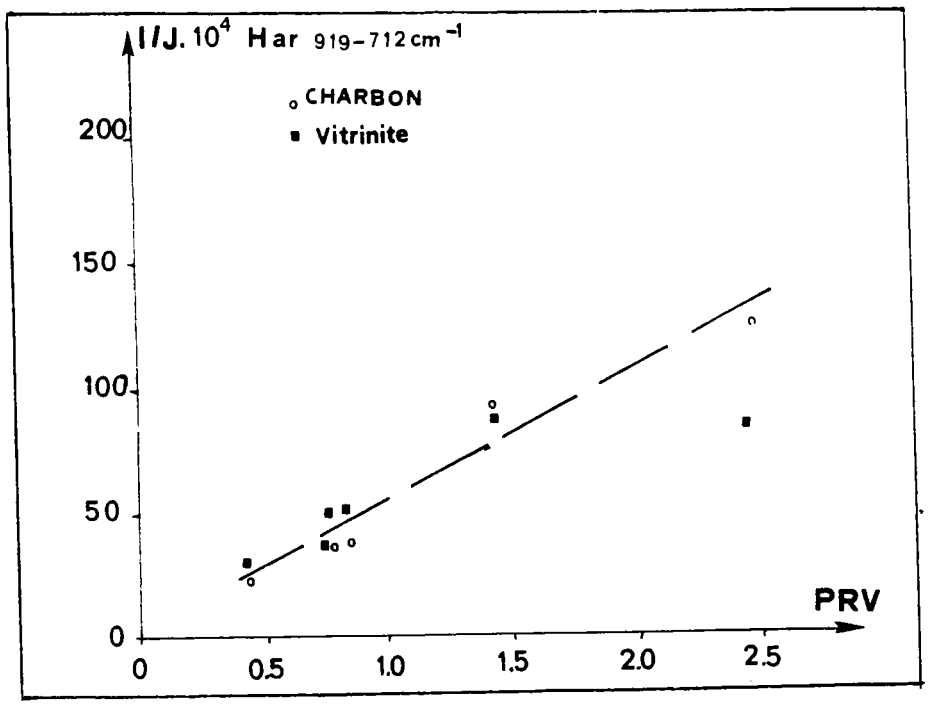
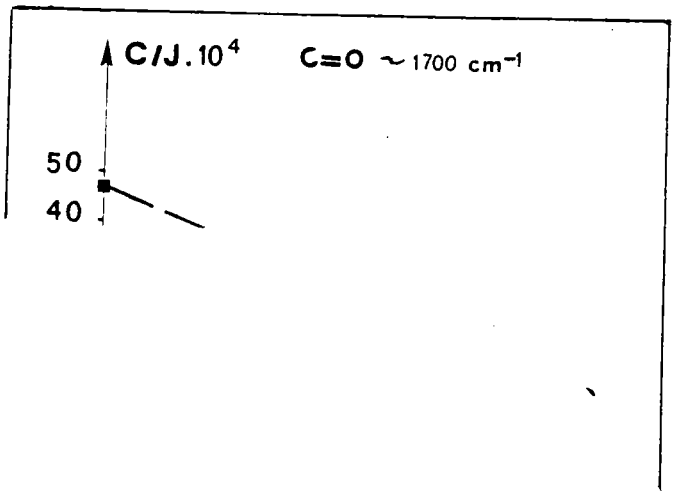


Figure 40 : Variation du PRV avec l'aire I des charbons et vitrinites correspondantes.

La teneur en composés carbonylés (aire C, centrée à 1700 cm^{-1}) est liée linéairement à l'indice de gonflement (fig. 41). De plus, les valeurs de l'aire G (vibration de déformation des groupements alkylés) croissent avec l'indice de gonflement (fig. 42).

Mais,cette relation montre qu'il est possible de suivre le taux de groupements carbonylés. Cela est très important pour les réactions d'oxydation qui provoquent une augmentation de ce taux et une baisse de l'indice de gonflement.



't carbonylés)*.

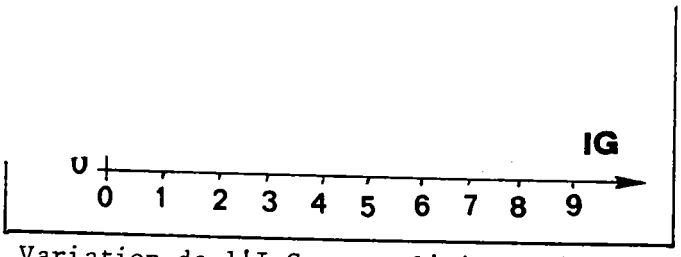


Figure 42 : Variation de l'I.G. avec l'aire G (Hal).

(*) Pour la corrélation (fig. 41), nous avons exclu le charbon flambant de Provence dont la valeur C/J semble aberrante.

3 - Conclusion

L'IR-TF est une bonne méthode pour évaluer certaines propriétés physico-chimiques des charbons (P.C.S., I.G., P.R.V.). Mais les tendances exprimées à travers les courbes présentées dans ce paragraphe demandent confirmation par l'adjonction d'un plus grand nombre d'échantillons.

Les résultats de ce chapitre montrent que l'exinite a le taux d'hydrogènes aliphatiques le plus élevé et l'inertinite la moins grande proportion. Cette tendance est inversée en ce qui concerne la teneur en fonctions oxygénées. La proportion d'hydrogènes aromatiques croît nettement avec le rang du charbon.

IV - ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^{13}C ETAT SOLIDE(RMN ^{13}C)

1 - Introduction

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) a largement été utilisée comme technique(47,48)non destructive pour la caractérisation physico-chimique des charbons. Dans les études par RMN haute résolution état solide, le carbone 13 est le noyau le plus souvent étudié (58 à 85), car il est aisé de découpler simultanément les protons. Par contre, il n'en est pas de même pour le proton, les spectres correspondants sont plus difficiles à interpréter (53 à 57).

La R.M.N. ^{13}C état solide s'est développée, ces dernières années, pour résoudre les problèmes,d'une part d'élargissement de bandes spectrales dus aux fortes interactions dipolaires ^{13}C - ^{1}H et à l'anisotrapie du déplacement chimique,et d'autre part de sensibilité.

Les effets des couplages dipolaires hétéronucléaires sont éliminés par un découplage de haute puissance des protons (49). On irradie l'échantillon à la fréquence de résonance R.M.N. des protons : le mouvement des spins des protons devient plus rapide que le couplage dipolaire, et celui-ci disparaît. Les puissances d'irradiations mises en jeu sont très supérieures à celles utilisées pour les liquides.

Malgré ce découplage, le spectre est encore mal résolu. L'élargissement restant est causé par l'anisotropie de déplacements chimiques. Cet effet est éliminé par rotation très rapide de l'échantillon à un angle de 54,44° ("angle magique"). (50,51) par rapport à l'axe du champ magnetique Bo.

Il reste le problème de sensibilité, car les noyaux ^{13}C étudiés sont en faible proportion (1,1 %) et possèdent un temps de relaxation spin-réseau beaucoup plus long par rapport à celui correspondant, lorsque les composés sont en solution. Ceci conduit à des temps d'enregistrement très longs. Cet écueil peut être supprimé par l'utilisation de la technique de polarisation croisée (52), qui permet de polariser fortement et rapidement les carbones ^{13}C, au contact du réservoir de polarisation des protons ^{1}H bien plus abondants.

Ainsi, en observant des spins dilués ^{13}C avec : découplage à forte puissance des protons, rotation à l'angle magique et polarisation croisée, on obtient des spectres R.M.N. haute résolution d'échantillons solides en poudre que l'on notera : RMN DPC- RAM (R.M.N. avec Découplage, Polarisation Croisée et Rotation à l'Angle Magique).

La RMN DPC-RAM est en évolution constante et des études sont menées pour augmenter la résolution spectrale, donc les informations structurales.

DIXON (79,80) propose une technique d'élimination des bandes de rotation. On applique au noyau ^{13}C une série d'impulsions de 180° d'une façon synchronisée avec la rotation de l'échantillon, afin :

- de modifier la phase des bandes de rotation (séquence Phase-Altered Spinning Sidebands ou PASS)

- ou de les supprimer totalement (séquence Total Suppression of Sidebands ou TOSS).

D'autres approches sont basées sur l'existence de temps de relaxation (82) ou de polarisation (83) différents pour les divers types de carbone du charbon. Il existe encore d'autres techniques de traitement numérique du signal de précession libre (84), pour permettre la baisse de contribution des composantes à décroissance rapide au profit des composantes à décroissance lente.

Toutes ces techniques ont fait l'objet d'études sur les charbons et les macéraux, nous allons faire un bref descriptif des principaux résultats.

Les spectes RMN DPC-RAM du ^{13}C des charbons présentent deux massifs distincts : l'une entre 10 et 70 p.p.m. correspond aux carbones aliphatiques et l'autre entre 90 et 170 p.p.m. est représentatif des carbones aromatiques. La donnée principale de ces spectres est le facteur d'aromaticité, défini par le rapport de carbone aromatique sur le carbone total ($fa = \frac{Carom}{C}$).

RETCOFSKY et coll.(58,59) ont été les premiers à introduire ce facteur d'aromaticité par RMN ^{13}C et ont montré que la structure carbonée d'un charbon anthracite tend plus vers une structure type graphite que diamant. VANDERHART et coll . (60) amènent en plus la polarisation croisée au calcul du facteur d'aromaticité de divers charbons pour l'appliquer par la suite (70) à différents macéraux (fig. 43). Ils remarquent que fa décroît dans le sens fusinite, micrinite, vitrinite, exinite.

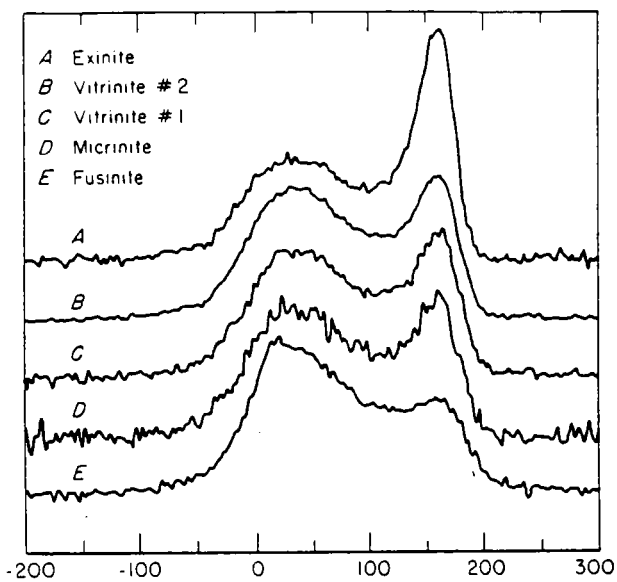


Figure 43 : Spectres RMN ^{13}C en polarisation croisés de macéraux (70).

BARTUSKA et coll. (61,62) calculent les facteurs d'aromaticité des charbons en utilisant la rotation à l'ange magique (RAM) et montrent l'intérêt de cette technique afin d'éliminer l'anisotropie du déplacement chimique (fig. 44).

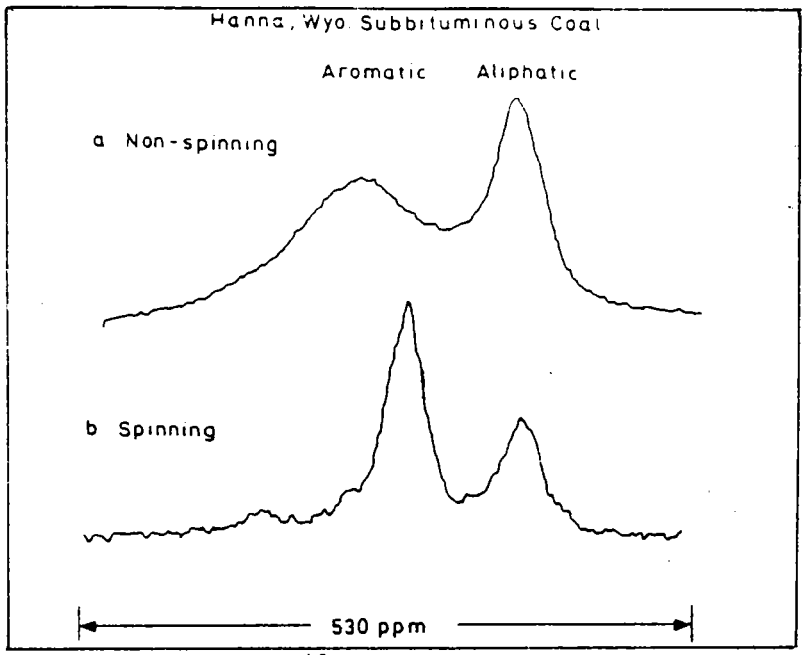


Figure 44 : Spectre RMN ^{13}C DPC d'un charbon (15)
(a) sans rotation à l'angle magique
(b) avec rotation à l'angle magique.

ZILM et coll. (75) trouvent les mêmes tendances pour une série de macéraux de charbons de rangs différents, c'est-à-dire une croissance de la fraction aromatique de l'exinite à l'inertinite en passant par la vitrinite.

D'autres auteurs (68,71,72) regroupent les résultats de R.M.N. DPC-RAM du ^{13}C sur des charbons et macéraux séparés par C.G.D. (fig. 45) et des essais avec déphasage dipolaire capable de différencier les carbones en fonction de leur temps de relaxation. L'irradiation est interrompue pendant 40 µs avant l'acquisition du spectre. L'utilisation de spectres en transformée de FOURIER à deux dimensions donne des informations spectrales à la fois sur les carbones protonés et non protonés par variation de temps de déphasage.

Ces études confirment les résultats précédents de ZILM et coll. (75) sur la variation du faction d'aromaticité des macéraux du charbon (fig. 45).

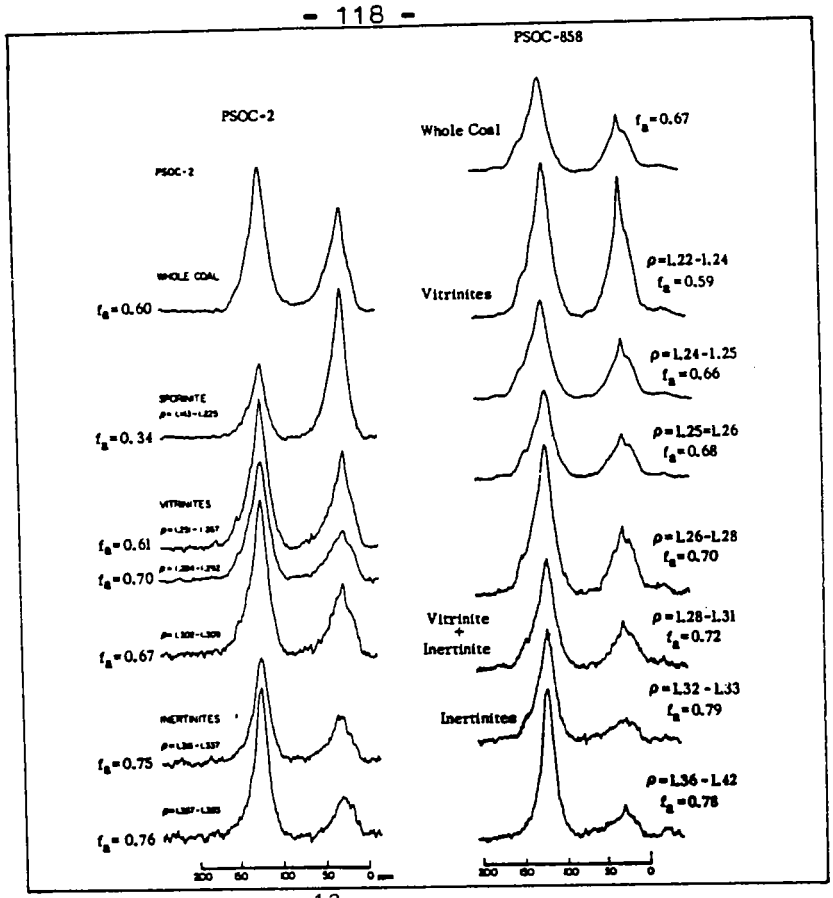


Figure 45 : Spectres RMN^{13}C/DPC-RAM de deux charbons et de leurs macéraux séparés par C.G.D. (72).

La RMN^{13} C à l'état solide est un outil d'analyse en progression constante et appliquée au charbon, donne des informations structurales de plus en plus précises. C'est la raison pour laquelle les macéraux et les charbons séparés par centrifugation en gradient de densité ont été analysés par cette technique, en liaison avec un laboratoire spécialisé.

2 - Analyse des charbons et macéraux

Les spectres R.M.N. du ^{13}C état solide présentés dans ce paragraphe sont enregistrés à 50,328 MHz en polarisation croisée, angle magique, découplage avec suppression des bandes de rotation par la méthode de DIXON (33) (séquence TOSS : Total Suppression of Sidebands) et une vitesse de rotation Vr : 2,5 kH_z. La mise au point de ces analyses a été réalisée par M. P. TEKELY * (85) du Laboratoire de Chimie Physique Organique de l'Université de NANCY I. L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre BRUCKER modifié à interface NICOLET 1180 avec un aimant OXFORD (4,7T).

(*) TEKELY P., DELUECH J.J.
Journal de Chimie Physique 1985, 7-8, 82.

2,1 - Charbon Freyming

La figure 46 présente les spectres RMN ^{13}C du charbon Freyming avant et après déminéralisation. Les spectres sont pratiquement identiques et montrent que pour les conditions de déminéralisation, précisées en partie expérimentale § 2, l'attaque acide (HF, HCl) ne modifie pas la structure organique du charbon. Ce charbon est caractérisé par une forte prédominance d'un massif entre 100 et 170 ppm attribué aux carbones aromatiques et un massif aliphatique minoritaire entre 10 et 70 ppm. Ce dernier est séparé en deux pics l'un à 20 ppm représentatifs des CH_3 terminaux dans les chaînes aliphatiques ou de CH_3 attachés à des éléments aromatiques; l'autre, autour de 30 ppm, attribué aux CH_2 de longues chaînes aliphatiques, aux CH_2 de chaînes latérales ou de cycloalcanes.

Les déplacements chimiques entre 50 et 100 ppm pourraient être attribués aux carbones porteurs d'un (ou deux) groupements attracteurs (par exemple : atome d'oxygène en α et fonctions carboxyliques). Les pics au-dessus de 170 ppm sont représentatifs de carbones carbonylés.

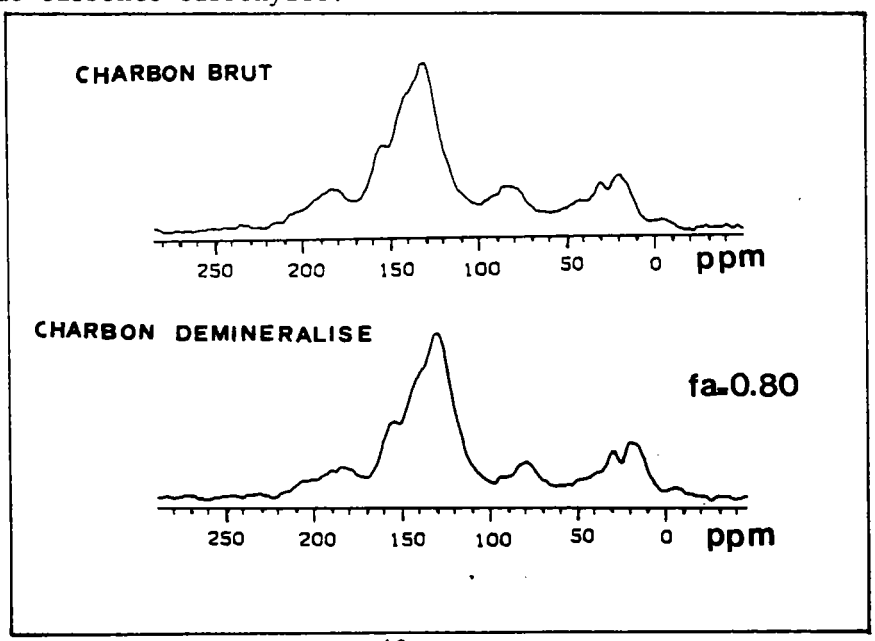


Figure 46 : Spectres RMN ^{13}C du charbon Freyming.

2,2 - Macéraux du charbon Freyming

Les spectres R.M.N. ^{13}C des macéraux du charbon Freyming, séparés par centrifugation en gradient de densité, sont présentés sur la figure 47.

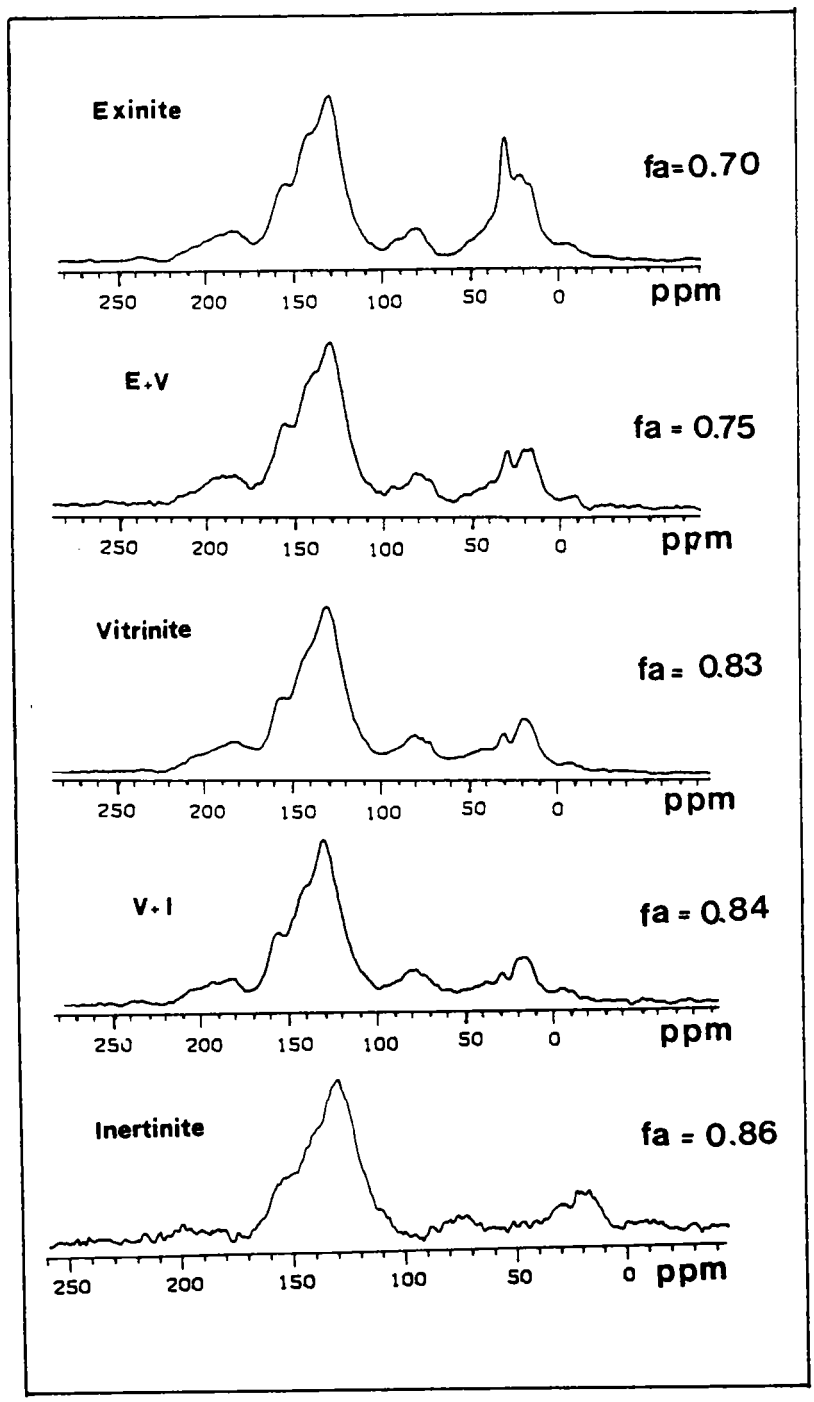


Figure 47 : Spectres R.M.N. ^{13}C des macéraux du charbon Freyming.

Le facteur d'aromaticité croît de l'exinite (fa = 0,70) à l'inertinite (fa = 0,86). L'intensité du pic autour de 30 ppm, représentatifs des carbones CH_2 à longues chaînes, diminue de façon continue de l'exinite à l'inertinite. Les massifs aromatiques sont caractérisés par 3 épaulements à 130, 140, 155, représentatifs respectivement de carbones aromatiques protonés, de carbones aromatiques alkylés ou voisin d'un hétéroatome et de carbones aromatiques porteurs d'un atome d'oxygène. Les pics centrés à 80 et 190 ppm résultent probablement d'une mauvaise élimination des bandes de rotation. Les spectres présentés sont enregistrés après un temps de polarisation de 1 ms. Il est possible de réaliser des spectres en polarisation partielle avec un temps de contact de 50 µs. Cette expérience basée sur l'existence de temps de polarisation ou de relaxation différents pour les divers types de carbone est analogue à celle du déphasage dipolaire. Elle permet de favoriser la détection des carbones aliphatiques et aromatiques protonés, car ils se polarisent rapidement. C'est ce que nous faisons pour l'exinite et la vitrinite du charbon Freyming (fig. 48). Les carbones aromatiques au-dessous de 130 ppm et les carbones aliphatiques entre 15 et 40 ppm (CH et CH_2) apparaissent plus visiblement dans le spectre. Alors que l'intensité des pics au-dessus de 130 ppm (carbones aromatiques quaternaires et substitués) diminue. On note la même baisse d'intensité au-dessus de 170 ppm pour les carbones non protonés (acides, cétones, carbonates...).

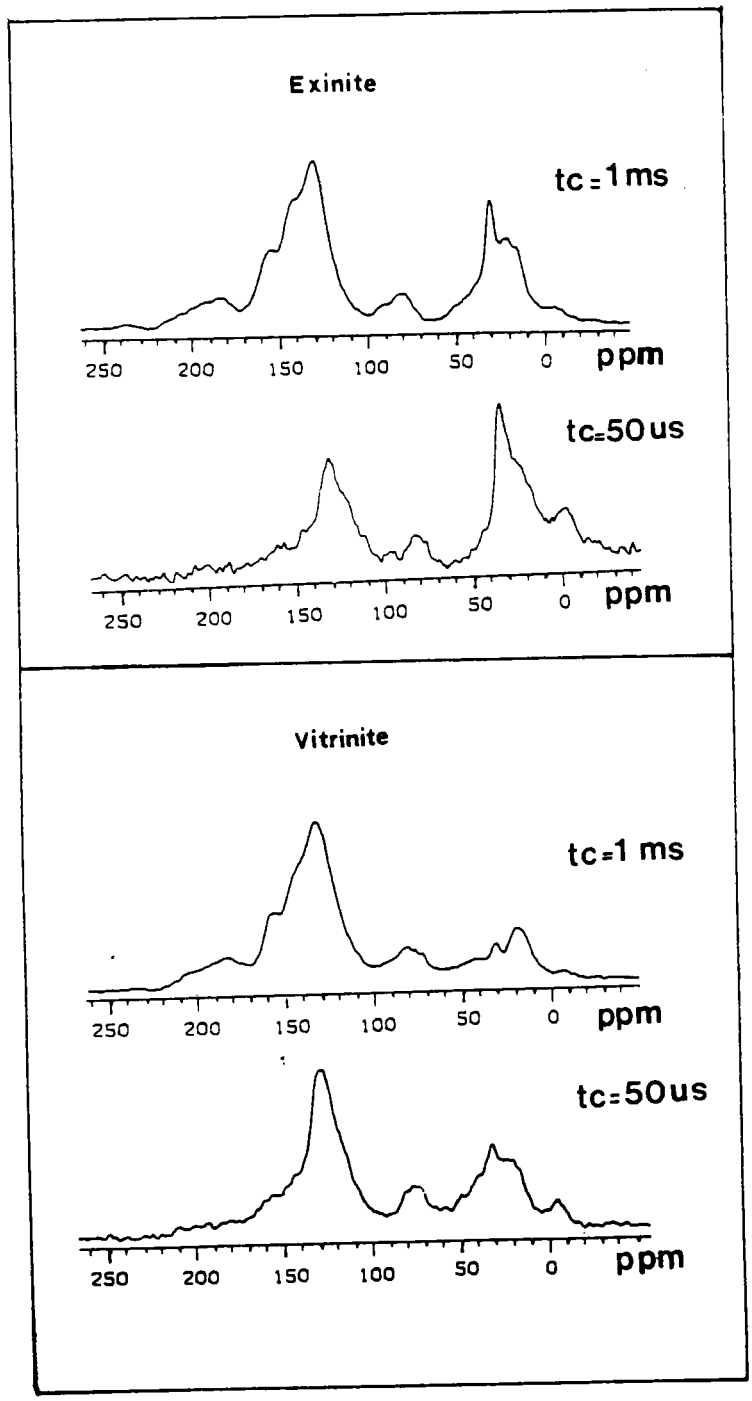


Figure 48 : Spectres RMN ^{13}C de macéraux du charbon Freyming en polarisation partielle.

2,3 - Charbon et macéraux Vouters

Le facteur d'aromaticité croît de l'exinite à l'inertinite et l'intensité du pic autour de 30 ppm (CH_2 longues chaînes) baisse de façon notable de l'exinite à la vitrinite (fig. 49). Le pic à 55 ppm (CH_2 - O), dans le spectre de la vitrinite, est attribué à un peu de surfactant résiduel utilisé pour la séparation par C.G.D. ($C_{12}H_{25}$ $(OCH_2CH_2)_{23}OH$).

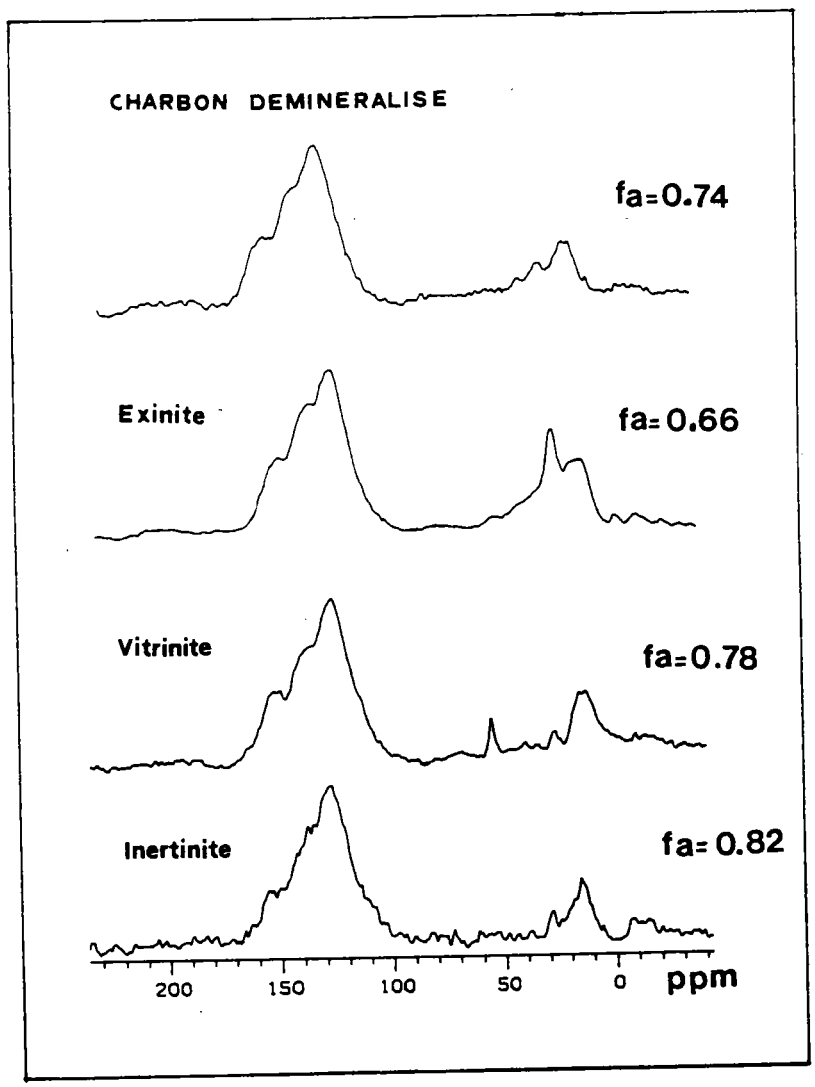


Figure 49 : Spectres RMN ^{13}C des macéraux et du charbon Vouters.

2,4 - Charbon et macéraux flambant de Provence

Le spectre du charbon flambant de Provence (fig. 50) présente un pic intense autour de 30 ppm qui se retrouve dans les macéraux de façon plus marquée que pour les deux charbons précédents, dans lesquels le pic s'atténue fortement en passant de l'exinite à l'inertinite. L'analyse élémentaire de ce charbon fait apparaître un taux de soufre non négligeable (7,58 %). Ce dernier croît de l'exinite à l'inertinite au vu des spectres LAMMA (II - 2 § 2,3). Ceci peut expliquer les petits pics autour de 70 ppm dans ce charbon et dans l'inertinite que l'on peut attribuer à des carbones du type R'-CH_2-S- et $\rightarrow$ C-S-R' (avec R' très fortement électroattracteur) Le pic autour de 60 ppm est comme auparavant du type R'-CH_2-O-. Il pourrait provenir du surfactant résiduel dans l'inertinite. Le pic à 155 ppm, dans le massif aromatique de l'inertinite, est attribuable à des carbones sp_2 liés à un hétéroatome, comme le soufre ou l'oxygène.

Ce charbon de bas rang est plus aliphatique que les précédents (fa = 0,59) et présente un pic important autour de 20 ppm dans l'inertinite (CH_3 terminaux dans les chaînes aliphatiques, CH_3 attachés aux éléments aromatiques).

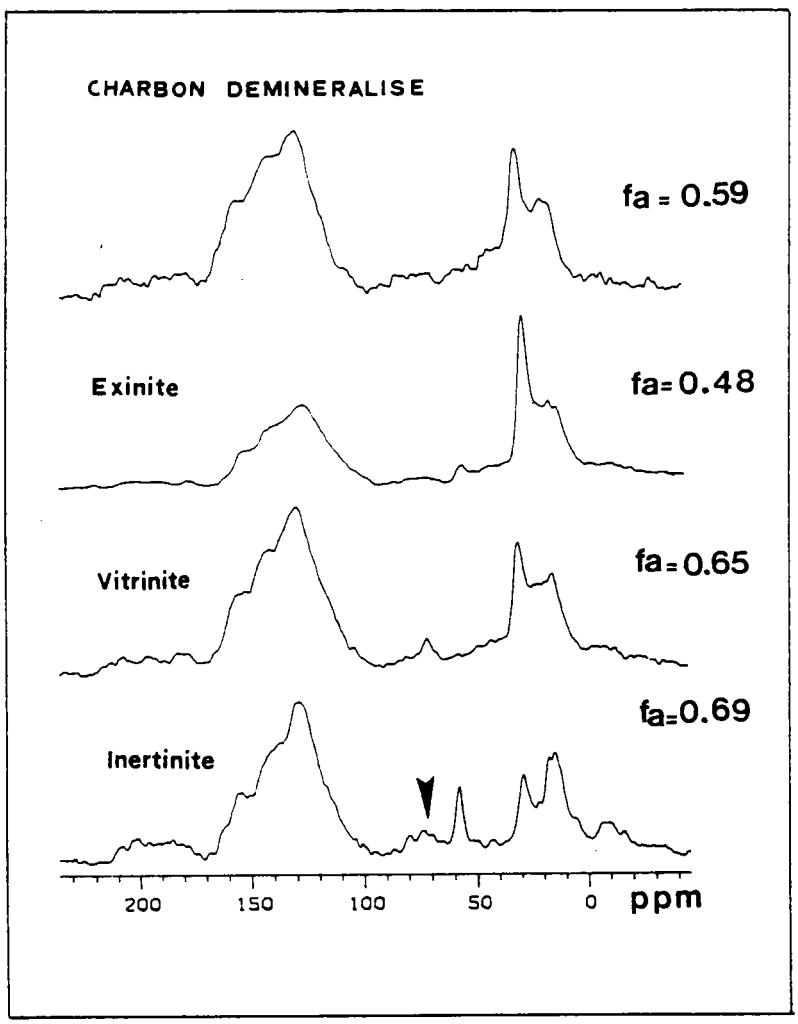


Figure 50 : Spectres RMN ^{13}C des macéraux et du charbon flambant de Provence

3 - Variation du facteur d'aromaticité

Le facteur d'aromaticité est la valeur la plus courante obtenue par R.M.N. ^{13}C DPC-RAM. Elle s'obtient par le rapport de l'aire des carbones aromatiques (100 - 170 ppm) et de l'aire totale (carbones aromatiques, carbones aliphatiques entre 0 et 70 ppm).

VAN KREVELEN (86) donne une formule empirique du facteur d'aromaticité.

Pour un hydrocarbure saturé

$$H' = 2C' + 2$$

où H' est est le nombre d'atomes d'hydrogène par unité structurale et C' le nombre de carbones.

Chaque fois qu'un cycle est fermé, le nombre d'atomes d'hydrogène diminue de deux et la substitution d'un carbone saturé par un carbone aromatique entraîne l'élimination d'un atome d'hydrogène.

Donc

$$H' = 2C' + 2 - 2R - C'a$$

avec R le nombre de cycles par unité structurale et C'a le nombre de carbones aromatiques par unité structurale

alors

$$2\,\frac{R-1}{C'} = 2-f'a - \frac{H'}{C'}$$

avec $fa' = \frac{C'a}{C'}$; facteur d'aromaticité

ou $f'a = 2 - \frac{H'}{C'} - 2\,\frac{R-1}{C'}$

Le terme $2\,\frac{R-1}{C'}$ est, selon VAN KREVELEN, "l'indice de condensation de cycle".

De plus, le poids moléculaire du charbon par gramme d'atomes de carbone M_c est donné par le même auteur, selon la formule empirique suivante :

$$\frac{M_c}{d} = 9{,}9 + 3{,}1\,\frac{H'}{C'} + 3{,}7\,\frac{O'}{C'} + 1{,}5\,\frac{N'}{C'} + 14\,\frac{S'}{C'} - \left(9{,}1 - 3{,}6\,\frac{H'}{C'}\right) R/C'$$

où d représente la densité du charbon.

Or, le pourcentage de carbone est relié au nombre de carbones par unité structurale et au poids moléculaire du charbon par la relation

$$C = \frac{12C'}{M} \times 100 \quad \text{or } M_c = \frac{M}{C'},$$

$$\text{donc } M_c = \frac{1\,200}{C}$$

De la même manière

$$H = \frac{H'}{M} \times 100 \text{ donc } H' = \frac{M \times H}{100} \quad (H\ \%\ \text{d'hydrogène})$$

$$\text{de même } N' = \frac{M \times N}{1\,400} \quad (N\ \%\ \text{d'azote})$$

$$O' = \frac{M \times O}{1\,600} \quad (O\ \%\ \text{d'oxygène})$$

$$S' = \frac{M \times S}{3\,200} \quad (S\ \%\ \text{de soufre})$$

Alors nous aurons :

$$\frac{Mc}{d} = \frac{1\,200}{C \times d} = 9{,}9 + 37{,}2 \times \frac{H}{C} + 2{,}77 \times \frac{O}{C} + 1{,}28 \times \frac{N}{C} + 5{,}25 \times \frac{S}{C} - \left(9{,}1 - 43{,}2\frac{H}{C}\right)\frac{R}{C'},$$

et

$$\frac{R}{C'} = \frac{\frac{1\,200}{d} - 9{,}9\,C - 37{,}2 \times H - 2{,}77 \times O - 1{,}28 \times N - 5{,}25 \times S}{43{,}2\,H - 9{,}1\,C}$$

Nous avons donc la formule donnant R/C'.

Si l'on admet que R est très supérieur à 1, alors nous obtiendrons le facteur d'aromaticité d'un charbon, connaissant son analyse élémentaire et sa densité par la formule simplifiée :

$$f'a \approx 2 - \frac{H'}{C'} - 2\,\frac{R}{C'}$$

avec $\frac{H'}{C'} = 12\ \frac{\%\ H}{\%\ C}$ = rapport atomique H/C.

Le tableau 30 en Annexe I regroupe les valeurs de fa et f'a pour 6 charbons français.

La figure 51 donne la courbe de corrélation de fa en fonction de fa'.

Nous avons :

$$fa = 0{,}8879\ f'a + 0{,}0218$$

Cela, avec un coefficient de corrélation r = 0,924, ce qui est acceptable compte tenu de la diversité des méthodes de calculs.

VAN KREVELEN introduit également la possibilité de calculer le facteur d'aromaticité en connaissant le taux de matières volatiles et le pourcentage en carbone du charbon, et ce par la formule :

$$fa'' = \frac{(100 - \%\ \text{Mat. Vol.}) \times 1\,200}{1\,240 \times (\%\ C)}$$

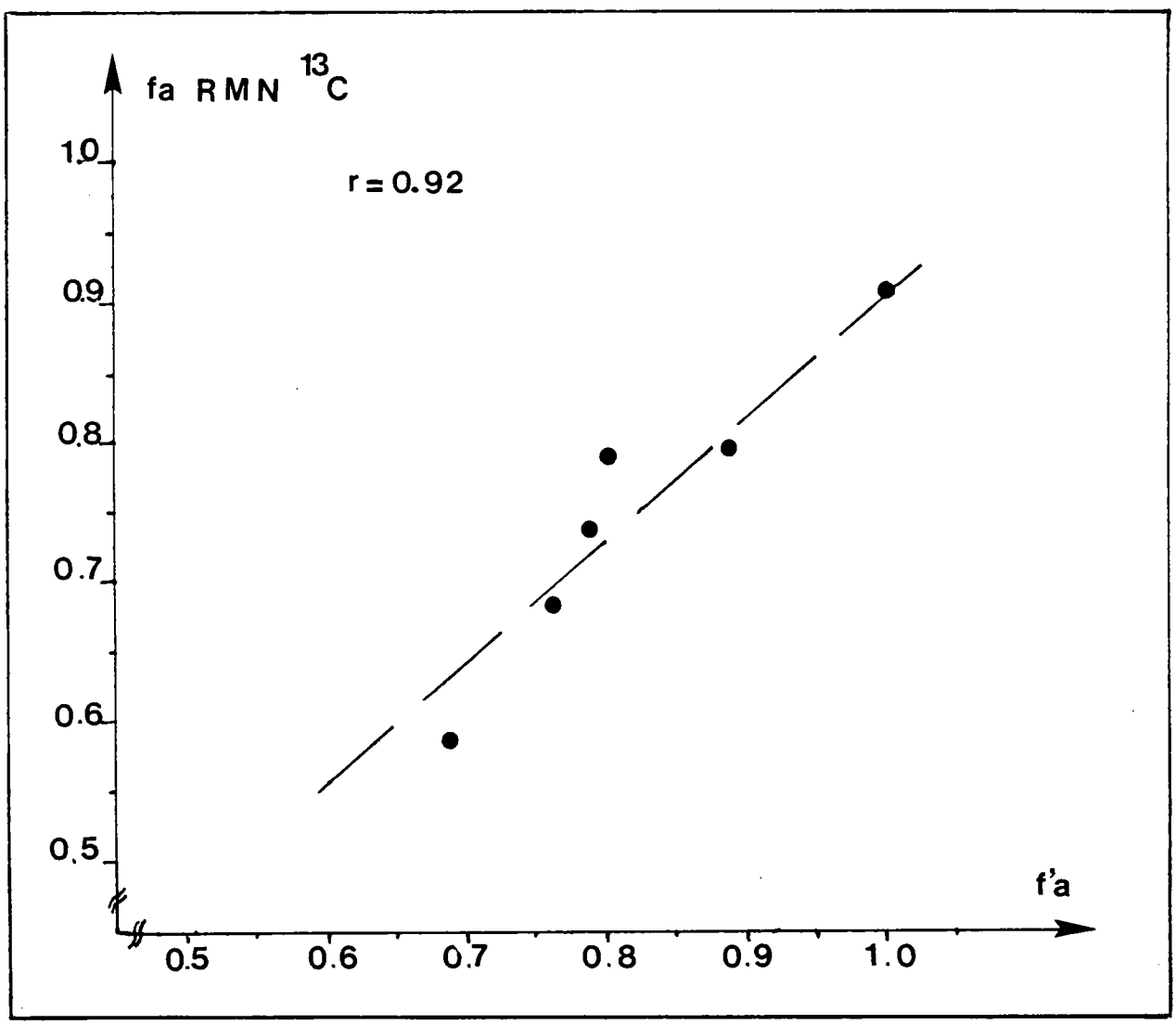


Figure 51 : Corrélation fa (RMN ^{13}C) et f'a (obtenu par la densité).

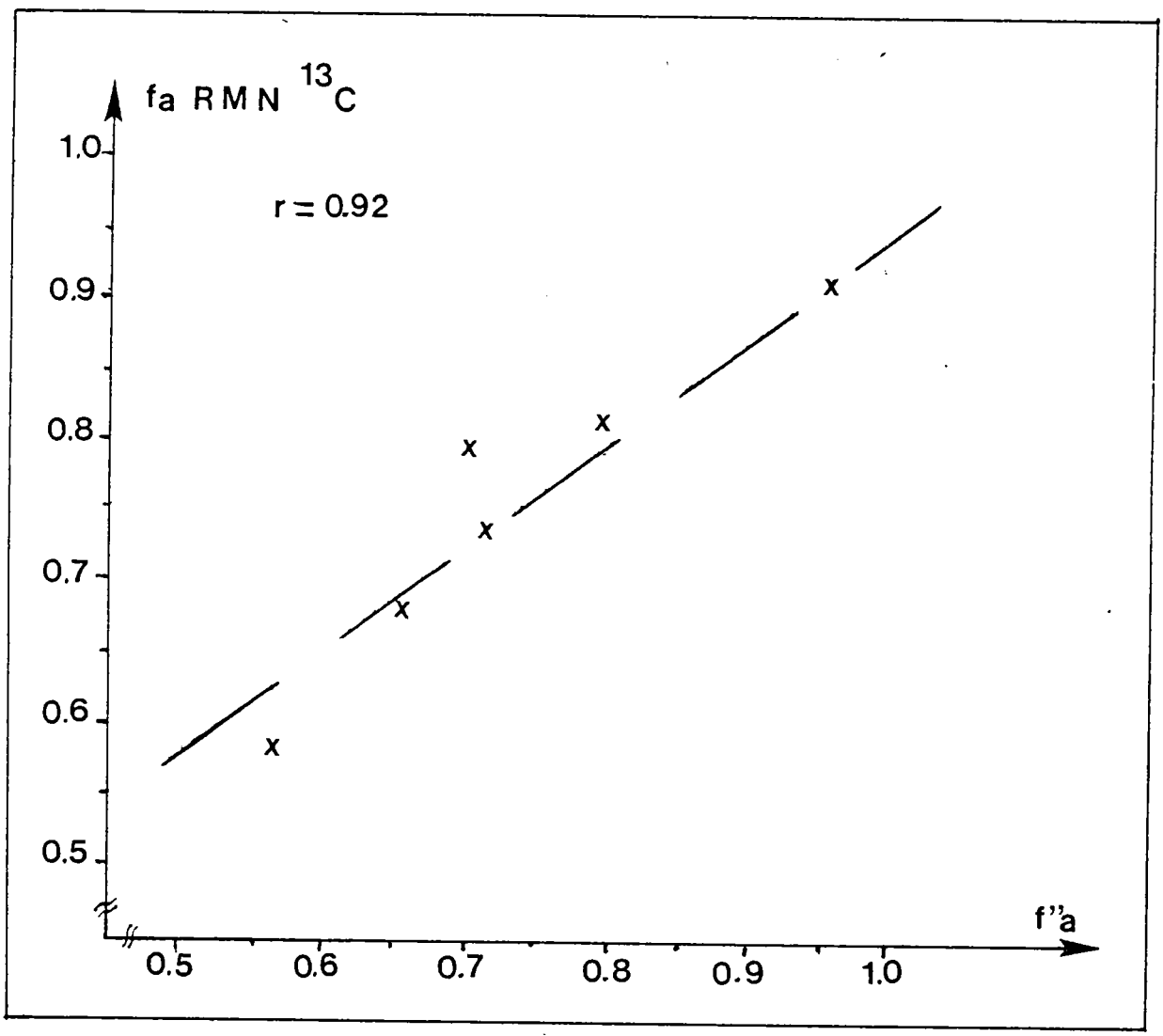


Figure 52 : Corrélation fa (RMN ^{13}C) et f"a (obtenu à l'aide du taux de M.V.).

La figure 52 représente la corrélation fa (RMN^{13}C) avec f"a et les valeurs sont données sur le tableau 30 en annexe I. Le coefficient r = 0,928 est du même ordre que précédemment et l'équation de la droite

$$fa = 0,7055\ f''a + 0,2302.$$

4 - Conclusion

Les développements récents de la R.M.N. ^{13}C permettent à cette technique de prendre une place de choix dans l'analyse non destructive de composés hétérogènes et complexes tels que le charbon. L'étude des macéraux du charbon, présentée dans ce paragraphe, confirme les travaux sur ce sujet, à savoir : la croissance du facteur d'aromaticité des macéraux de densités inférieures comme l'exinite, aux macéraux "lourds" tels l'inertinite Ces spectres montrent clairement les différences de structures chimiques des macéraux d'un charbon, de même que la différence d'un même groupe de macéraux d'un charbon à l'autre (comme l'exinite du charbon de bas rang : flambant de Provence).

Le facteur d'aromaticité du charbon est une valeur importante qui suit le degré de houillification. En effet, fa croît avec le pouvoir réflecteur de la vitrinite. De plus, il semble qu'il y ait une relation linéaire entre ce facteur déterminé sur les spectres R.M.N. ^{13}C et le facteur tenant compte des matières volatiles (M.V.). Or, M.V. constitue un des paramètres les plus importants des charbons; il correspond au pourcentage de perte en poids du charbon (départ de gaz, goudron et eau) après chauffage dans des conditions normalisées .

La densité est aussi un facteur important du charbon et des macéraux. Cela induit la possibilité d'affiner les spectres R.M.N. ^{13}C des macéraux en rétrécissant les intervalles de séparation pour atteindre le stade des "sub-macéraux" (alginite, sporinite...) afin d'obtenir des informations structurales plus précises et extrêmement utiles à l'étude de la conversion du charbon, qui peuvent être complétées par des techniques de polarisation partielle.

V - ANALYSES EN RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

1 - Introduction

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) est une technique pour mettre en évidence les transitions directes entre les niveaux Zeeman des électrons (88). Le phénomène de résonnance de spin électronique est uniquement observé pour les systèmes atomiques ou moléculaires contenant un ou plusieurs électrons non appariés. Ces espèces moléculaires sont communément appelées radicaux libres. Une détection normale R.P.E. est réalisée à une fréquence de 9,4 GHz. La détection des radicaux libres organiques à cette fréquence requiert un champ magnétique de 3 300 G.

Les spectres R.P.E. des charbons et des macéraux se présentent généralement sous la forme d'une raie large unique (91,92) état singulet. Les paramètres expérimentaux obtenus directement à partir de ce spectre (fig. 53 a) sont :

- le facteur de Landé g donné par la formule

$$g = \frac{h\,\nu_o}{\beta\,Ho}$$

où β le magnéton de Bohr
h la constante de Planck
ν_o/Ho le rapport de la fréquence et du champ magnétique à la résonnance.

La valeur varie selon l'environnement du radical (87,95). En l'absence d'influences atomiques ou moléculaires g égale 2,0023.

- La largeur de raie (pic à pic de la dérivée première de la raie d'absorption) noté ΔHpp. (fig. 53b)

- la forme de la raie (fig. 53a) dont l'interprétation est complexe. Elle n'est souvent ni lorentzienne, ni gaussienne

- la surface de la raie que l'on peut relier à la concentration en radicaux libres.

Cette surface est obtenue à partir de la raie dérivée première par la formule :

$$S = k \Delta Hpp^2 \cdot Ipp$$

k varie selon la forme de raie (lorentzienne ou gaussienne);une mauvaise attribution du type de raie peut conduire à 250 % d'erreur (91)).

La valeur Ipp est l'intensité pic à pic de la raie dérivée première (fig. 53b).

KWAN et coll. (91) ont introduit une formule indépendante de la forme de la raie lorentzienne ou gaussienne .

$$S_{10} = 0,285\ Ipp.\Delta H_{10}^2$$

où ΔH_{10} est la largeur de raie mesurée au dixième de l'intensité maximum (I/10) (fig. 53b).

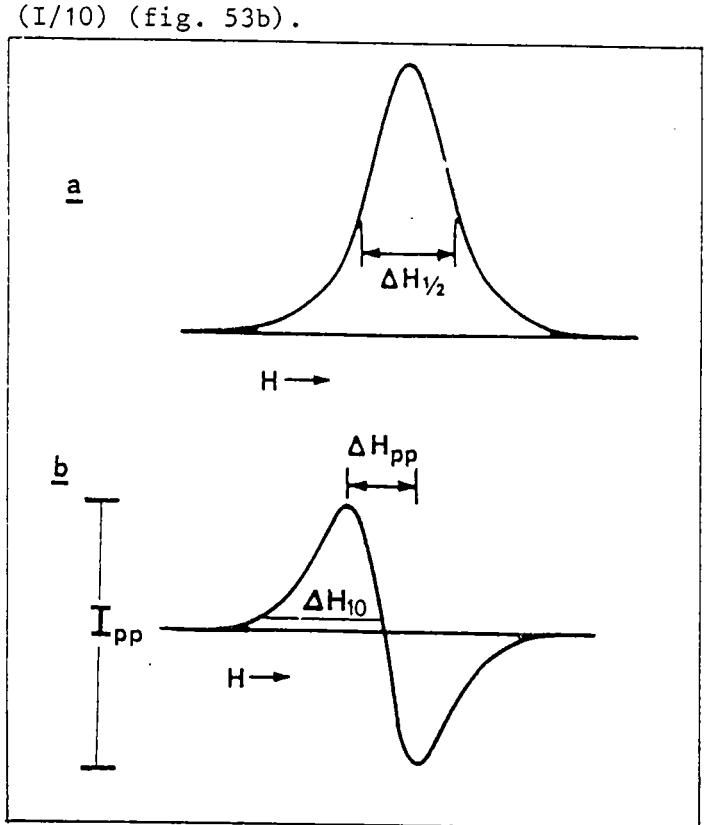


Figure 53 : Reproduction schématique de (a) l'absorption RPE et (b) de sa dérivée première.

Selon RETCOFSKY (87), la valeur de g est le paramètre le plus utile pour évaluer l'environnement chimique immédiat des électrons des radicaux libres du charbon. La valeur de g des radicaux libres organiques est plus grande pour les radicaux dans lesquels les électrons non appariés sont localisés, ou partiellement localisés, sur des atomes tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre. Ceux-ci ont en effet des constantes de couplage spin-orbite plus importantes. L'auteur montre que la valeur de g croît avec le taux en hétéroatomes dans les fusains et les vitrains. De plus, la valeur g est reliée au taux de carbone de ces derniers (cf. fig. 54).

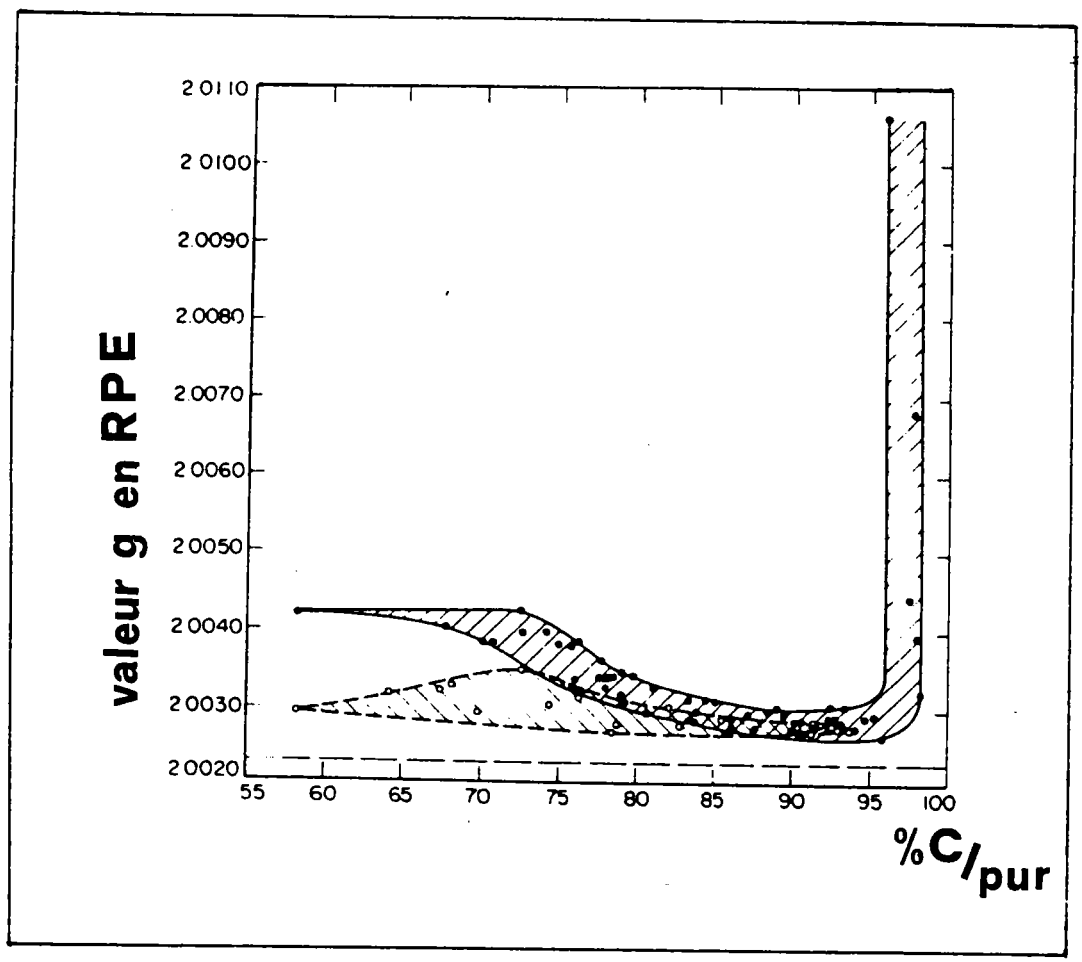


Figure 54 : Valeur g en R.P.E. en fonction du pourcentage en carbone pour (●) des vitrains et (o) des fusains provenant de charbons (87).

RETCOFSKY (87) suppose que la valeur supérieure de g pour les vitrains de lignites (% C<75) s'explique par la présence de radicaux aromatiques avec une localisation partielle des électrons non appariés sur des hétéroatomes (principalement mais pas exclusivement l'oxygène). La décroissance de g durant la houillification (75 < % C < 95) suggère que les radicaux deviennent plus hydrocarbonés. Enfin, dans les dernières étapes de la houillification (% C > 95), la valeur de g croît intensément. Cela s'explique par une condensation des cycles aromatiques vers des structures graphitiques avec une plus forte délocalisation des électrons libres. Pour les fusains, le changement métamorphique n'est pas aussi prononcé que dans le cas des vitrains. Curieusement, l'auteur ne remarque pas de graphitisation lors de la dernière étape de fusinisation (% C > 95).

D'autres travaux (90,94) mettent en évidence la corrélation existant entre la concentration en radicaux libres et le pourcentage en carbone de différents vitrains. Cette première croît linéairement jusqu'à un pourcentage de carbone de 94 %, pour décroître rapidement après cette valeur (86). Cette corrélation du taux de radicaux libres en fonction du rang n'existe pas pour les fusains. Les auteurs (90,94) attribuent ce comportement à la grande variation de l'histoire thermique subie par les fusains.

AUSTEN et coll. (89) ont entrepris une étude R.P.E. de macéraux. Ils donnent des largeurs de raie variant de 1,4 à 2,0 G pour les submacéraux de l'inertinite (fusinite et micrinite). Les concentrations en radicaux libres de ces derniers sont deux à cinq fois plus élevées que celles des autres macéraux.

Dans un travail récent, SILBERNAGEL et coll. (92) ont réalisé l'étude R.P.E. de macéraux séparés par C.G.D.

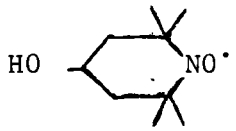
Les auteurs montrent la décroissance de la concentration en radicaux libres avec le rapport H/C des macéraux. De plus, les largeurs de raie des exinites et des vitrinites sont similaires et proches de 7G. Pour les inertinites, cette valeur varie de 0,9 à 2G. Cette étude met plus particulièrment l'accent sur la variation des concentrations en radicaux libres, des largeurs de raie et de la forme de raie des inertinites qui ne semblent pas en rapport avec leurs propriétés chimiques. Des expériences de saturation montrent qu'à faible puissance d'excitation, l'intensité R.P.E. observée est proportionnelle au champ et au taux de radicaux. Cette dépendance n'est plus respectée à haute puissance (saturation). La puissance Po, au-delà de laquelle le phénomène de saturation apparaît, varie avec le macéral étudié. Les auteurs remarquent que les vitrinites de plus haut rang ont un seuil de saturation plus élevé. Pour une vitrinite provenant d'un anthracite (le rang maximum étudié par les auteurs), l'échantillon ne présente pas de seuil de saturation à la plus grande puissance employée (200 mW).

2 - Résultats

Les spectres R.P.E. présentés dans ce paragraphe ont été réalisés par A. JEUNET et B. NICKEL * (Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité à Saint-Martin-D'Hères) et enregistrés sur un spectromètre VARIAN E 112 opérant en bande X modulation 100 KHz ou sur un spectromètre BRUCKER ER 100 D opérant également en bande X.
La concentration en radicaux libres R' est calculée à l'aide d'une substance étalon (le "tanol" en poudre**).
Le paramètre S_{10} a été utilisé pour toutes les mesures afin d'évaluer R'.

(*) JEUNET A., NICKEL B.
Travaux à paraître.

(**) "tanol"



La valeur g est calculée par rapport à un étalon ayant une valeur g égale à 2,0023 (électron solvaté provenant de Na dans HMPT). Or, le facteur de Landé est donné par la formule citée en introduction

$$h\nu = g\beta H$$

Pour une manipulation, ν est constant et H est variable et dépend des réglages. La dérivée de la formule donne :

$$\frac{dg}{g} = -\frac{dH}{H}$$

ou

$$\Delta g = g\frac{\Delta H}{H}$$

La valeur absolue de g est calculée en ajoutant Δg à la valeur g de l'étalon (connue à $\pm 2 \times 10^{-4}$ près).

Or, Δg est exact à 5×10^{-6} près, la valeur de Δg est plus précise que g. C'est donc Δg que nous utiliserons pour comparer les échantillons.

2,1 - Variation de ΔHpp

Les figures 55 et 56 présentent des exemples de spectres RPE obtenus par la dérivée permière de la raie d'absorption. Ces spectres mettent en évidence la décroissance de la largeur de raie pic à pic ΔHpp de l'exinite à l'inertinite et ceci se retrouve sur tous les charbons étudiés (tableau 31, annexe I).La valeur moyenne de ΔHpp est 6,3 pour les exinites, 5,6 pour les vitrinites et 4 pour les inertinites. Le charbon flambant de Provence possède la particularité de présenter une raie disymétrique (fig. 57). La décroissance de ΔHpp des charbons et des groupes de macéraux en fonction de la densité est particulièrement nette (fig. 58). Cette décroissance de la largeur de la raie correspond à un resserement de la bande d'absorption. Ce comportement peut s'interpréter comme une homogénéisation des spectres RPE s'accroissant avec le rang du charbon.

La faible différence entre la valeur de ΔHpp des vitrinites et des inertinites résulte probablement de l'existence de grains de vitrinite dans la fraction inertinite.

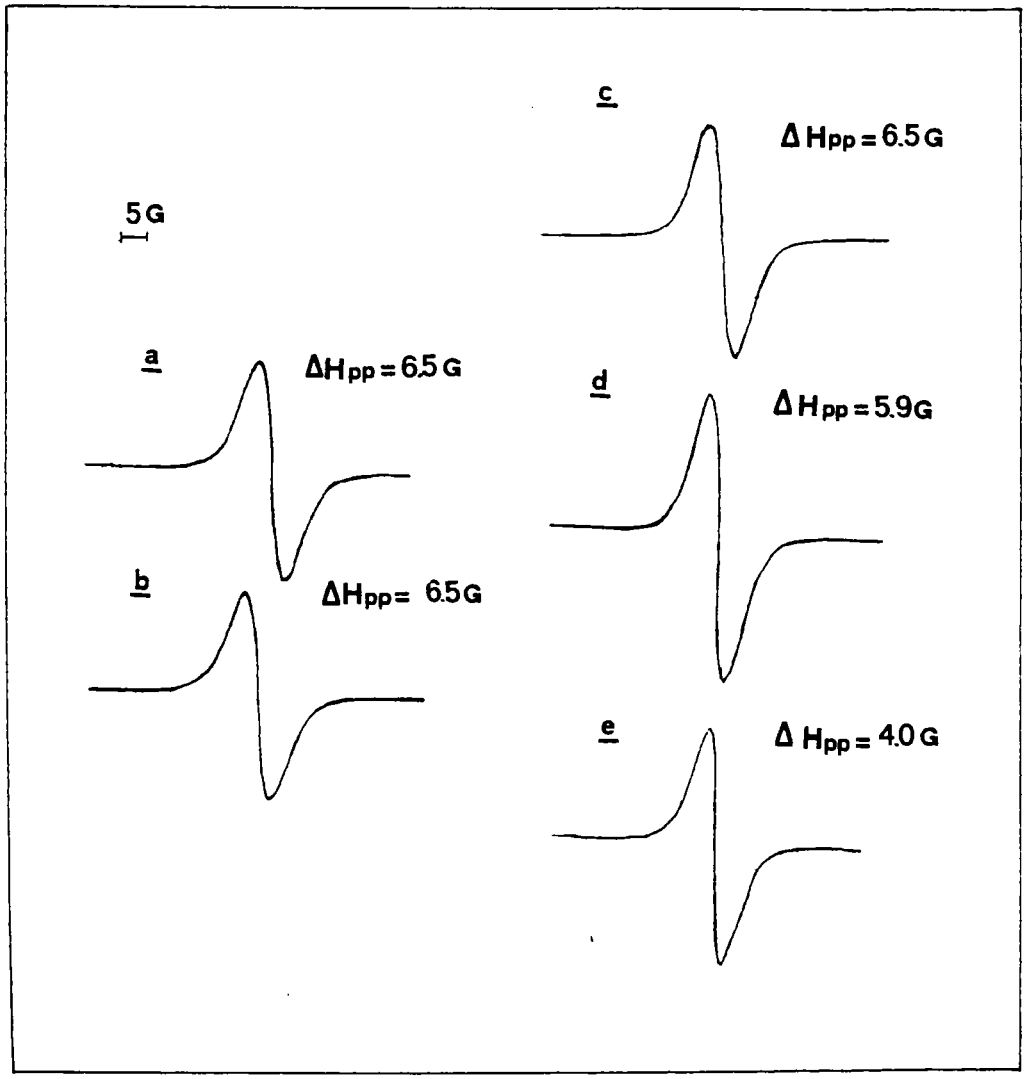


Figure 55 : Spectre R.P.E. du charbon Freyming
(a) brut, (b) décendré et des macéraux
(c) exinite, (d) vitrinite et (e) inertinite.

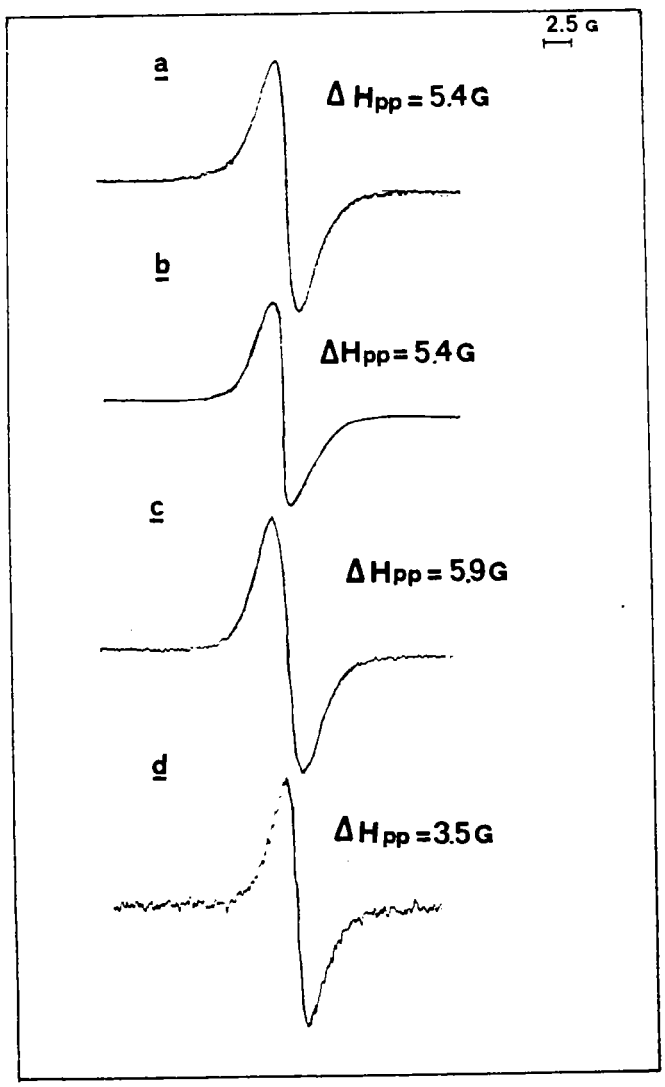


Figure 56 : Spectres R.P.E. du charbon Méricourt
(a) brut, (b) décendré et des macéraux
(c) vitrinite I et (d) inertinite.

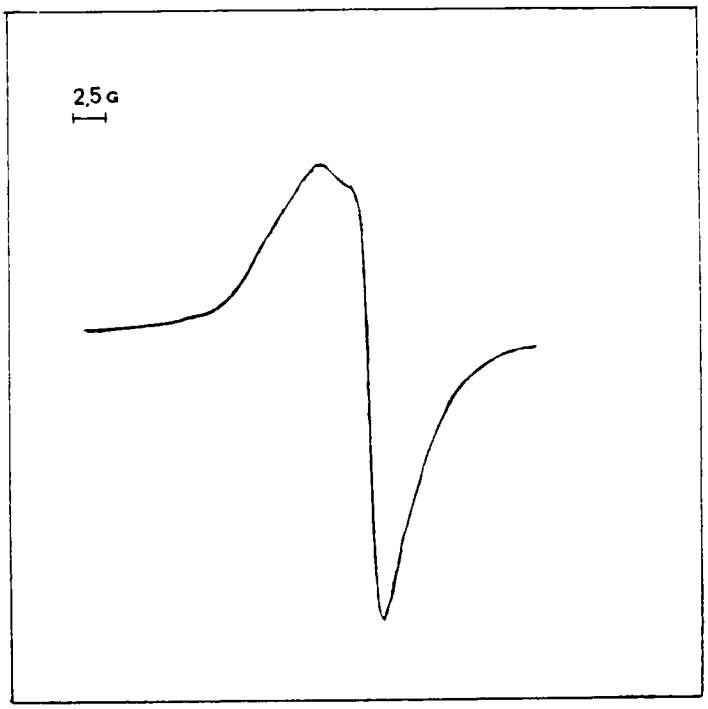


Figure 57 : Spectre R.P.E. du charbon flambant de Provence brut.

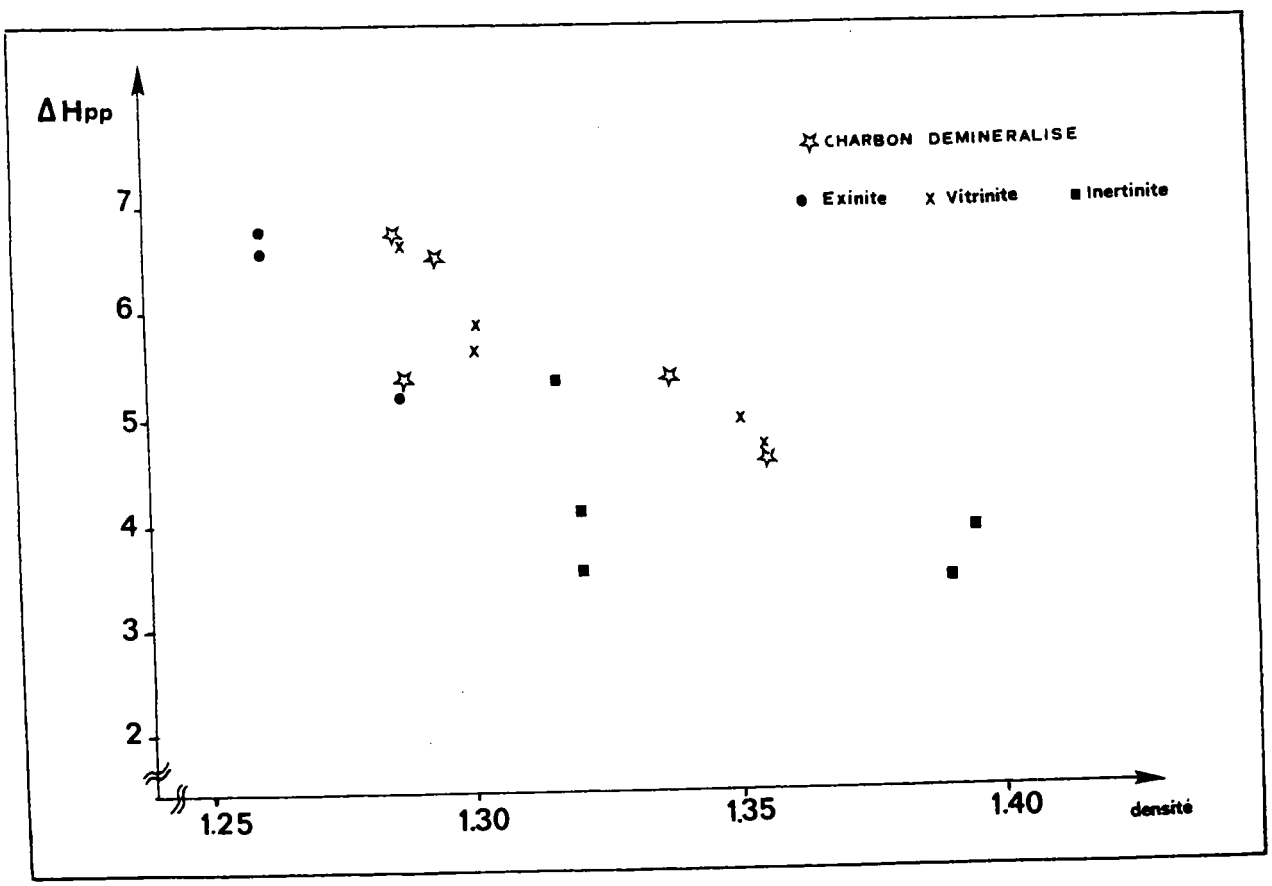


Figure 58 : Variation de ΔHpp des charbons et des macéraux en fonction de la densité.

2,2 - Variation de la concentration en radicaux libres

Les concentrations radicalaires sont exprimées en spins par gramme de matière organique.

La plupart des auteurs (89,92) annoncent un taux de radicaux libres R' très supérieur pour l'inertinite par rapport aux autres groupes de macéraux. Ce comportement ne se retrouve dans aucun des résultats de notre étude. En effet, nos échantillons d'inertinite présentent une concentration radicalaire R' voisine ou inférieure aux vitrinites correspondantes (Tab. 31, Annexe I). Nous n'avons pas d'explication à cette constatation, si ce n'est la remarque de A. JEUNET et B. NICKEL qui observent une décroissance de R' des inertinites en fonction du temps (93) et ce de façon plus accentuée que les exinites et les vitrinites.

La concentration en radicaux libres des charbons croît avec leur rang comme le montrent les variations de R' en fonction du P.R.V. (fig. 59), du pourcentage en matières volatiles (fig. 60) et du taux en carbone (fig. 61).

La décroissance de R' des charbons et des macéraux en fonction du rapport atomique H/C (fig. 62) est en accord avec les résultats de SIBERNAGEL et coll. (92).

La concentration radicalaire est, par conséquent, très sensible au rang du charbon, donc au processus de houillification qui s'accompagne d'une croissance en taille et en nombre de structures cycliques aromatiques condensées.

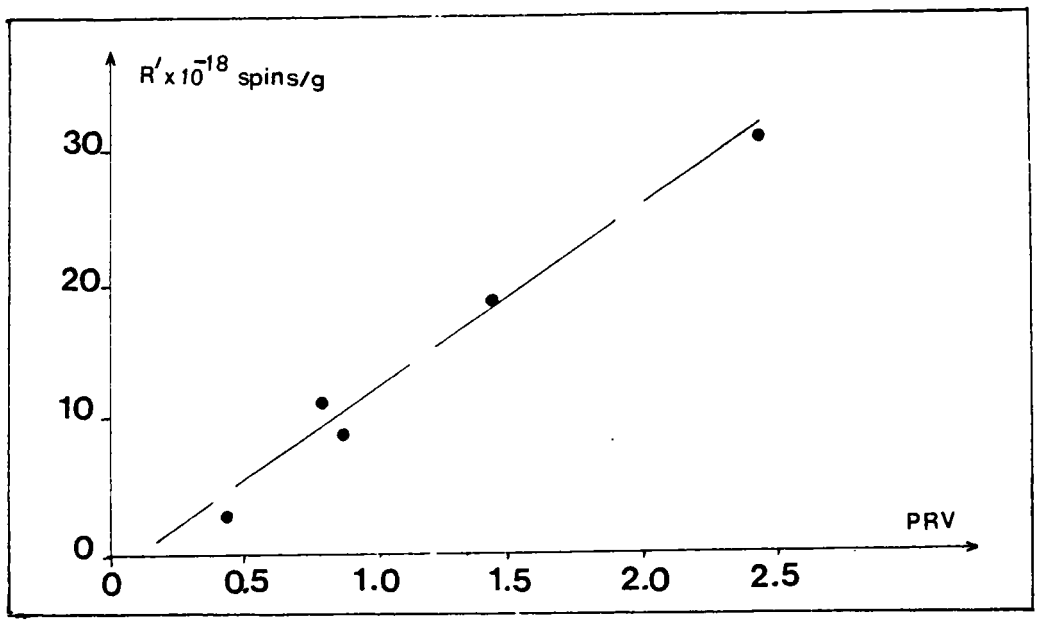


Figure 59 : Variation de la concentration radicalaire en fonction du P.R.V. des charbons décendrés.

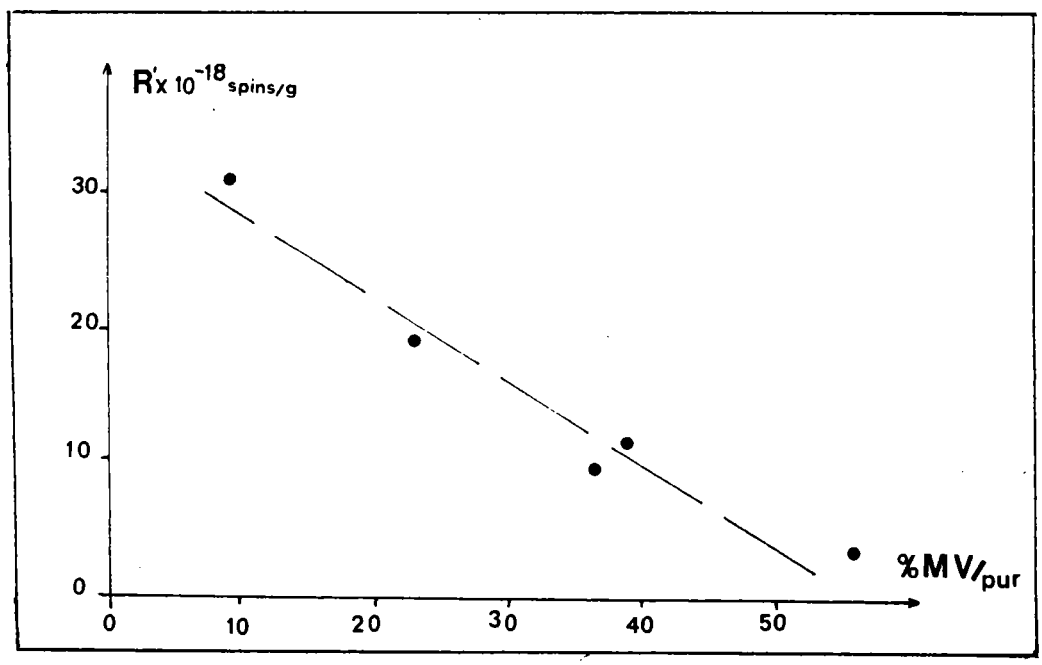


Figure 60 : Variation de la concentration radicalaire en fonction du taux de matières volatiles des charbons décendrés.

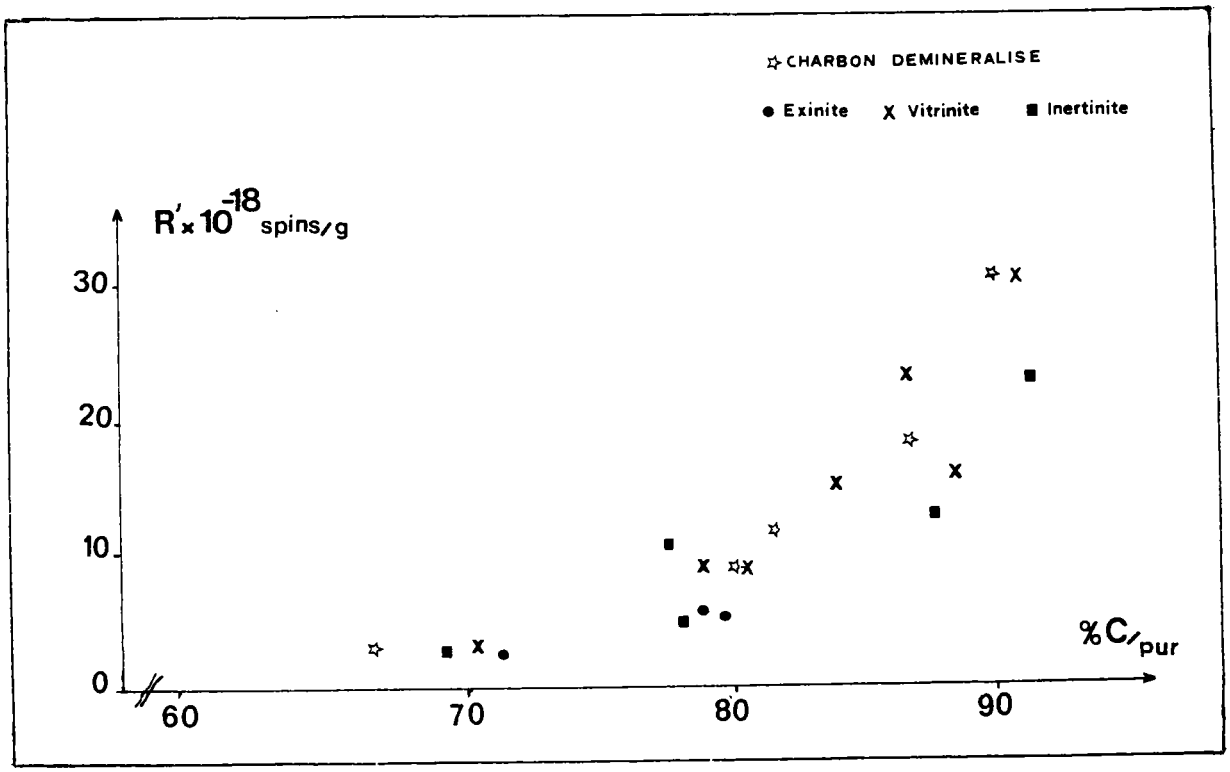


Figure 61 : Variation de la concentration radicalaire en fonction du taux de carbone.

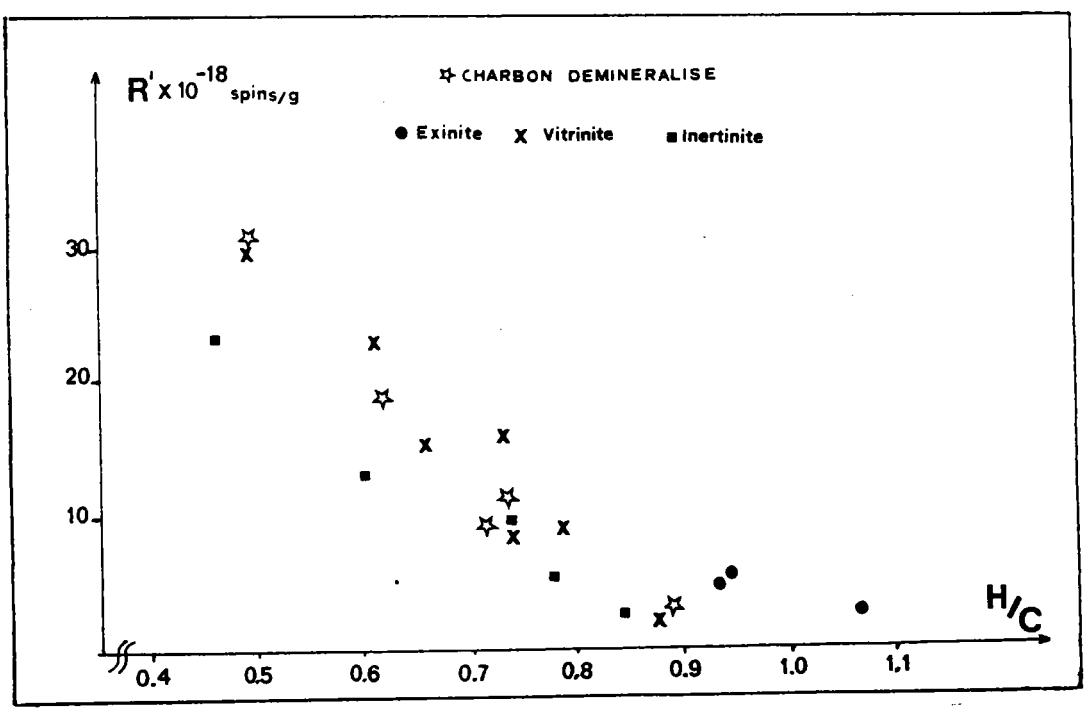


Figure 62 : Variation de la concentration radicalaire avec le rapport atomique H/C.

2,3 - Variation de g

Comme nous l'avons précisé précédemment, nous raisonnerons à partir de Δg (variation de g par rapport à un étalon) pour gagner en précision. La figure 63 présentant la variation de Δg en fonction du taux de carbone, suit approximativement la courbe mentionnée en introduction (86,87). Elle montre une décroissance de Δg (donc de g) en fonction du rang pour un pourcentage de carbone compris entre 67 et 85 %. Au-delà de ce pourcentage, Δg prend une valeur presque constante pour les vitrinites et inertinites des charbons Méricourt et Escarpelle.
La comparaison des Δg d'un même charbon fait apparaître la décroissance de cette valeur de l'exinite à l'inertinite (tab. 31 - Annexe I). La décroissance de Δg pour les charbons décendrés suit la houillification et provient sans doute d'une perte en oxygène accompagnant ce processus.

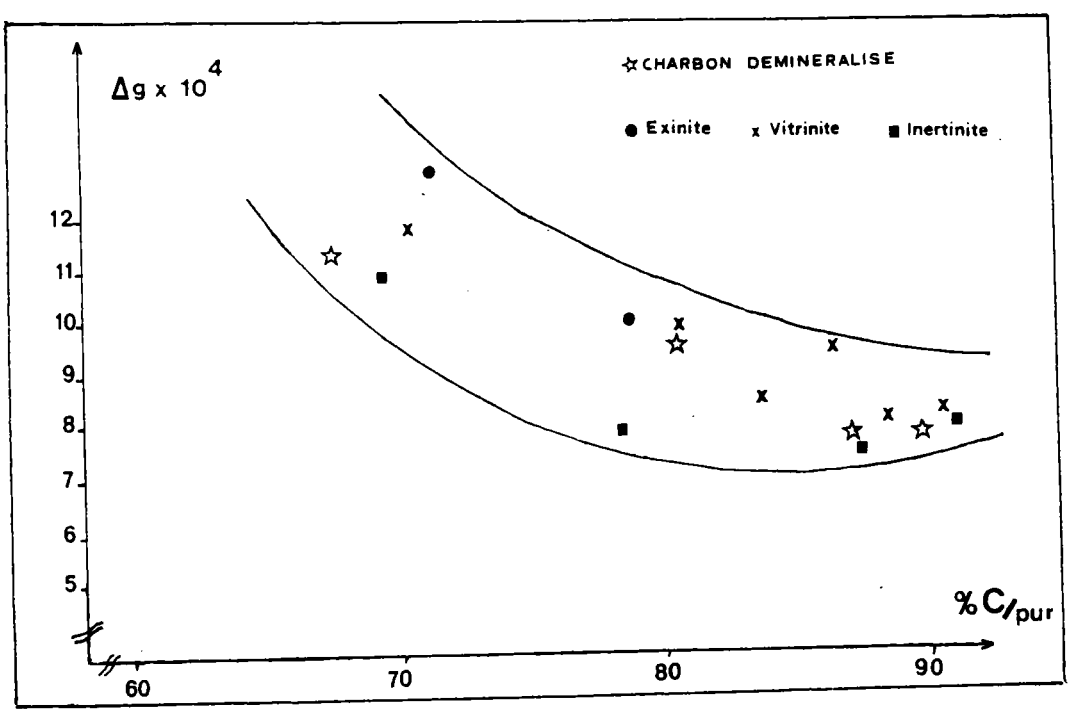


Figure 63 : Variation de Δg en fonction du taux de carbone.

2,4 - Seuil de saturation

La courbe des niveaux de saturation des macéraux (93) du charbon Freyming (fig. 64) se compose d'un palier (non saturation) et d'une décroissance (saturation) au-delà d'une valeur Po où le signal est indépendant du champ et de la concentration en radicaux libres. Les valeurs Po sont très proches (300 < Po < 500) pour l'exinite et la vitrinite et beaucoup plus élevées (1 000 mW) pour l'inertinite. Le seuil de détection Po croît donc de l'exinite à l'inertinite et montre de façon claire le couplage des radicaux à leurs environnements et que les relaxations sont favorisées dans le cas de structures plus aromatiques. De même, A. JEUNET et B. NICKEL (93) montrent que cette valeur est dépendante du rang du charbon étudié.

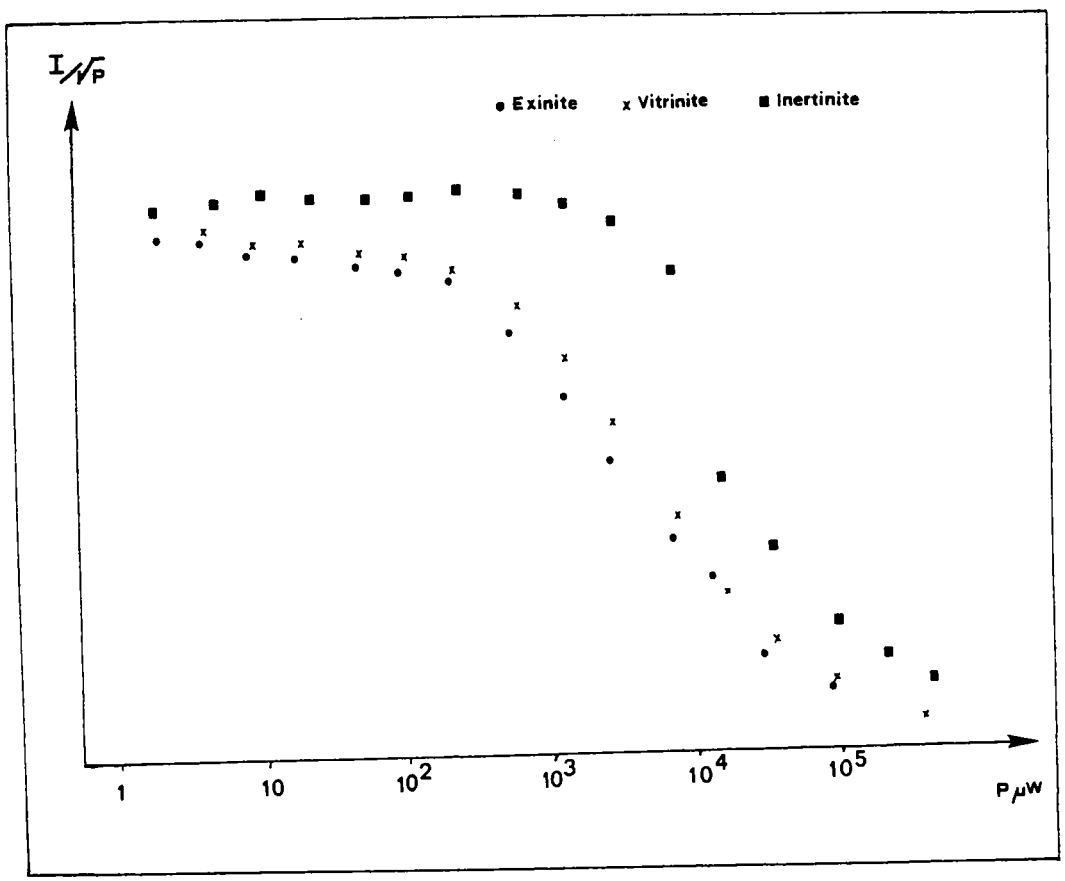


Figure 64 : Courbes de saturation des macéraux du charbon Freyming ($I/\sqrt{P}$ unités arbitraires).

3 - Conclusion

L'étude des macéraux du charbon par R.P.E. est jusqu'à présent peu développée et l'on manque de références pour vérifier la validité de toutes les interprétations. Cependant, les présents résultats font apparaître que le taux de radicaux libres et la variation de g dépendent du degré de houillification et, par conséquent, du taux d'aromatiques. De même, la largeur de raie diminue nettement avec la densité, donc avec le degré d'homogénéisation du charbon ou des groupes de macéraux. Les expériences de saturation semblent prometteuses et permettront sans doute de donner des informations précieuses sur l'environnement des radicaux libres, particulièrement dans le cas des charbons de haut rang (93).

VI - BILAN DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

La concentration des fractions macérales par C.G.D. est effective au vu des analyses en microscopie optique. Elles montrent l'importance du broyage qui d'une part améliore la séparation des groupes de macéraux et d'autre part met en évidence la différence de comportement de ces derniers, tant sur le plan spectroscopique qu'au niveau d'études de réactivité ou de pyrolyse comme le montre la partie suivante.

La microsonde à impact laser LAMMA semble être une technique de choix pour l'étude in situ des macéraux et permettra dans l'avenir d'évaluer directement le rapport atomique H/C tant pour un macéral donné que pour d'autres structures organiques ou organo-métalliques incluses dans des solides hétérogènes.

Les autres techniques spectroscopiques confirment les résultats déjà obtenus sur ce sujet. Il est également possible de pousser plus loin les interprétations. En effet, beaucoup de facteurs structuraux sont reliés entre eux (fa, R', Hal. Har., densité...).
Ainsi la concentration radicaux libres R' des charbons est liée à la densité comme le montre la figure 65.

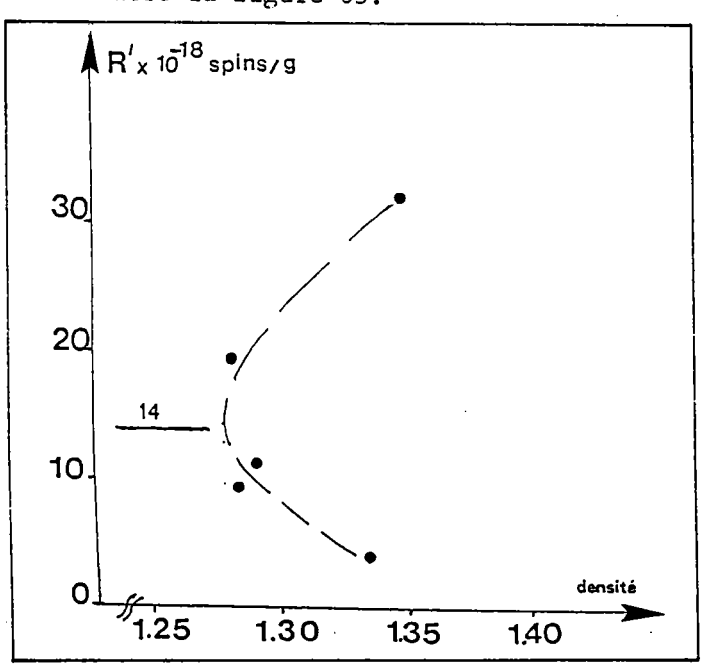


Figure 65 : relation entre la concentration radicalaire R' et la densité des charbons.

Cette courbe présente une allure que nous avons déjà rencontrée (cf. fig. 20a, 1ère partie, § VI - 3) lors de l'étude de la variation de la densité des charbons suivant leur rang. Cette précédente étude a permis la mise en évidence d'un minimum de densité pour un P.R.V. voisin de 1. La tangente de la courbe (fig. 65) révèle une valeur de R' égale à 14 . 10^{18} spins/g.

Or, nous avons montré dans le paragraphe précédent que R' est relié linéairement au P.R.V. des charbons (cf. fig. 59). Cette corrélation permet d'estimer un P.R.V. voisin de 1 pour une valeur R' voisine de 14 . 10^{18} spins/g. Nous voyons donc que l'allure de la courbe (fig. 65) n'est pas le fait du hasard, mais au contraire confirme les résultats précédents.

La concentration radicalaire est également reliée au facteur d'aromaticité fa déterminé par R.M.N. ^{13}C (fig. 66).

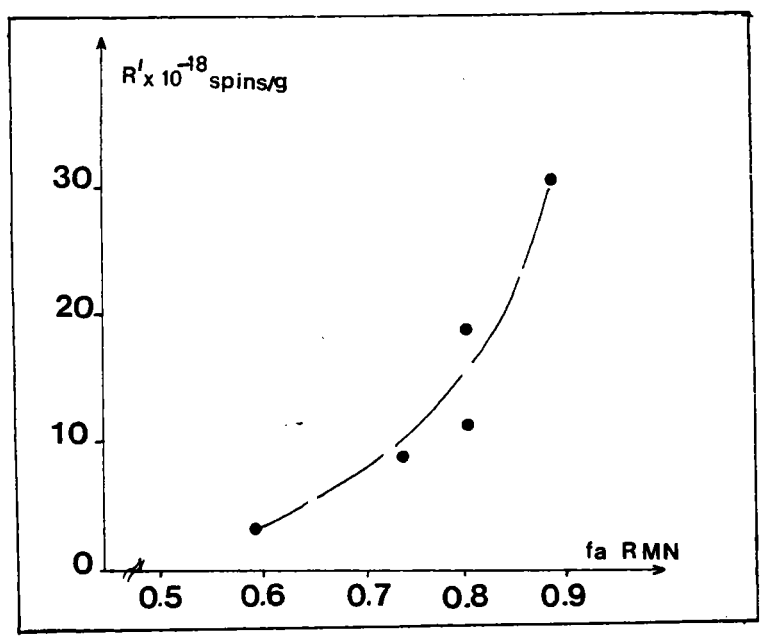


Figure 66 : variation de la concentration radicalaire R' en fonction du facteur d'aromaticité déterminé par RMN ^{13}C.

Cette courbe montre que fa tend vers une valeur constante alors que R' croît toujours. De même, cette croissance de R' se retrouve, si l'on relie cette dernière au rapport d'aires des H aromatiques, sur la somme des aires relatives aux H aliphatiques et aux H aromatiques déterminées par IR-TF (cf. fig. 67).

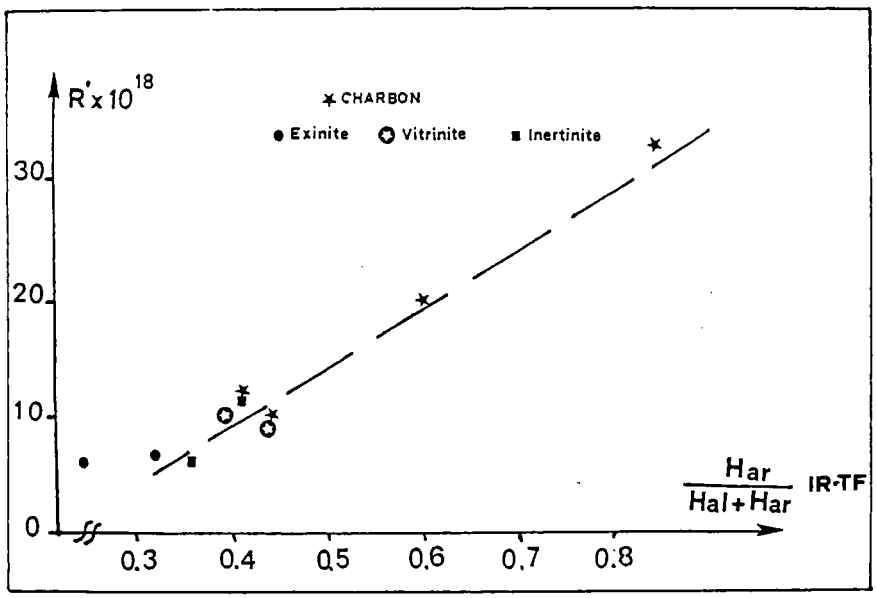


Figure 67 : relation entre la concentration radicalaire R' et le rapport Har/(Hal. + Har.) déterminé par IR-TF.

Dans ce cas, la croissance ne semble pas exponentielle mais plutôt linéaire. Il faudrait donc posséder un plus grand nombre d'échantillons pour conclure sûrement.

Par contre, la relation linéaire entre fa et le rapport Har/(Hal. + Har.) semble démontrée (cf. fig. 68). Là encore, il conviendrait de disposer d'un plus grand nombre d'échantillons.

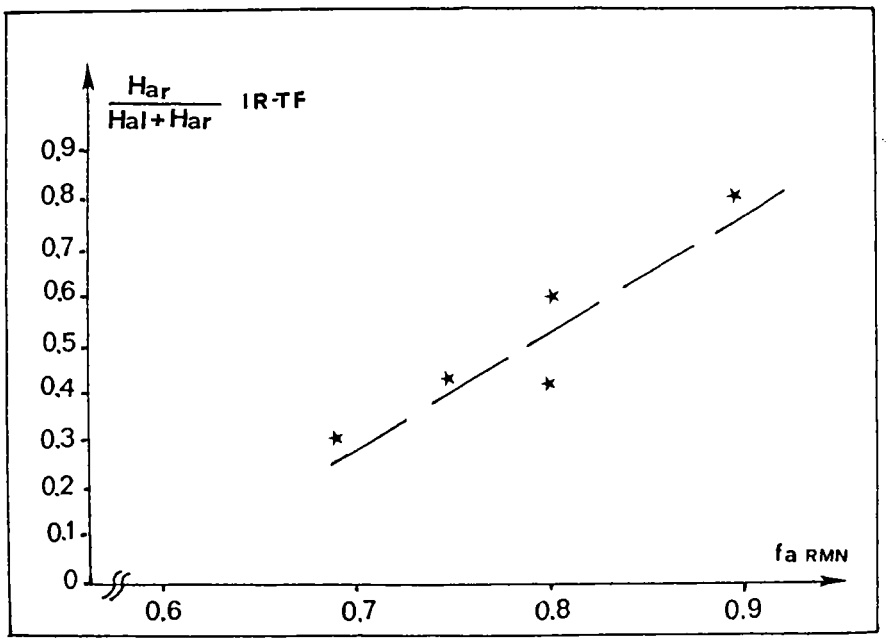


Figure 68 : relation entre Har/(Hal. + Har.) en IR-TF et fa pour différents charbons.

Nous avons également tracé la courbe entre R' et le rapport Har./(Hal. + Har.), mais en ne prenant en compte que les vibrations de déformations hors du plan représentées par le rapport I/(I + G). Cette relation semble également linéaire (courbe 1, fig. 69). Nous avons également supposé l'existence d'un palier pour une valeur de R' supérieure à 23 . 10^{18} spins/g (courbe 2, fig. 69) qui pourrait être le fait d'erreurs de manipulation. Si ce n'était pas le cas, cette courbe montre alors qu'à partir d'une certaine valeur de R' (charbon de haut rang), le rapport I/(I + G) atteint un palier. Cette constatation est à rapprocher de la relation entre R' et fa (cf. fig. 66) dans laquelle fa semble atteindre également une valeur constante.

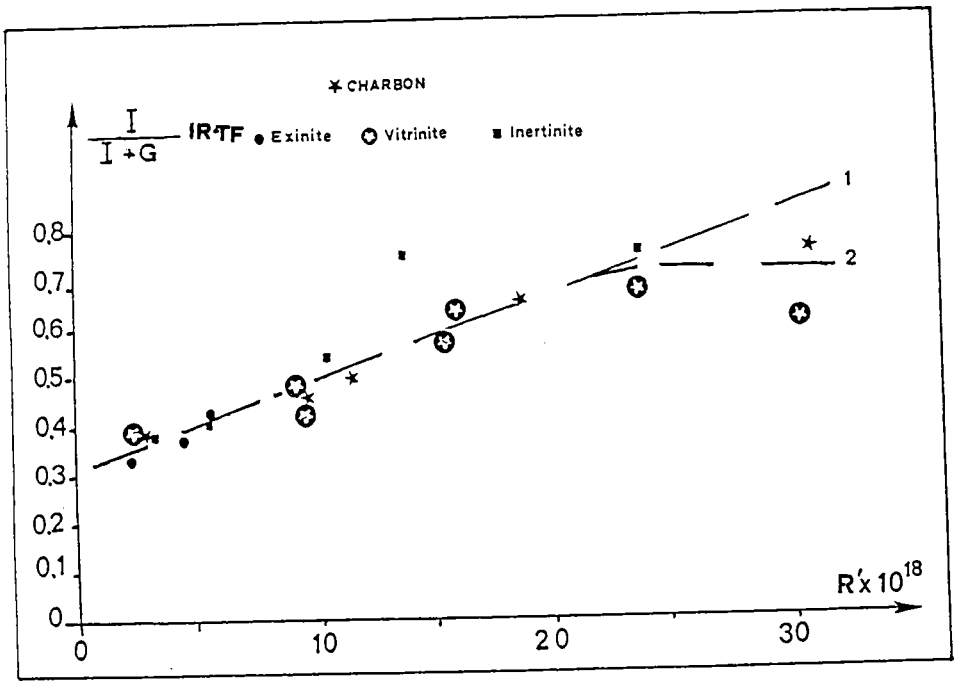


Figure 69 : relation entre Har./(Hal. + Har.) en IR-TF (vibration de déformation en-dehors du plan) et la concentration radicalaire R'

L'ensemble de ces techniques spectroscopiques amènent leur contribution à l'étude de composés aussi complexes que les charbons, les macéraux et les minéraux.

Les résultats présentés dans cette partie constituent une approche et doivent être approfondis par l'extension à d'autres échantillons. Notamment dans le cas des charbons à haut rang où les écarts structuraux sont faibles.

La microscopie optique est limitée si la taille des grains est trop faible. Ceci peut néanmoins être compensé par les techniques de fluorescence.

La microsonde LAMMA et l'IR-TF permettent de donner des informations analytiques à caractère structural sur les minéraux et les macéraux globalement et ponctuellement.

Deux techniques spectroscopiques semblent tout à fait adaptées pour suivre les processus d'oxydation : l'IR-TF et la R.M.N. du solide.

Enfin, les résultats par R.P.E. peuvent être mis en relation avec beaucoup d'autres et méritent d'être étendus à d'autres charbons.

L'ensemble de ces résultats spectroscopiques est cohérent et encourageant; il montre la complémentarité des techniques (c'est-à-dire l'aptitude de confronter rapidement les divers résultats entre eux). De plus, l'ensemble de ceux-ci permet de mieux cerner les écarts et les variations structurales des charbons et des groupes de macéraux. Par la suite, cette méthodologie peut être étendue aux résidus solides ou liquides des différentes conversions du charbon.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) GRELLING J.C.
Petrographie and fluorescence spectral properties of liptinite and vitrinite coal macerale.
Gas research institute. Final Report. 1984.
(2) CRELLING J.C., BENSLEY D.F.
Chemistry and Characterization of coal macerals.
Ed. R.E. Winans, J.C. Crelling. ACS. Washington D.C. 1984.
(3) DIESSEL C.F.K.
Fuel 1985, 64, 1542.
(4) ALPERN B.
Les Sciences. Alpha. 1976, 106, 171.
(5) DYRKACZ G.R., HORWITZ E.P.
Fuel 1982, 61, 3.
(6) SPEIGHT J.G.
The Chemistry and Technology of Coal.
Chemical industries, cd. M. Dekker, inc. 1983, p. 188.
(7) VANDERBORTH, JONES C.E.R.
Analytical chemistry 1983, 55, 527.
(8) DUTTA P.K., TALMI Y.
Fuel 1982, 61, 1241.
(9) MEUZELAAR H.L.C., HARPER A.M., HILL G.R., GIVEN P.H.
Fuel 1984, 63, 640.
(10) ST JOHN G.A., BUTTRIL S.E., ANBAR J.R.
Organic Coal Chemistry - ACS - Symposium series 71 - 1978.
(11) MEUZELAAR H.L.C., Mc CIENNEN W.H., TOMLINSON J.H., POPE D.L.
Conférence Internationale sur la Science du charbon.
Düsseldorf 1981, p. 816-821.
(12) LUMPKIN H.E., ACZEL T.
Organic Coal Chemistry - ACS - Symposium series 71-1978.
(13) WINANS R.E., DYRKACZ G.R., Mc BETH R.L., SCOTT R.G., HAYATSU R.
Conférence Internationale sur Science du charbon.
Düsseldorf 1981, p. 22-27.
(14) GAINES A.F., PAGE F.M.
Fuel 1983, 62, 1041.
(15) SCHULTEN H.R.
Fuel 1982, 61, 670.
(16) MEUZELAAR H.L.C.,HAVERKAMP J., HILEMAN F.D.
Pyrolysis mass spectrometry of recent and fossil biomaterials - Vol. 3.
Elsevice Scientific publishing company 1982.
(17) LAMBOULE M.
Thèse, Université de Nancy I - 1984.
(18) KRIER G.
Mémoire CNAM - Université de Metz - 1985.
(19) VERDUN F.
Thèse. Université de Metz - 1985.
(20) BERTHE C.
Thèse. Université de Metz - 1983.
(21) KRIER G., VERDUN F., MULLER J.F.
Frezeniuz Z Anal Chem 1985, 322, 379.

(22) MEUZELAAR H.L.C., HARPER A.M., PUGMIRE J., KARAS J.
International Jounal of Coal Geology 1984, 4, 143.
(23) WECHSUNG R., HEINEN H.J., HILLENKAMP F., KAUFMANN R.
Spetra 2000. 1985, 13 (101), 25.
(24) VERDUN F., MULLER J.F., KRIER G.
Laser Chemistry 1985, 5, 297.
(25) TOTINO E., KRIER G., MULLER J.F.
C.R. Acad. Sc. Paris (sous presse).
(26) DENOYER E., NATUSCH D.F.S., SURKYN P., ADAMS F.C.
Environ. Sci. Technal. 1983, 17, 457.
(27) MULLER J.F., KRIER G., VERDUN F., MULLER D.
Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process. 1985, 64, 127.
(28) GRIFFITHS P.R.
Chemical Infrared Fourier Transform
Spectroscopy, Wiley Interscience - New-York, 1975.
(29) BROWN J.K.
J. Chem. soc. 1955, 755.
(30) MILLAIS R., MURCHISON D.G.
Fuel 1969, 48, 247.
(31) MURCHISON D.G.
Coal Science. Advances in Chemistry. series 55
Amer. Chem. Soc. Washington D.C. 1966, 307.
(32) SOLOMON P.R., CARANGELO R.M.
Fuel 1982, 61, 663.
(33) PAINTER P.C., STARSINIC M., SQUIRES E., DAVIS A.A.
Fuel 1983, 62, 742.
(34) TOOKE P.B., GRINT A.
Fuel 1983, 62, 1003.
(35) SOBKOWIAK M., REISSER E., GIVEN P., PAINTER P.
Fuel 1984, 63, 1245.
(36) STARSINIC M., OTAKE Y., WALKER P.L., PAINTER P.C.
Fuel 1984, 63, 1002.
(37) KUEHN D.W., SNYDER R.W., DAVIS A., PAINTER P.C.
Fuel 1982, 61, 682.
(38) RIESSER B., STARSINIC M., SQUIRES E., DAVIS A., PAINTER P.C.
Fuel 1984, 63, 1253.
(39) SENFTLE J.T., KUEHN D., DAVIS A., BROZOSKI B., RHOADS C., PAINTER P.C.
Fuel 1984, 63, 245.
(40) DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A., SOLOMON P.R.
Fuel 1984, 63, 536.
(41) KUEHN D.W., DAVIS A., PAINTER P.C.
Chemistry and Caracterization of Coal Macerals
Winans R.E., Crelling J.L., Am. Chem. Soc.
Symp. ser. 252 (1984).
(42) GUILIANO M., MILLE G., KISTER J., DOU H.
Spetra 1985, 13 (103), 35.
(43) KISTER J., GUILIANO M., TOTINO E., MULLER J.F.
C.R. Acad. Sc. Paris (sous presse).
(44) GUILIANO M., MILLE G., KISTER J., DOU H.
Analysis 1984, 12, 201.
(45) PAINTER P.C., SNYDER R.W., STARSINIC M., COLEMAN M., KUEHN D.W., DAVIS A.
Applied Spectros. 1981, 35, 475.
(46) KISTER J., GUILIANO M., REYMOND H., MILLE G., DOU H.
J. Enriron. Anal. Chem. 1985 (sous presse).

(47) GERSTEIN B.C.
Anal. Chem. 1983, 55 (7), 781.
(48) GERSTEIN B.C.
Anal. Chem. 1983, 55 (8), 899.
(49) PINES A., GIBBY M.G., WAUGH J.S.
J. Chem. Phys. 1973, 59, 569.
(50) ANDREW E.R.
Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1971, 8, 1.
(51) SCHAEFER J., STEJSKAL E.E.
J. Am. Chem. Soc. 1975, 98, 1031.
(52) HARTMANN S.R., HAHN E.L.
Phys. Rev. 1962, 128, 2042.
(53) LADNER W.R., STACY A.E.
Fuel 1961, 40, 295.
(54) WEBSTER D.S., LYNCH L.J.
Fuel 1981, 60, 549.
(55) RIPMEESTER J.A., COUTURE C.H., MAC PHEE J.A., NANDI B.N.
Fuel 1984, 63, 522.
(56) CALKINS W.H., HAGAMAN E., ZELDES H.
Fuel 1984, 63, 1113.
(57) HAVENS J.R., KOENIG J.L., PAINTER P.C.
Fuel 1982, 61, 393.
(58) RETCOFSKY H.L., FRIEDEL R.A.
Anal. Chem. 1971, 43, 485.
(59) RETCOFSKY H.L., FRIEDEL R.A.
J. Phys. Chem. 1973, 77, 68.
(60) VANDERHART D.L., RETCOFSKY H.L.
Fuel 1976, 55, 202.
(61) MACIEL G.E., BARTUSKA V.J.. MIKNIS F.P.
Fuel 1979, 58, 391.
(62) BARTUSKA V.J., MACIEL G.E., SCHAEFER J., STEJSKAL E.O.
Fuel 1977, 56, 354.
(63) HAVENS J.R., KOENIG J.L., KUEHN D., RHOADS C., DAVIS A., PAINTER P.C.
Fuel 1983, 62, 936.
(64) DEREPPE J.M., BOUDOU J.P., MOREAUX C., DURAND B.
Fuel 1983, 62, 575.
(65) DUBOIS MURPHY P., CASSADY T.J., GERSTEIN B.C.
Fuel 1982, 61, 1233.
(66) BOTTO R.E., WINANS R.E.
Fuel 1983, 62, 271.
(67) BURGAR M.I.
Fuel 1984, 63, 1621.
(68) ALEMANY L.B., GRANT D.M., PUGMIRE P.J., STOCK L.M.
Fuel 1984, 63, 513.
(69) PACKER K.J., HARRIS R.K., KENWRIGHT A.M., SNAPE C.E.
Fuel 1983, 62, 999.
(70) RETCOFSKY H.C., VANDERHART D.L.
Fuel 1978, 57, 421.
(71) PUGMIRE R.J., ZILM K.W., WOOLFENDEN W.R., GRANT D.M., DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A., HORWITZ E.P.
Org. Geochem. 1982, 4, 79.
(72) WILSON M.A., PUGMIRE R.J., KARAS J., ALEMANY L.B., WOOLFENDEN W.R., GRANT D.M.
Anal. Chem. 1984, 56, 933.
(73) PUGMIRE R.J., ZILM K.W., GRANT D.M., LARTER S.R., ALLEN J., SENFTLE J.T., DAVIS A., SPACKMAN W.
New Approaches in Coal Chemistry. ACS Symp. Ser. 169, 1981, 23.

(74) PAINTER P.C., KUEHN D.W., STARSINIC M., DAVIS A., HAVENS J.R., KOENIG J.L.
Fuel 1983, 62, 103.
(75) ZILM K.W., PUGMIRE R.J., LARTER S.R., ALLAN J., GRANT D.M.
Fuel 1981, 60, 717.
(76) MACIEL G.E., SULLIVAN M.J., PETRAKIS L., GRANDY D.W.
Fuel 1982, 61, 411.
(77) TEKELY P., BRONDEAU J., MARCHAL J.P., DELPUECH J.J.
Anal. Chem. (sous presse).
(78) TEKELY P., NICOLE D., DELPUECH J.J., TOTINO E., MULLER J.F.
Fuel Eng. Proc. (sous presse).
(79) DIXON W.T.
J. Magn. Reson. 1981, 44, 220.
(80) DIXON W.T.
J. Magn. Reson. 1982, 49, 341.
(81) LEGRAND A.P.
L'Actualité Chimique - Mars 1985, 27.
(82) OPELLA S.J., FREY M.H.
J. Am. Chem. Soc. 1979, 101(9), 5854.
(83) SULLIVAN M.J., MACIEL G.E.
Anal. Chem. 1982, 54, 1606.
(84) HAGAMAN E.W., WOODY M.C.
Fuel 1982, 61, 53.
(85) TEKELY P., DELPUECH J.J.
Journal de Chimie Physique 1985, 7-8, 82.
(86) VAN KREVELEN D.W.
Coal, Elsevier, Amsterdam (1961).
(87) RETCOFSKY H.L.
Coal Science Technology Vol. 1
eds. M.L. Gorbaty, J.W. Larsen, I. Wender
Academic, New-York, 1982, p. 43.
(88) Chemistry of Coal Utilization
Sed. supp. vol., Ed. M.A. Elliot, 1981, p. 241.
(89) AUSTEN D.E.G., INGRAM D.J.E., GIVEN P.H., BINDER C.R., HILL L.W.
Coal Science, ed. P.H. Given, A.C.S., 1966, 55, 344.
(90) RETCOFSKY H.L., THOMPSON G.P., HOUGH M., FRIEDEL R.A.
Organic Chemistry of Coal, ed. J.W. Larsen,
A.C.S. Sym. ser., 1978, 71, 142.
(91) KWAN C.L., YEN T.F.
Anal. Chem. 1978, 51(8), 1225.
(92) SILBERNAGEL B.G., GEBHARD L.A., DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A.
Chemistry and Characterization of Coal Macerals.
Eds R.E. Winancs, J.C. Crelling
ACS Symp. Ser. 252, 1984, p. 121.
(93) JEUNET A., NICKEL B.
Travaux à paraître.
(94) DAVIDSON R.M.
Coal Science Technology. Vol. 1
eds. M.L. Gorbaty, J.W. Larsen, I. Wender
Academic, New-York, 1982, p. 125.
(95) PETRAKIS L., GRANDY D.W.
Anal. Chem. 1978, 50(2), 303.

3 ème PARTIE :

EFFETS DU BROYAGE ET DE L'OXYDATION SUR LES PROPRIETES DES CHARBONS ET DE LEURS MACERAUX

I - INTRODUCTION

Le niveau de finesse du broyage du charbon est apparu très vite comme un facteur très important qu'il convenait de maîtriser (cf. Chapitre V, § 2,6 - 1ère partie). La déminéralisation n'est optimale que si les particules ont un diamètre $\leqslant$ 10 µm. Il en est de même pour la séparation des groupes de macéraux par C.G.D.

Nous avons remarqué, au cours de ces opérations, que les charbons très finement broyés s'oxydaient très rapidement même si les opérations se faisaient sous eau déminéralisée non dégazée. Il en était de même pour les fractions macérales obtenues par C.G.D. Cela nous a conduit, d'une part à mettre au point un protocole opératoire très strict pour éviter toute oxydation au cours de ces opérations (cf. 1ère partie), d'autre part à étudier plus précisément l'influence que l'oxydation, même partielle, pouvait avoir sur les propriétés des charbons notamment au niveau de leur densité.

Une autre conséquence du broyage très fin, non prévisible, est apparue lors de la pyrolyse des charbons ou des fractions macérales enrichies ainsi broyés. Les cokes qui en résultaient ne comportaient plus que de petites tailles d'orientation moléculaire pour les unités structurales de base, dans les histogrammes correspondants, alors que ce n'était pas le cas lorsque les mêmes charbons avaient été broyés grossièrement (J.N. ROUZAUD).
Cette partie présente les principaux résultats obtenus dans ce contexte, certains d'entre eux obtenus en étroite collaboration avec J.N. ROUZAUD (Université d'Orléans).

II - CONTROLE DU DEGRE DE DEMINERALISATION SUR DES CHARBONS FINEMENT BROYES

Si le taux de matière minérale excède 0,1 % à 0,5 %, il est relativement aisé d'identifier les espèces présentes parspectroscopieIR en transformée de Fourier (cf. Chapitre III - 2ème partie). Par contre, en-dessous de tels taux, seule la spectrométrie de masse par impact laser LAMMA permet un contrôle rapide. En effet, dès que l'on analyse des microparticules de taille comprises entre 0,5 et 4 µm, les seuils de détection de la plupart des éléments naturels se situent entre 1 et 20 ppm.
L'analyse est à la fois ponctuelle (on peut identifier dans le lot une particule essentiellement minérale: par exemple un grain de pyrite résiduel) et statistique lorsque l'on accumule des résultats relatifs à un grand nombre de particules analysées par impact laser. A chaque impact correspond un spectre qui est stocké en mémoire d'un ordinateur (cf. Chapitre II, 2ème partie). Celui-ci fournit un spectre moyen significatif à condition que la loi des grands nombres soit respectée.

Ainsi, la figure 70 présente les spectres d'un charbon (a) avant et (b) après déminéralisation par HCl et HF. Dans le spectre du charbon brut (fig. 1a), les pics relatifs aux ions : Na^+ ($m/_z$ = 23), Al^+ ($m/_z$ = 27), K^+ ($m/_z$ = 39,41) sont saturés. Le lithium Li^+ ($m/_z$ = 7) est également détecté. Les pics correspondants à la matrice carbonée sont de faibles intensités : C_4^+ ($m/_z$ = 48), C_5H^+ ($m/_z$ = 61), C_6H^+ ($m/_z$ = 73), C_7H^+ ($m/_z$ = 85), $C_8H_2^+$ ($m/_z$ = 98), C_9H^+ (m/z = 109), $C_{10}H_2^+$ (m/z = 122), C_{11}^+ (m/z = 132). On remarque que les minéraux dominants (Al^+, Na^+, K^+, Li^+) disparaissent ou sont à peine détectés dans le spectre du charbon déminéralisé (fig.70b). Parallèlement, l'intensité relative des pics correspondants à la matrice carbonée augmente ($m/_z$ = 12, 24, 36, 37, 50, 61, 74, 85, 98, 109, 122, 133) nettement.

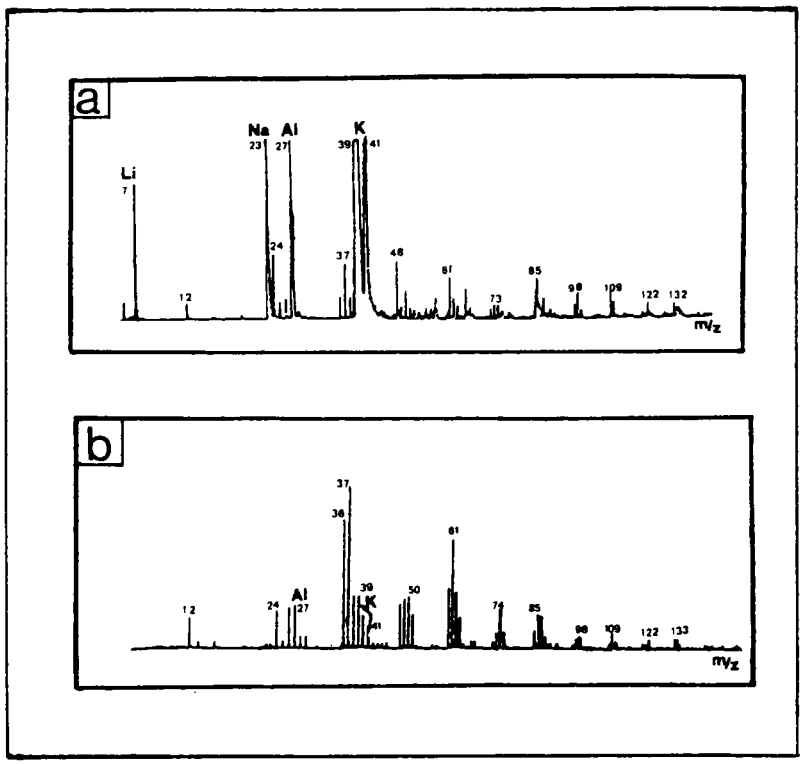


Figure 70 : Spectres LAMMA en ions positifs du charbon Sainte-Fontaine (E = 2 µJ ; sensibilité 1; retard 0,45; temps de vol : 20ns λ = 266 nm).

(a) charbon brut
(b) charbon déminéralisé.

Cependant, si un charbon finement broyé est soumis à une déminéralisation trop poussée sous atmosphère inerte (7 h de contact avec HCl puis HF), tous les éléments minéraux ont certes disparu du spectre LAMMA (ce qui indique des niveaux de concentration inférieurs au ppm), mais le spectre RMN^{13}C (PC - RAM) (cf. chapitre IV - 2ème partie) correspondant est modifié.
Celui-ci révèle une perte d'intensité importante des pics relatifs aux carbones aliphatiques ayant un déplacement chimique compris entre 30 et 60 ppm. Ceci semblerait prouver que les carbones sp_3 constitueraient les points d'attaque principaux au cours de ce traitement acide. S'agit-il d'une réaction de dépolymérisation ? Il est, dans l'état actuel des travaux, peut-être prématuré de l'affirmer.

Néanmoins, ceci nous a conduit à rechercher un protocole de déminéralisation qui soit un compromis satisfaisant pour atteindre une bonne déminéralisation tout en observant une faible diminution des pics entre 60 et 30 ppm.
A partir d'un charbon finement broyé, accentuant ainsi la libération de la matière minérale, un temps de contact de 2 heures avec HCl puis HF s'est avéré suffisant.

III - ETUDE DE L'OXYDATION DES CHARBONS

1 - Introduction

Les études relatives à l'oxydation des charbons sont très nombreuses (1 à 10). L'oxydation légère, difficile à détecter par les méthodes traditionnelles, a des effets dramatiques sur la thermoplasticité des charbons (5, 7, 9, 11). Le facteur le plus sensible semble être la fluidité mesurée à l'aide du plastomètre Gieseler, qui baisse rapidement pour un charbon oxydé (5, 7).

GRINT et coll. (7) estiment que cette perte de fluidité est un effet de surface et qu'un broyage partiel d'un charbon oxydé permet de retrouver une partie de la fluidité d'origine. D'après ces auteurs, l'oxygène est adsorbé à la surface des particules de charbon, conduisant à la formation de groupements O-H favorisant eux-mêmes des pontages en surface durant la carbonisation.

D'autres auteurs (9, 11) attribuent la baisse de l'indice de gonflement à la formation de pontages ethers durant l'oxydation.

La majorité des études situent l'attaque préférentielle de l'oxydation sur les chaînes aliphatiques des motifs structuraux du charbon (1,2,3,4) avec formation de groupements carbonyles, carboxyliques ou peroxydes (6). MAC PHEE et coll. (12) suggèrent pour leur part que la partie aromatique est plus modifiée que la partie aliphatique durant l'oxydation. Cette constatation est en contradiction avec les études précédentes. Ceci montre que les mécanismes de l'oxydation ne sont pas encore bien compris car beaucoup de facteurs interviennent dans ces processus (granulométrie, nature du charbon, température...).
Pour notre part, nous avons recherché quels étaient les effets de l'oxydation des charbons chauffés en étuves ou après stockage à l'air sur des parcs.

2 - Résultats

2,1 - Variation de l'indice de gonflement avec la densité

L'indice de gonflement (I.G.) est le test le plus rapide de contrôle des propriétés cokéfiantes et agglutinantes du charbon.
Il est déterminé par chauffage (820°C en 150 s) d'un gramme de charbon (Ø < 0,2 mm) déposé dans un creuset.

Le "culot" de coke obtenu est comparé à une série de culots de profil type de référence et numérotés de 1 à 9. L'oxydation provoque une baisse de cet indice.

La technique de centrifugation en gradient de densité permet de déterminer la densité moyenne d'un charbon (cf. 1ère partie § VI - 3). Nous avons donc déterminé cette dernière sur 21 charbons afin de la comparer avec l'indice de gonflement. La figure 71 présente cette relation et les valeurs correspondantes sont regroupées sur le tableau 32 en Annexe I.

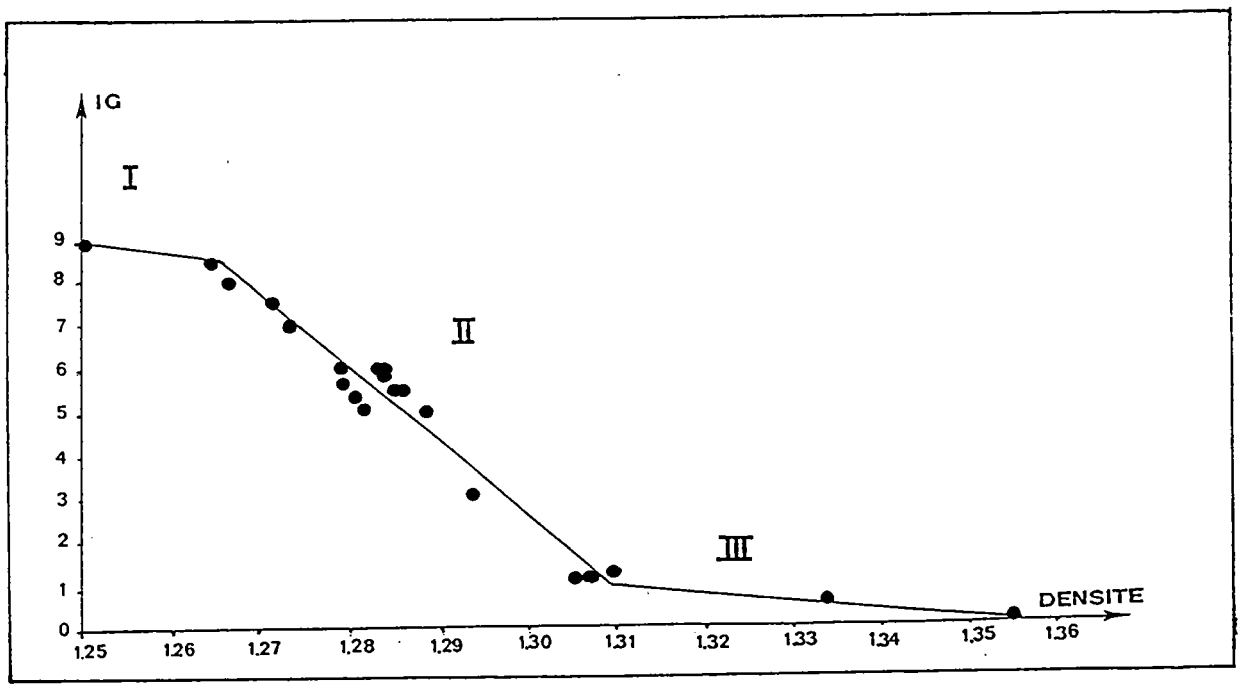


Figure 71: Variation de l'indice de gonflement avec la densité moyenne sur pur de charbons frais.

Nous avons séparé la distribution des points en trois zones :

I avec I.G. > 8,5, II avec 8,5 ⩽ I.G. ⩽ 1 et III avec I.G. < 1.

La zone II comprenant le plus de points peut être assimilée à une droite I.G. = - 173,6 d + 228,. ayant comme coefficient de corrélation r = 0,974, chiffre relativement bon compte tenu de la précision avec laquelle l'indice de gonflement est mesuré (± 0,5).

2,2 - Comportement des charbons oxydés

Une relation similaire a été observée pour toute une série de charbons stockés sur parcs pendant 1 an (cf. tableau 33,Annexe I) et pour un charbon oxydé à l'étuve à différentes températures (figure 72) (cf. tableau 34 Annexe I).

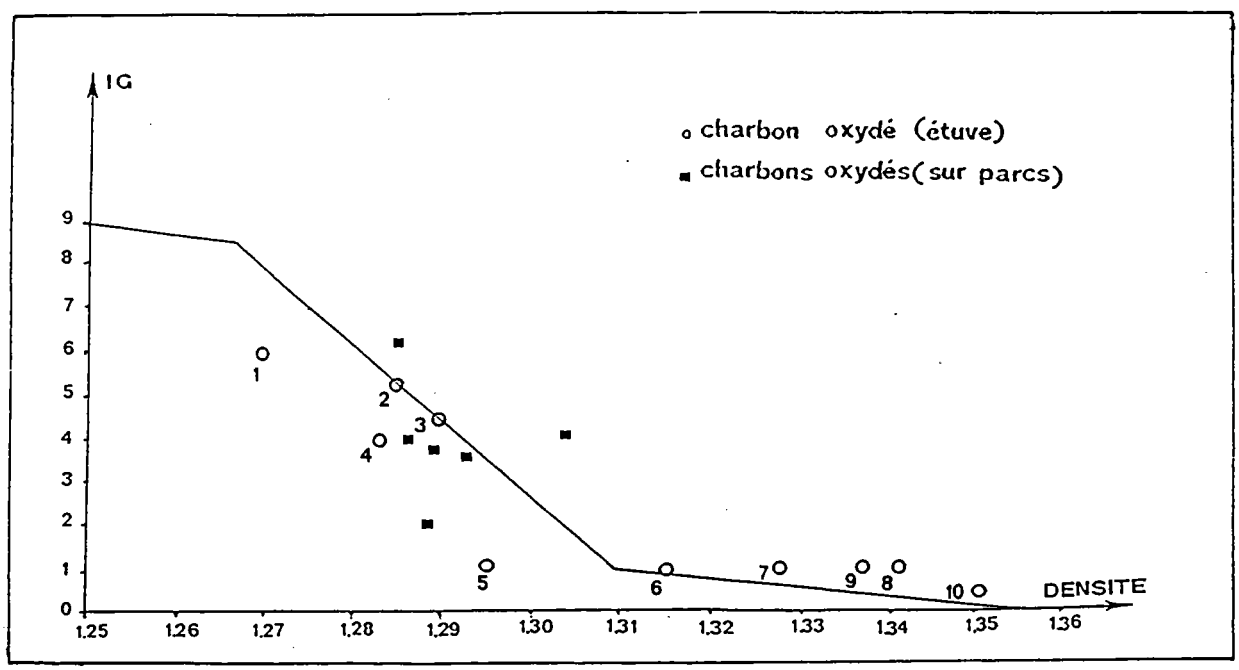


Figure 72: Variation de l'indice de gonflement avec la densité moyenne sur pur de charbons oxydés pendant 24 heures. Les points numérotés de 1 à 9 correspondent respectivement aux températures suivantes : 40°, 60°, 80°, 100°, 120°, 140°, 160°, 180° et 200°C. Le point 10 correspond à une température de 200°C pendant 144 heures.

On remarque que les charbons oxydés sur parcs se caractérisent par un I.G. en moyenne compris entre 6 et 2 alors que les charbons de départ ont des valeurs d'I.G. comprises entre 5 et 8. L'oxydation se traduit donc globalement par une baisse de l'indice de gonflement et une augmentation de la densité. Cependant, ceci n'est pas systématique, bien que, dans le cas de l'oxydation artificielle du charbon, l'accroissement de la densité suive globalement l'augmentation de la température d'oxydation (seul le point 4 correspond à une régression).
En effet, certains d'entre eux ne se différentient pratiquement pas des charbons frais. Pour généraliser cette étude, il faudrait multiplier les expériences à partir d'une grande variété de charbons.

Cependant, il est possible de relier linéairement la densité moyenne des charbons mesurée par C.G.D. avec leur "pouvoir calorifique sur pur" (cf. fig.73) que ce soit pour des charbons frais, stockés à l'air, ou oxydés en étuve. Ceci montre que le pouvoir calorifique diminue de façon sensible au fur et à mesure que le taux d'oxygène croît.
C'est particulièrement net pour le charbon chauffé à 200°C pendant 144 heures.

Il n'est donc pas étonnant de pouvoir relier la densité et le rapport atomique O/C et ce pour le charbon oxydé pendant 24 heures à différentes températures (cf. fig.74). Le point noté "o" sur cette figure représente le charbon frais de départ.

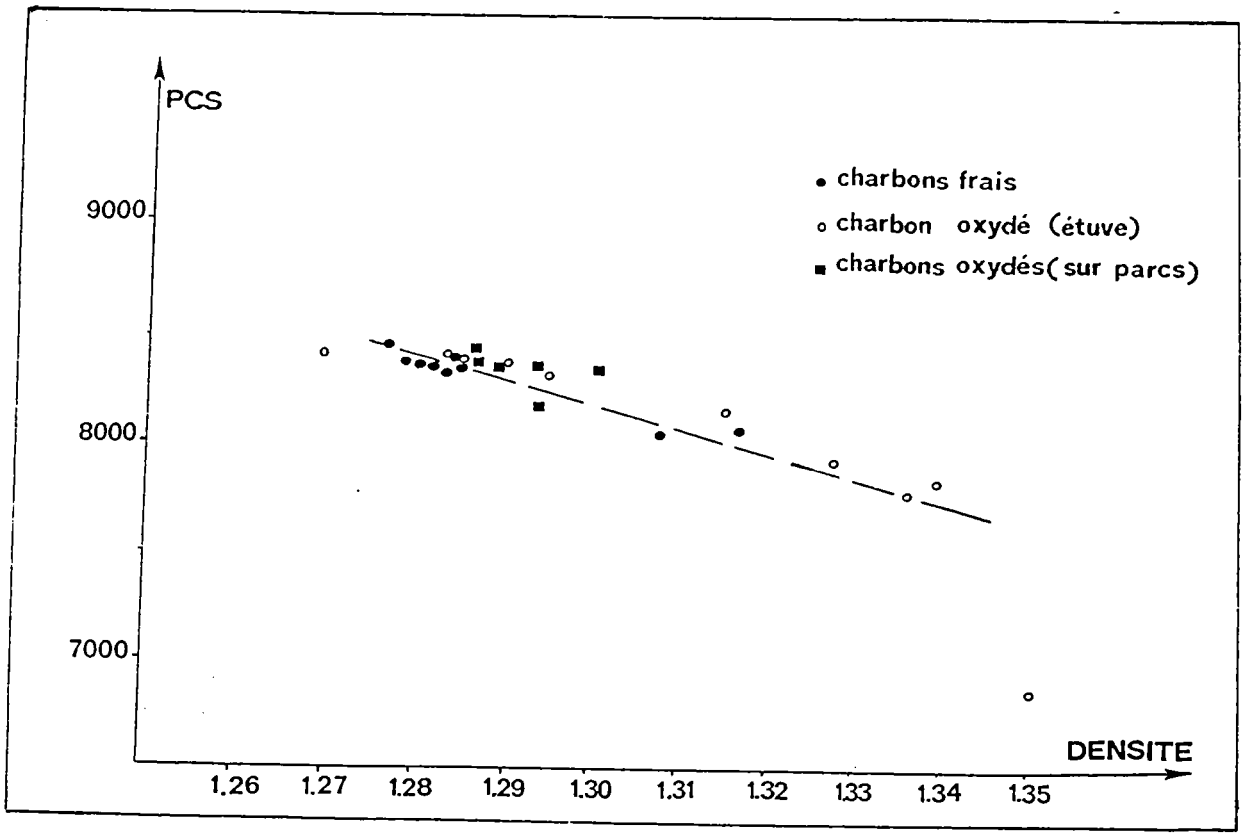


Figure 73: Variation du PCS/pur avec la densité moyenne.

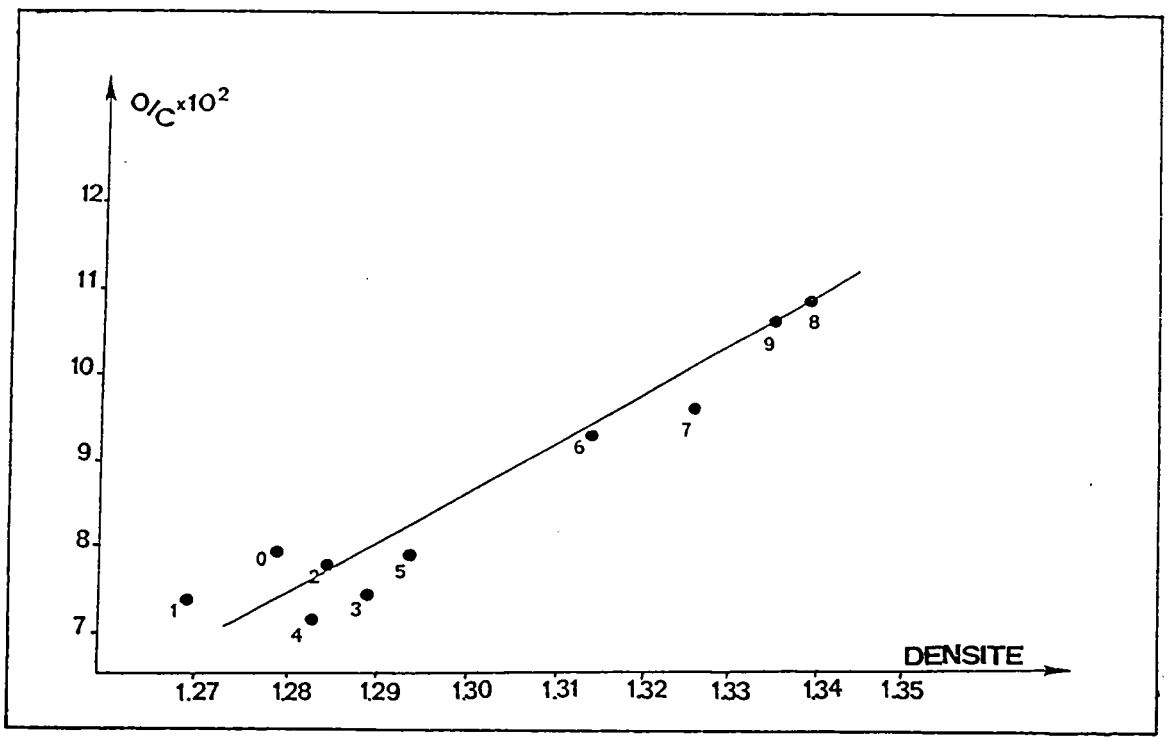


Figure 74 : Variation de rapport atomique O/C avec la densité moyenne du charbon oxydé à l'étuve.

Parallèlement, le pouvoir agglutinant du charbon oxydé à l'étuve baisse avec la densité (cf. fig.75). Ce permier appelé Indice ROGA est l'aptitude de liant du charbon pour former, à partir d'un mélange charbon et "d'inertes" (anthracite), un coke bien fondu, dont la résistance à l'abrasion est élevée. Un charbon n'ayant pas de pouvoir agglutinant n'est pas carbonisable dans les fours à coke. La courbe (fig.75) fait apparaître un palier (Indice ROGA 16) ou l'indice ROGA atteint une valeur quasi-constante et s'annule pour l'échantillon 10.

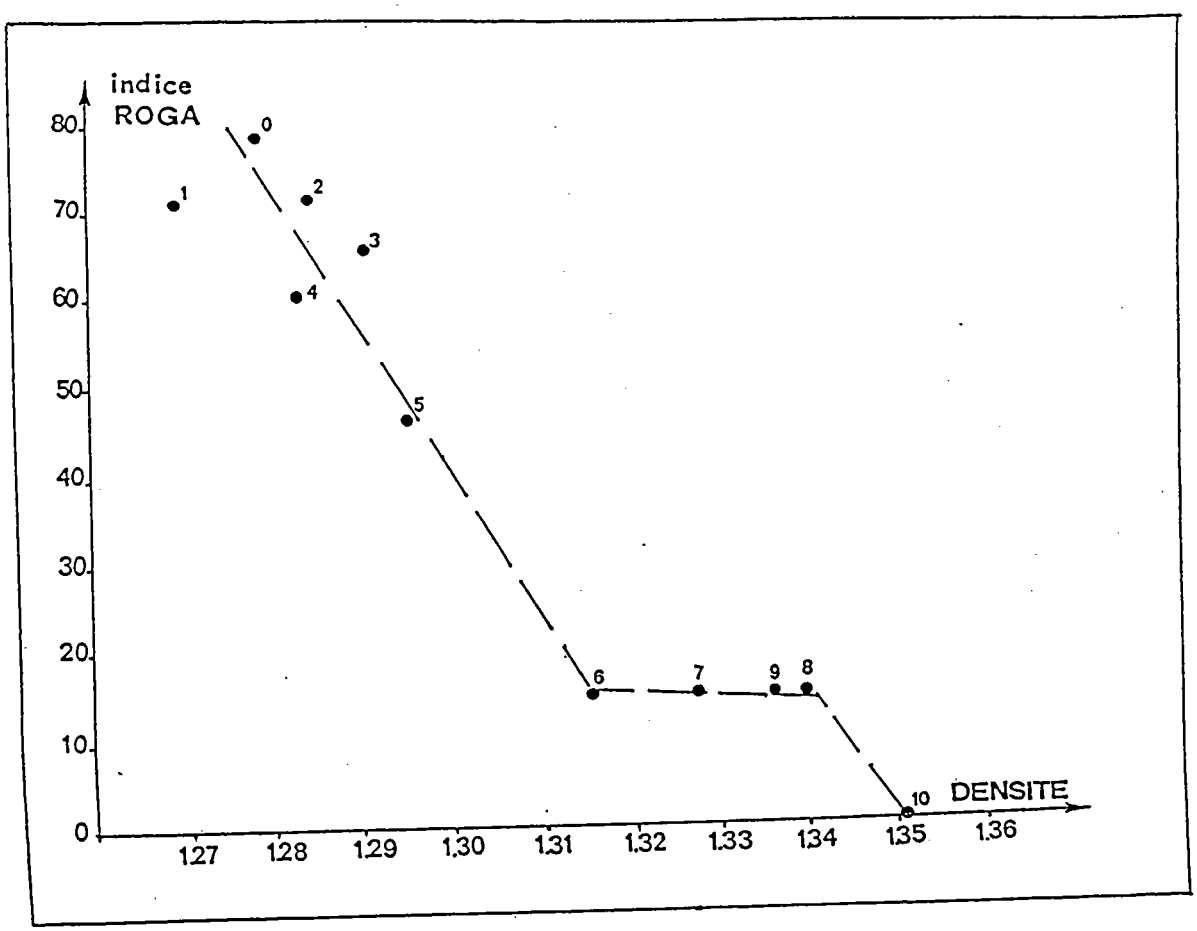


Figure 75: Variation de l'indice ROGA avec la densité (charbon oxydé.

IV - ETUDE DE LA PYROLYSE

1 - Introduction

Les études de pyrolyse des macéraux sont assez peu fréquentes dans la littérature et commencent à se développer avec l'apparition de techniques de séparations des charbons.

CALKINS et coll.(13, 14, 15, 16) mettent en évidence, par R.M.N. ^{13}C PC/RAM, la présence de chaînes polyméthyléniques dans les charbons (13), dont les proportions suivent les taux d'oléfines (éthylène, propylène, butadiène) obtenus par pyrolyse flash des charbons (850°C). Lors d'expériences à plus basse température (600°C), la pyrolyse produit des goudrons contenant des polyméthylènes précurseurs d'oléfines (14). Ces dernières apparaissent à des températures de pyrolyse supérieures (700 - 1 000°C) et résultent du craquage de longues chaînes méthyléniques qui font partie de la structure du charbon ou y sont "piégées"(15).
Les taux d'oléfines produites par pyrolyse flash, augmentent pour les macéraux dans le sens Inertinite, Vitrinite, Exinite (16).

Le Laboratoire Marcel MATHIEU (Orléans) a spécialement développé des techniques de microscopie électronique à haute résolution (par transmission) afin d'étudier les matériaux mal organisés. Ces méthodes se sont révélées intéressantes pour suivre les processus de carbonisation à l'échelle atomique et permettent d'étudier la microtexture des cokes obtenus par pyrolyse à 1 000°C (17,18).
Elles ont été appliquées aux fractions enrichies en macéraux également pyrolysées à 1000°C.
Les charbons contiennent des unités structurales de base (USB) d'une taille inférieure à 10 Å (17). Ce sont des structures polyaromatiques planes de 4 à 12 cycles, soit isolées, soit empilées par deux ou trois.

Elles sont reliées par différents groupements hydrogénés et oxygénés, progressivement éliminés au cours de la houillification ou de la pyrolyse. Au cours du traitement thermique, les matières carbonées passent par une phase plastique plus ou moins prononcée avant de se resolidifier sous forme de semi-coke, vers 500°C. Elles forment ensuite un coke (> 1 000°C) dont les propriétés physico-chimiques dépendent du charbon de départ (17, 18, 19).

Juste avant la resolidification apparaît une orientation moléculaire locale (OML) des USB et une texture poreuse. Chaque paroi poreuse est constituée d'une orientation moléculaire homogène. La taille des orientations moléculaires est d'autant plus grande que le rapport atomique O/H, au moment où s'établit l'orientation moléculaire, est plus faible (20, 21, 22). Les matériaux présentant donc les rapports O/H les plus faibles, donnent des carbones lamellaires où les unités structurales sont parallèles sur plusieurs microns. Au contraire, les matériaux qui ont les rapports O/H les plus élevés ne présentent que de petites orientations moléculaires (< 100 Å). Dix classes de taille d'orientation moléculaire ont été définies depuis la classe 1 (< 100 Å) jusqu'à la classe 10 (lamelles planes). Des histogrammes présentant les taux relatifs des différentes tailles des orientations moléculaires, caractéristiques de chaque coke, peuvent ainsi être établis.

2 - <u>Pyrolyse des macéraux</u> (J.N. ROUZAUD - UNIVERSITE D'ORLEANS)

Les premiers essais de pyrolyse des concentrés de macéraux du charbon Sainte-Fontaine broyé grossièrement (< 30 µm), montrent que les cokes issus des concentrés en vitrinite présentent des orientations moléculaires plus petites que celles obtenues pour les concentrés d'exinite et ce en accord avec les rapports O/H de ces échantillons.

Les résultats concernant les charbons et macéraux broyés plus finement (< 10 µm) sont en cours d'exploitation et doivent être confirmés par une plus large gamme d'échantillons.

Cependant, les premières expériences ont mis en évidence la dégradation des propriétés cokéfiantes et la diminution des OML après un broyage trop poussé. Il a donc fallu mettre en place un protocole adapté à l'étude d'échantillons d'une telle granulométrie et ce par un changement de la loi de chauffe de la pyrolyse. Les résultats obtenus sont alors concluants et comparables à ceux issus d'un broyage grossier (Ø ⩾ 30 µm). Ce changement de comportement des charbons finement broyés au cours de la pyrolyse à haute température doit pouvoir être expliqué. Il est cependant nécessaire de poursuivre les travaux avant de conclure *. Notons également qu'un broyage fin provoque parallèlement une amorphisation des échantillons. Ceci a été montré par diffraction des rayons X (J.M. GUET du Laboratoire de Cristallographie d'Orléans).

V - CONCLUSION

L'ensemble des travaux reportés dans cette partie, bien qu'ils doivent être complétés, prouvent l'importance capitale du broyage.

L'obtention de fines particules est nécessaire pour que la déminéralisation soit complète et que la séparation des groupes de macéraux soit la plus efficiente possible.

Cette finesse des grains implique un certain nombre de précautions et des méthodologies adaptées.

(*) J.N. ROUZAUD et coll. - Rapport MRT, en cours.

1) En premier lieu, il est impératif de mener les opérations de déminéralisation et centrifugation le plus possible à l'abri de l'air et avec de l'eau parfaitement dégazée. Sinon les particules s'oxydent très rapidement et leurs propriétés ne peuvent plus être comparées à celles d'origine. Une oxydation se traduit par une augmentation de la densité moyenne, par une baisse de l'indice de gonflement et de l'indice ROGA sans que pour autant l'analyse élémentaire soit fortement modifiée.

2) La mesure rapide de la densité moyenne par C.G.D. est un critère sensible pour évaluer rapidement le degré d'oxydation des charbons. Il devrait être intéressant à l'avenir de suivre parallèlement le degré d'oxydation par IR à transformée de FOURIER.

3) Il est, par ailleurs, nécessaire de modifier le protocole de visualisation des fractions enrichies en groupes de macéraux par microscopie optique (cf. chapitre I - 2ème partie), tant au niveau de l'enrobage polymérique des particules, que du polissage, du grossissement optique ou de la lumière d'éclairement (sourve UV). A l'heure actuelle, la microscopie fluorescente semble être le meilleur secours. Il est cependant fort coûteux.

4) Le protocole d'analyse microtexturale par microscopie électronique doit être également modifié surtout au niveau des allures de chauffe des pyrolyses (J.N. ROUZAUD).

Le maximum de précautions prises au départ lors des opérations de séparation des groupes de macéraux, nous apparaît maintenant largement justifié par les faits et cela nous a permis, en collaboration avec d'autres équipes, d'avoir une approche originale intégrant d'emblée l'optimisation de la séparation des macéraux et le maintien de leur propriété à postériori.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) TEKELY P., NICOLE D., DELPUECH J.J., TOTINO E., MULLER J.F.
First International Rolduc Symposium on Coal Science, Amsterdam, 1986.
(2) HAVENS J.R.,KOENIG J.L., KUEHN J.L., RHOADS C., DAVIS A., PAINTER P.C.
Fuel 1983, 62, 936.
(3) GUILIANO M., KISTER J., MILLE G., DOU H.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1986
(accepté pour publication).
(4) GETHNER J.S.
Fuel 1985, 64, 1443.
(5) HUFFMAN G.P., HUGGINS F.E., DUNMYRE G.R., PIGNOCCO A.J., MOU-CHING LIN
Fuel 1985, 64, 849.
(6) KAJI R., HISHIUNUMA Y., NAKAMURA Y.
Fuel 1985, 64, 297.
(7) GRINT A., PERRY D.L.
Proceed. Intern. Conf. Coal Science, Sydney 1985, p. 879.
(8) RHOADS C.A., SENFTLE J.T., COLEMAN M., PAINTER P.C.
Fuel 1983, 62, 1387.
(9) WACKOWASKA H.M., NANDI B.M., MONTGOMERY D.S.
Fuel 1974, 53, 212.
(10) PAINTER P.C., SNYDER R.W., PEARSON D.E., KWONG J.
Fuel 1980, 59, 282.
(11) IGNASIAK B.S., NANDI B.N., MONTGOMERY R.
Fuel 1979, 49, 214.
(12) MAC PHEE J.A., NANDI B.N.
Fuel 1981, 60, 169.
(13) CALKINS W.H., HAGAMAN E., ZELDES H.
Fuel 1984, 63, 1113.
(14) CALKINS W.H., TYLER R.J.
Fuel 1984, 63, 1119.
(15) CALKINS W.H.
Fuel 1984, 63, 1125.
(16) CALKINS W.H., HOUSEPIAN B.K., DYRKACZ G.R., BLOOMQUIST C.A.A., RUSCIC L.
Fuel 1984, 63, 1228.
(17) ROUZAUD J.N., BENSAID F., OBERLIN A.
Entropie 1983, 113 - 114, 33.
(18) ROUZAUD J.N., OBERLIN A.
Proceed. Intern. Conf. Coal Science, Düsseldorf, Verlag, Glückhauf GmbH, Essen Germany 1981, p. 663.
(19) VOGT D.
Thèse. Université d'Orléans 1985.
(20) MONTHIOUX M., OBERLIN M., OBERLIN A., BOURRAT X.
Carbon 1982, 20, 167.
(21) JOSEPH D., OBERLIN A.
Carbon 1983, 21, 559.
(22) JOSEPH D., OBERLIN A.
Carbon 1983, 21', 565.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Avant de commencer cette étude, nous nous étions fixés plusieurs objectifs, à savoir :

- Mettre au point, en France, une technique de séparation des macéraux du charbon. Pour obtenir des quantités suffisantes de macéraux séparés et afin de mettre en oeuvre leurs caractérisations spectroscopiques complètes, mais aussi pour entreprendre leur pyrolyse.

- Déterminer les relations existantes entre les diverses caractéristiques spectrales (LAMMA, IR-TF, RMN, RPE) et les propriétés des macéraux.

- Rechercher les critères spectraux de la spectrométrie LAMMA utilisables pour l'analyse "in situ" d'échantillons de charbon.

Dans ce contexte, nous avons testé plusieurs techniques de séparation des macéraux :

- La flottation et la centrifugation différentielle qui ont été abandonnées car elles manquent de reproductibilité et ne permettent pas l'étude systématique des charbons. Elles nécéssitent également de trop grandes quantités de liqueurs denses.

- La centrifugation en gradient de densité (C.G.D.) adoptée pour notre étude a été améliorée :

  - par l'utilisation d'un intervalle de gradient réduit spécifique de chaque charbon qui permet d'affiner la résolution des courbes d'absorbance - densité

- par un broyage en phase humide sous eau déminéralisée et dégazée afin d'éviter au maximum les risques d'oxydation

- par la fabrication d'un prototype d'appareil de prise de suspensions de faible volume (0,5 ml), particulièrement adapté à la récupération des fractions en centrifugation analytique.

Pour les charbons français, caractérisés par une faible répartition en densité (notamment pour les charbons à coke), la meilleure technique consiste à faire une C.G.D. analytique ($\simeq$20 mg) et une fois la répartition en densité des groupes de macéraux connue pour un charbon donné, il est possible d'envisager une séparation par centrifugation différentielle sur de plus grandes quantités.

Beaucoup de travaux d'analyses spectroscopiques des macéraux sont parus ces dernières années. Pour notre part, nous nous sommes plutôt attachés à exploiter la complémentarité des résultats de différentes techniques d'analyses en phase solide.

La microsonde à impact laser LAMMA permet :

- un contrôle rapide de la bonne déminéralisation du charbon. Cette étape est indispensable avant toute séparation.

- l'évaluation du rapport H/C des charbons, des macéraux et des kérogènes.

Cette technique de haute résolution spatiale ($\simeq 1 \mu m$) est particulièrement adaptée à l'étude ponctuelle des échantillons. La reconnaissance d'hétérogénéités minérales ou organiques des charbons par microscopie optique permet d'envisager l'étude "in situ" des macéraux afin de s'affranchir de l'étape délicate qu'est la séparation par centrifugation en gradient de densité. De plus, ces études peuvent être étendues aux roches ou à divers matériaux hétérogènes.

L'IR-TF, en plein essor à l'heure actuelle, sera amenée à jouer un rôle prépondérant pour l'obtention d'informations structurales précises. Lors de cette étude, cette technique a permis :

- le contrôle des impuretés minérales dans les fractions macérales.

- l'évaluation de données structurales telles que : H aliphatique, H aromatique.

La R.M.N. ^{13}C état solide est une technique non destructive d'analyse globale qui permet d'évaluer le facteur d'aromaticité fa et d'estimer les changements structuraux au cours de l'oxydation.

La R.P.E. donne la concentration en radicaux libres R' et semble être une technique prometteuse pour différencier les charbons de haut rang.

La séparation des groupes de macéraux révèle son importance lors d'études de conversion du charbon telles que la pyrolyse. Nous avons commencé cette approche en collaboration avec I.N. ROUZAUD (ORLEANS).

En outre, cette étude a mis l'accent sur l'importance du degré de broyage et de la densité des échantillons. Cette dernière est reliée non seulement aux propriétés physico-chimiques des charbons (P.R.V., I.G....), mais également aux différents facteurs structuraux obtenus à l'aide des analyses spectroscopiques (H aliphatique, fa, R',...).

D'autre part, l'étude de l'oxydation est particulièrement importante, car ses effets sont dramatiques sur les propriétés thermoplastiques des charbons. La compréhension d'un tel mécanisme passe par l'étude groupée à l'aide des différentes techniques spectroscopiques complémentaires.

Cette étude a été essentiellement consacrée à la recherche des meilleures techniques et conditions de séparation tout en faisant appel dans la mesure du possible à des techniques nouvelles d'analyse de solides. Néanmoins, de nombreux points doivent encore être explorés et perfectionnés. Parmi eux, nous retiendrons les axes suivants. Sur le plan de la séparation des groupes de macéraux, il faut faire porter l'effort sur l'obtention de très grandes quantités de macéraux dans le but d'étudier leur réactivité (pyrolyse, hydroconversion) chimique propre et, par ailleurs, essayer de les séparer le plus finement possible (par ex. résinite) afin d'atteindre l'échelle des sub-macéraux. A ce niveau spectroscopique, de nombreux travaux sont en cours pour compléter les permiers résultats énoncés dans ce mémoire. Ce type d'étude ne peut être valablement conduit qu'en collaboration avec les équipes concernées.

Au cours de ce travail, deux facteurs très importants sont apparus : d'une part la finesse et la qualité du broyage dont les répercussions se retrouvent à tous les niveaux, d'autre part la sensibilité des charbons à l'oxydation surtout lorsqu'ils sont broyés; l'oxydation perturbe beaucoup plus que l'on ne pouvait le penser les propriétés physiques ou chimiques des charbons.
Là encore, il est nécessaire d'établir une synergie d'efforts pour mieux connaître les mécanismes fondamentaux de ce processus.

PARTIE EXPERIMENTALE

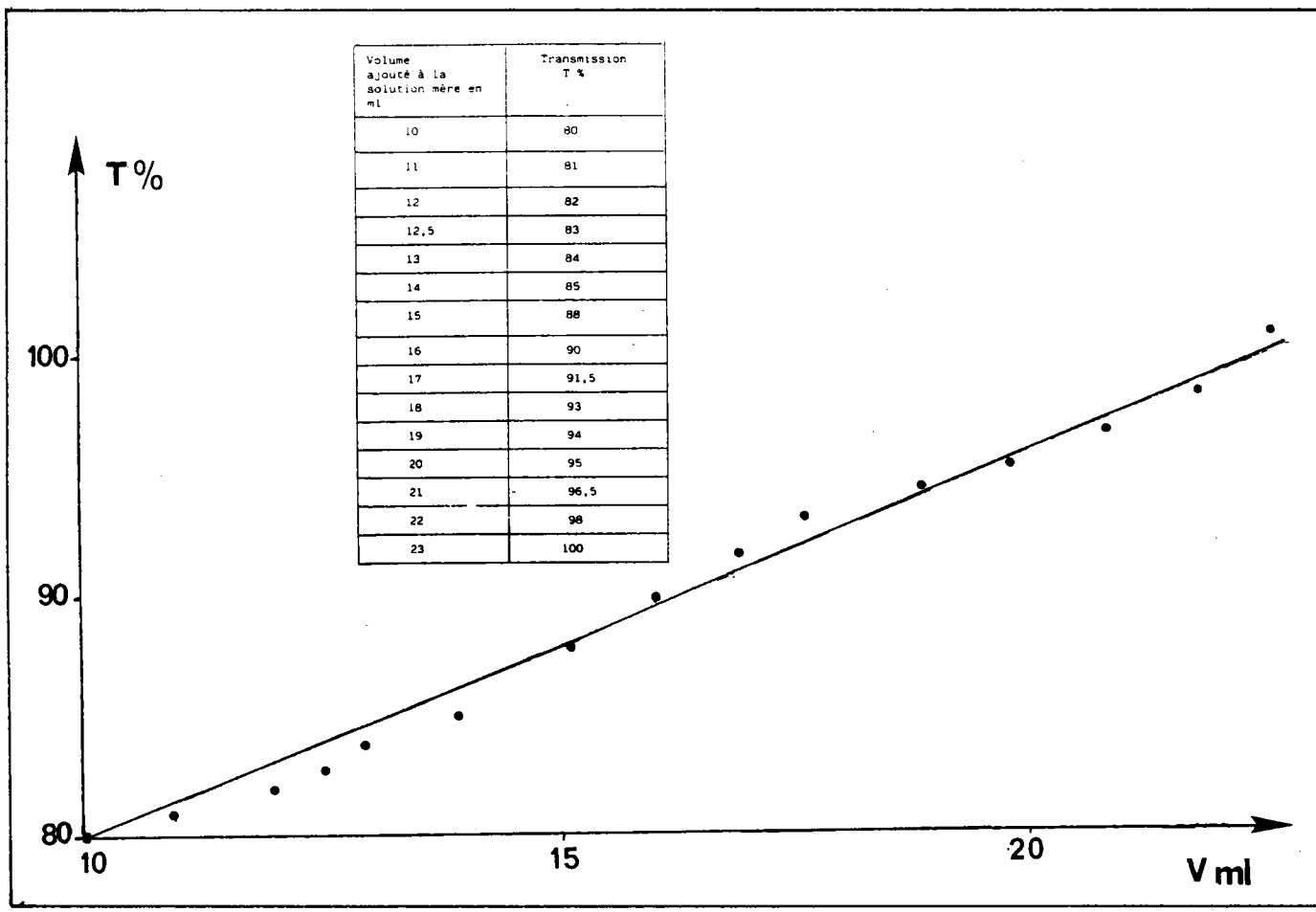
PARTIE EXPERIMENTALE

1 MODE OPERATOIRE DE LA CENTRIFUGATION DIFFERENTIELLE

Le tube (40 ml) est rempli d'un mélange homogène de la solution à centrifuger. On ajoute un surfactant pour éviter l'agrégation des particules de charbon. Ce surfactant non-ionique est le (polyoxyéthylène (23) lauryl ether) plus connu sous le nom commercial Brj R 35. Les solutions contiennent 8 mg de surfactant par ml. Le chlorure de Césium ne réagit pas avec le charbon et peut former des solutions de densité 1,9 par dissolution dans l'eau. Le charbon (50 mg) broyé (< 60 um, broyeur à galets) est placé au-dessus de la solution de plus basse densité. La centrifugation (10 000 tr/mn) s'opère dans un appareil classique avec des tubes à angles fixes (45°), cela pendant 1 heure et à 25°C. La suspension est récupérée par aspiration. La densité de la solution est déterminée par son indice de réfraction et cela sur un réfractomètre d'Abbe. Le tableau 1 en Annexe I donne la corrélation indice de réfraction densité pour les solutions de chlorure de césium à 25°C.

La concentration de particules en suspension est estimée à l'aide d'un spectrophotomètre calé à 700 nm (principe de la néphélométrie). Le culot résiduel, obtenu au fond du tube après centrifugation, est placé dans une solution de densité supérieure. Les opérations sont identiques et se poursuivent jusqu'à disparition du culot. On obtient ainsi les courbes absorbance en fonction de la densité. Elles sont représentatives de la répartition en densité d'un charbon.

Nous avons pu vérifier que le coefficient de transmission varie proportionnellement à la concentration du charbon en suspension.
Pour cela, nous avons placé ce dernier dans une solution de chlorure de Césium de densité 1,205. La suspension est progressivement diluée à l'aide d'une solution de même densité. Le coefficient de transmission a été mesuré avec des cuves ayant un chemin optique de 1 cm et cela dans un spectrophotomètre calé à 700 nm (BECKMAN DB-GT). La cuve de référence contient une solution de CsCl dans l'eau sans charbon en suspension. Les résultats sont exposés sur la figure 1.



Volume ajouté à la solution mère en ml	Transmission T %
10	80
11	81
12	82
12,5	83
13	84
14	85
15	88
16	90
17	91,5
18	93
19	94
20	95
21	96,5
22	98
23	100

Figure 1 : Corrélation transmission - concentration des particules de charbon.

Il y a donc bien une relation linéaire entre la transmission et la concentration de particules en suspension.

2 DEMINERALISATION DU CHARBON

Nous plaçons 6 g de charbon dans un erlen en polyéthylène contenant 50 ml d'acide chlorhydrique 5 N. La température de chauffage est 50-60°C, on mélange toutes les 20 mn. L'opération est arrêtée après 2 h pour une décantation de 10 mn. La suspension est filtrée (filtre P.T.F.E., 0,2 µm), lavée, puis le charbon est repris avec 15 ml d'eau. Nous ajoutons ensuite 50 ml d'acide fluorhydrique (40 %) en suivant les mêmes opérations que précédemment. Après filtration, lavage à l'eau pure, l'échantillon est repris avec 10 ml d'eau et 50 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après 2 h de chauffage, la suspension est laissée au repos pendant 10 mn. Elle est ensuite filtrée et lavée à l'eau pure. La déminéralisation est terminée. Le charbon est séché à 50-60°C. Toutes les opérations de chauffage s'effectuent sous Argon. De plus, le temps de déminéralisation $\simeq$ 7 heures est fonction de la granulométrie. Dans le cas de charbons finement broyés (< 15 µm), la matière minérale est libérée plus facilement. La déminéralisation s'effectue pendant 2 h au total pour éviter l'attaque de la matière organique par les acides. Le temps de contact avec les acides est réduit alors de 2 h à 30 mn pour chaque opération.

3 ANALYSE MACERALE SUR LES COURBES ABSORBSANCE - DENSITE

Nous avons voulu utiliser une méthode très simple de calcul des proportions de chaque groupe de macéraux. Cela, pour permettre une comparaison avec l'analyse pétrographique classique.

Le principe est basé sur l'intégration par la méthode des trapèzes. L'important dans cette méthode est la délimitation des intervalles de chaque groupe. Cette reconnaissance est réalisée mathématiquement sur la courbe par le calcul des changements de pentes. La courbe est découpée en trapèzes pour les groupes et en triangles pour les interfaces entre ceux-ci (fig. 2). Ces calculs sont réalisés sur un simple micro-ordinateur (type commodore 64 ou Oric atmos).

Le calcul du changement de pente est réalisé à l'aide de la formule :

$$\frac{f(x_{i+1})-f(x_i)}{x_{i+1}-x_i}$$

ou $f(x_{i+1})$ et $f(x_i)$ sont les absorbances respectives des denstités x_{i+1} et x_i .

La surface d'un trapèze est : $\frac{[f(x_{i+1})+f(x_i)][x_{i+1}-x_i]}{2}$

et pour les triangles d'interfaces : $\frac{f(x_i).[x_i-x_j]}{2}$; x_i , x_j

sont les densités de coupures.

Ce calcul est approximatif mais donne des résultats concluants et rapides.

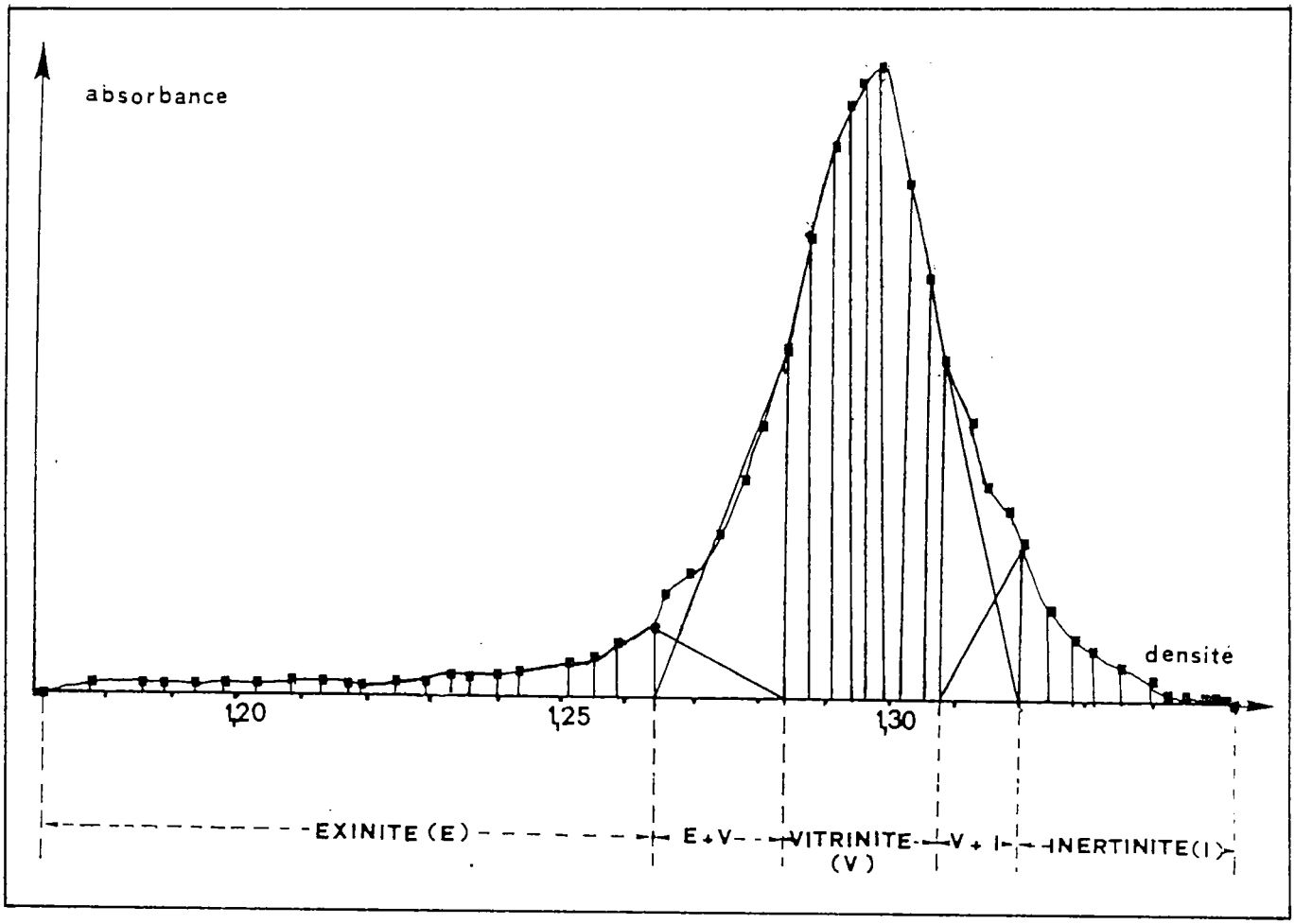


Figure 2 : Découpage d'une courbe absorbance - densité

4 PREPARATION MANUELLE D'UN GRADIENT DE DENSITE

Un gradient de densité de solution de chlorure de Césium est réalisé dans un tube à centrifuger. A l'aide d'une pipette Pasteur, on injecte par le fond du tube un faible volume de solution de basse densité (fig. 3). Les autres solutions sont ensuite introduites par ordre de densité croissante. Le tube contient donc une solution dont la densité croît de la surface vers le fond. L'échantillon de charbon (10-20 mg) est placé dans 1 ml de solution de plus basse densité,à demi-diluée,contenant 8 mg de surfactant (Brj R 35)). Cette suspension est placée dans une cuve ultra-son pendant 30 secondes, avant d'être déposée à l'aide d'une seringue au sommet du gradient. Après centrifugation à 10 000 tr/mn, on obtient des bandes de particules de densités différentes (loi de Stokes). Les fractions sont récupérées à l'aide de systèmes de prélèvement exposés en part. exp. 6)

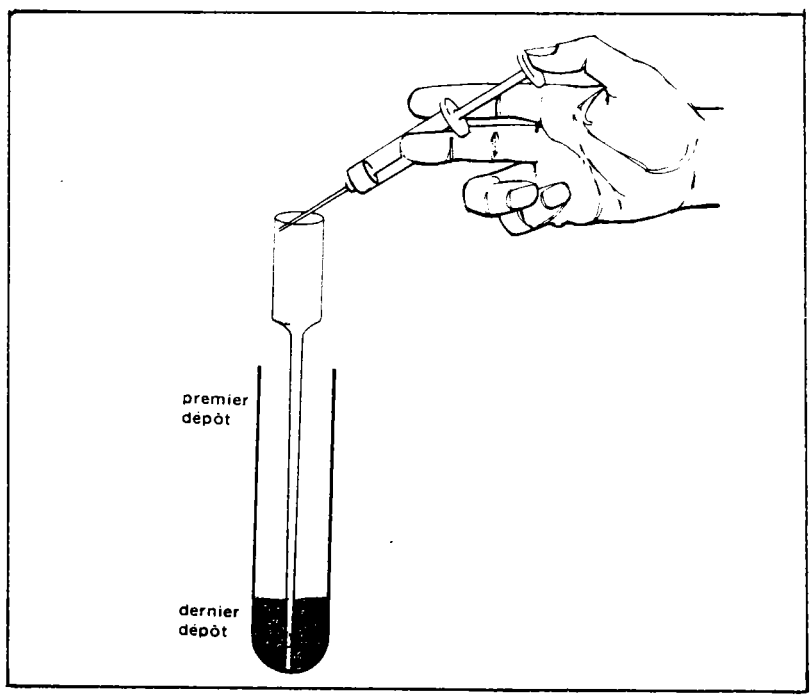


Figure 3 : Préparation manuelle du gradient.

5 PRINCIPE DU CHARGEMENT DU ROTOR ZONAL A L'AIDE DE LA POMPE A GRADIENT ET RECUPERATION DES FRACTIONS

La pompe à gradient (fig. 4, pompe Beckman 141) assure le chargement du rotor zonal en rotation (2 000 tr/mn) par le mélange des deux solutions de CsCl (déterminées lors de la séparation analytique).

Une came permet de régler le volume de la "seringue de programme" où est introduite la solution légère. La came en rotation constante règle le volume de cette seringue qui décroît alors que le volume de la solution dense augmente dans la "seringue de mélange". Cela permet la formation d'un gradient de densité linéaire passant dans la "seringue de sortie". La linéarité du gradient est assurée par une came linéaire.

Le gradient terminé (1,6 l), le charbon en suspension dans une solution à demi-diluée de la solution légère (50-100 ml) est introduit dans le rotor. Après la centrifugation (1 h à 12 000 tr/mn), le rotor est déchargé à l'aide d'une pompe péristaltique qui injecte un liquide dense ($d > 1,5$). Le volume de chaque fraction (30-50 ml) varie selon la finesse de séparation recherchée. Selon le choix des domaines d'existence des groupes de macéraux, les fractions sont rassemblées pour être filtrées (filtre nucléopore . 0,45 μm), lavées (eau et éthanol) et séchées (40-50°C).

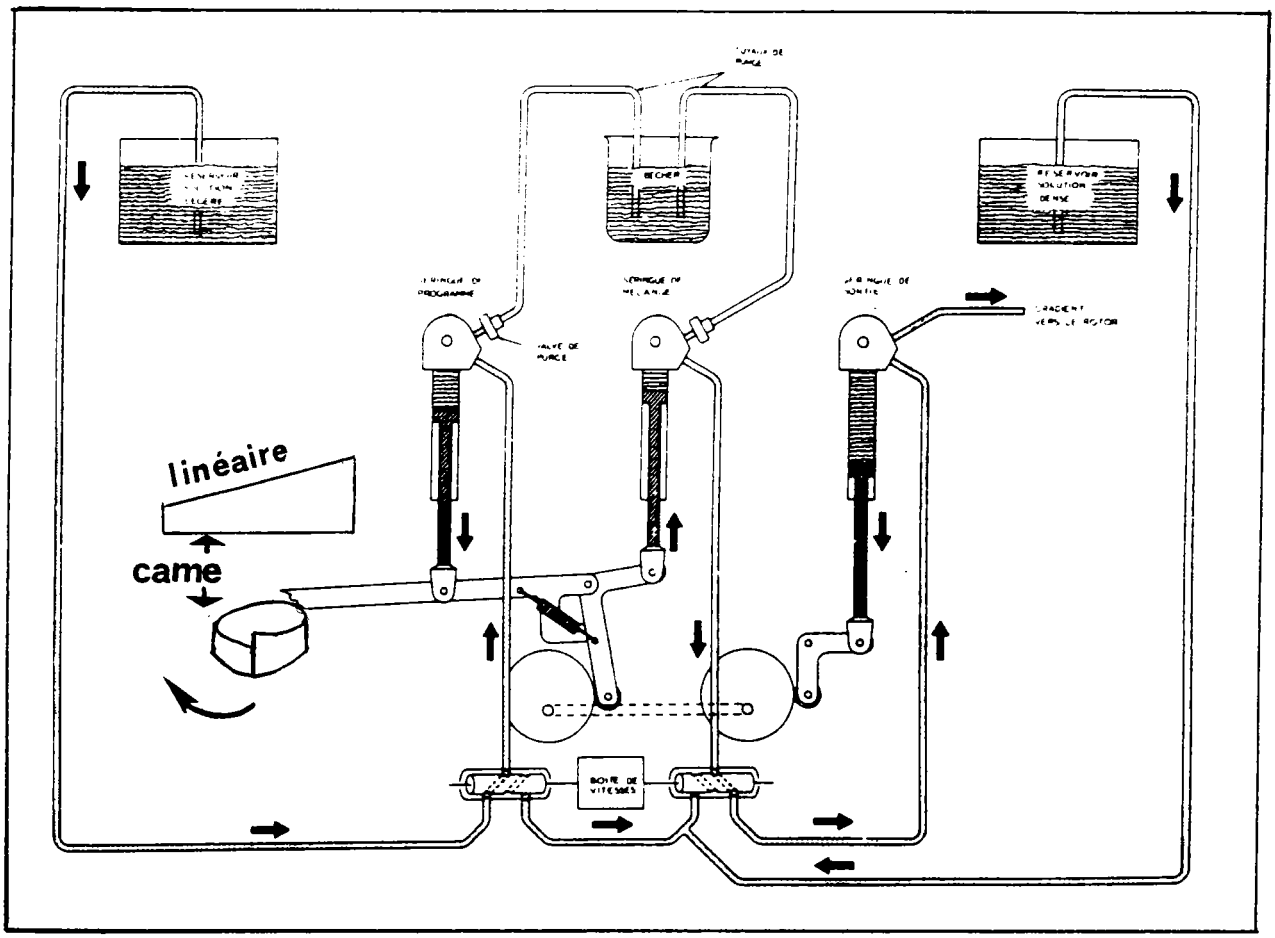


Figure 4 : Pompe à gradient pour centrifugation zonale

6 TECHNIQUES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

Technique 1 :

Le temporisateur calé sur t secondes, permet l'écoulement de Vml de CCl_4 de densité d = 1,59 (fig. 5). Le niveau monte du même volume dans le tube. La partie supérieure est aspirée dans un pilulier. Chaque tranche de gradient est ainsi stockée dans divers piluliers. Sur ces derniers sont déterminés l'indice de réfraction donc la densité et l'absorbance à 700 nm représentative de la concentration. La résolution de la courbe est aussi bonne que t donc que V est faible.

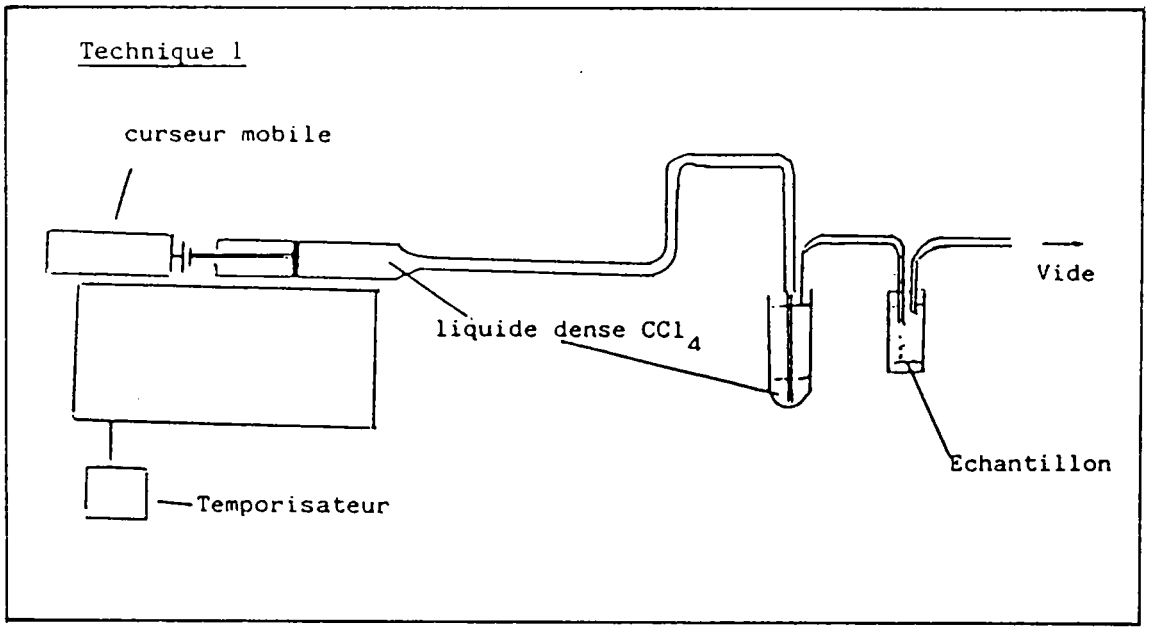


Figure 5 : Technique 1 de prise d'échantillons

7 BROYAGE EN PHASE HUMIDE

Notre choix s'est porté sur un broyeur à billes de Zircon ($ZrSiO_4$) type Dyno-mill KDL spécial (Société WAB) travaillant en circuit fermé (fig. 6) sous eau déminéralisée et dégazée. Le dégazage est réalisé dans une cuve à ultra-son avec barbotage d'Argon. Le refroidissement de l'appareil est assuré tout au long du broyage, ce qui évite les surchauffes locales.

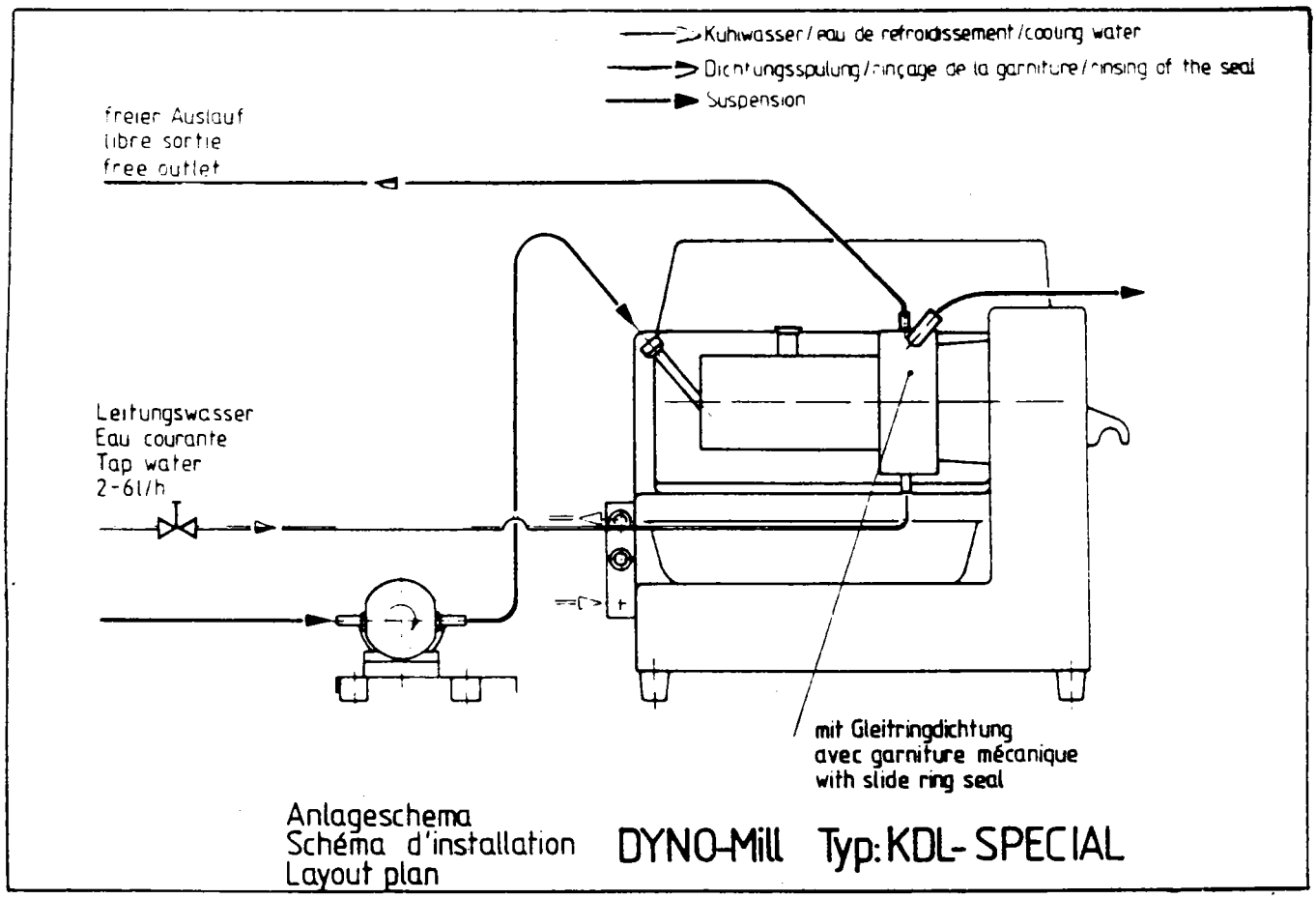


Figure 6 : Broyeur en phase humide

Le contrôle granulométrique est assuré par un compteur laser type CILAS. La figure 7(a) et (b) compare le charbon avant et après broyage. Après 9 mn, 100 % des grains atteignent une granulométrie < à 3 µm (essais sur un charbon Vouters).

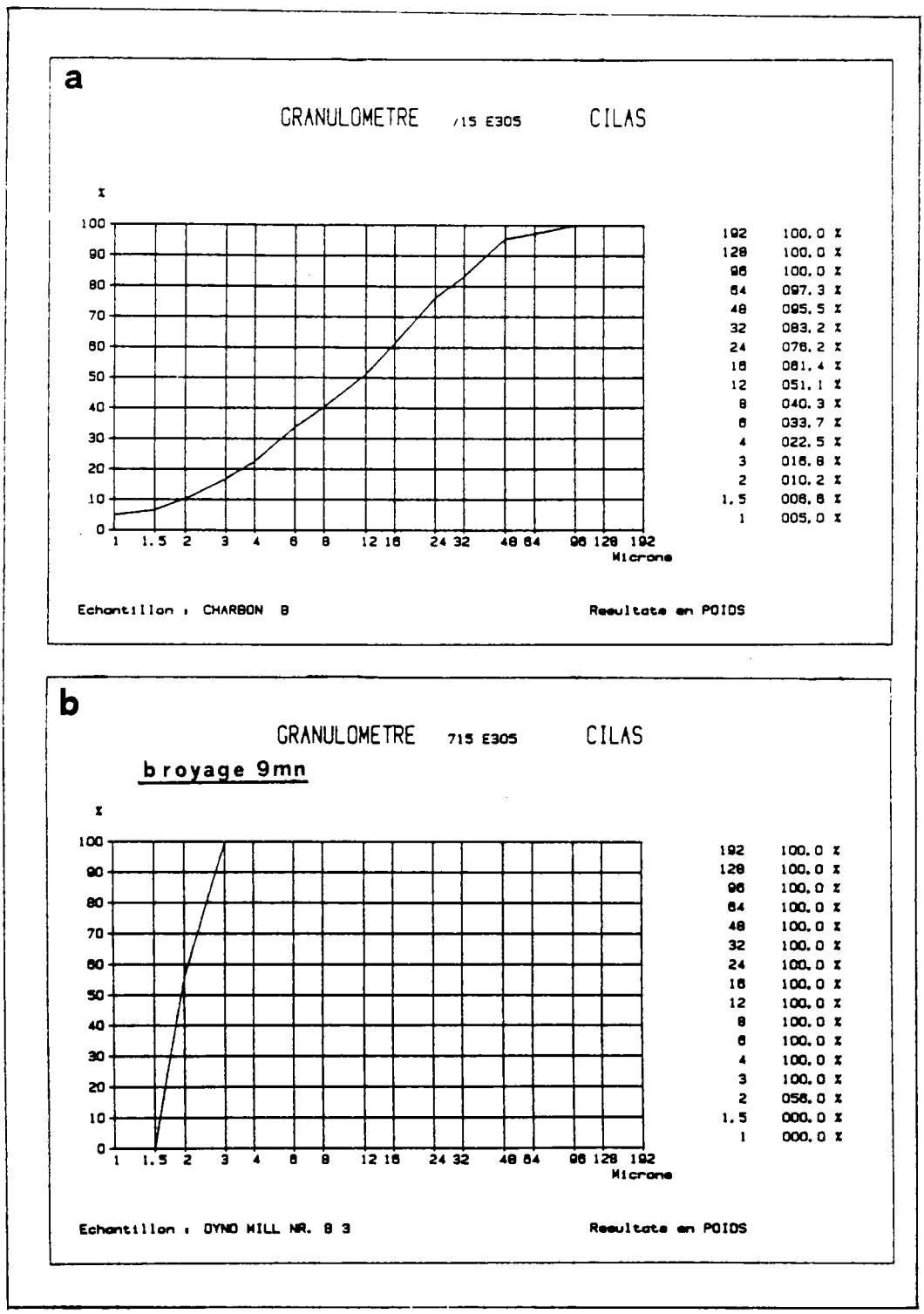


Figure 7 : Analyses CILAS du charbon Vouters (a) avant et (b) après broyage.

8 PETROGRAPHIE DES CHARBONS

Mesure du P.R.V.

Le rang pétrographique est déterminé au microscope par la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite (P.R.V.) (réf. 4, 2ème partie). Les particules de charbon sont broyées à un diamètre inférieur à 1 mm. Elles sont enrobées dans une résine polymérisable. Le culot préalablement poli est examiné au microscope sous immersion d'huile (fig. 8).

Par définition, le pouvoir réflecteur est égal à la valeur du rapport entre l'intensité de la lumière réfléchie et celle de la lumière incidente.

Le pouvoir rélfecteur varie de 0,3 % pour les lignites tendres à 11 % pour le graphite. La limite lignites-houilles est située à environ 0,5 % de réflectance.

Le pouvoir réflecteur, exprimé en pourcentage, est établi par comparaison à un étalon de référence. Sur chaque échantillon, on réalise au minimum 200 mesures. Pour tracer les réflectrogrammes (cf. fig. 9), les valeurs sont classées par groupes de 0,05 % de réflectance. Puis on calcule la moyenne ainsi que la dispersion des mesures (écart-type) qui indique le degré d'homogénéité de l'échantillon.

Après l'étude moyenne des réflectances des groupes de macéraux (en particulier la vitrinite), on observe une anisotropie de réflexion. Il faut alors distinguer un P.R. maximal et minimal, tous deux déterminés en lumière polarisée selon des positions parallèles ou perpendiculaires au plan de stratification (réf. 4, 2ème partie). C'est la bireflectance.

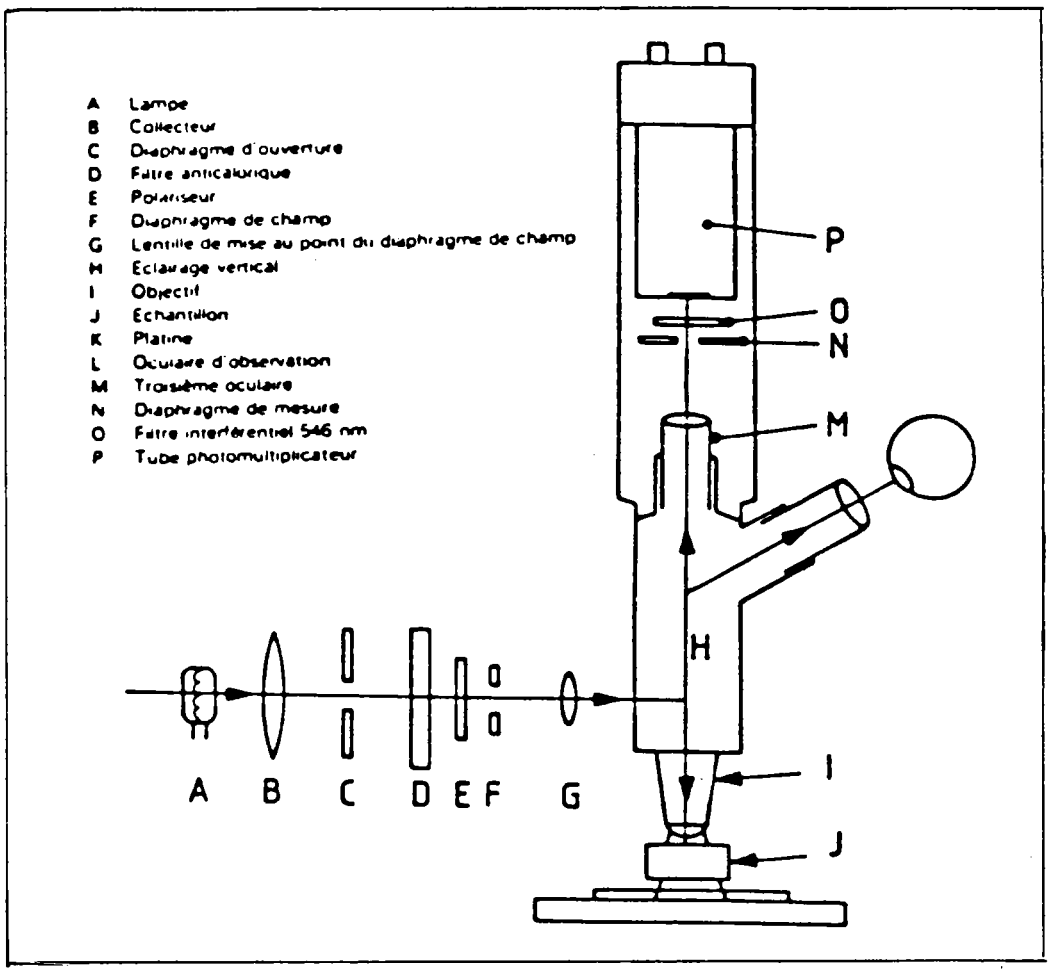


Figure 8 : Eléments optiques d'un microscope type pour la mesure du pouvoir réflecteur.

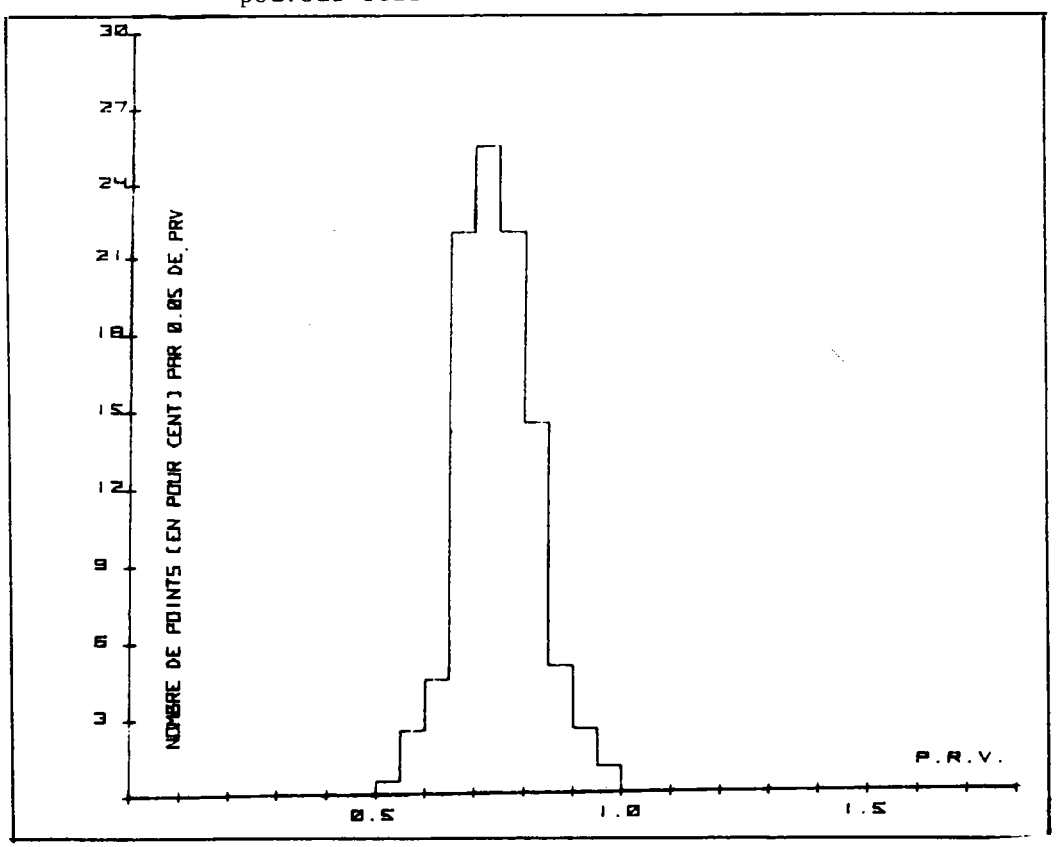


Figure 9 : Exemple de réflectogramme.

Analyse macérale

L'analyse macérale s'effectue suivant la méthode de comptage par points en utilisant un "Point counter" automatique. Pour l'analyse des surfaces polies, 500 points sont comptabilisés sur l'échantillon avec un écart entre deux points de 0,3 à 0,5 mm. A l'heure actuelle, ce type d'analyse peut être réalisé automatiquement par un analyseur d'image (Cambridge Instrument).

9 - PRINCIPE DE LA MICROSONDE A IMPACT LASER LAMMA

Quatre éléments de base constituent cet appareil (fig. 10) :

- un laser "YAG - Nd"

C'est un laser pulsé (τ = 15 ns) de puissance, dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon. Il apporte l'énergie nécessaire à la transformation d'un microvolume de matière en plasma qui contient des ions moléculaires, atomiques ou encore des groupements d'atomes chargés appelés "clusters", positifs et négatifs.

La longueur d'onde du faisceau est de 1065 nm au départ, mais deux doubleurs de fréquence sont situés sur son chemin optique. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon, la longueur d'onde est donc de 265 nm (ultra-violet); c'est en effet dans ce domaine de longueur d'onde que l'on obtient pour un nombre de photons donnés le maximum d'ions au sein du microplasma.

Les ions obtenus sont ensuite accélérés et dirigés vers un spectromètre de masse. Da sa configuration actuelle, les analyses se font par transmission. Il existe une autre configuration où les analyses se font par réflexion (LAMMA 1000).

- un laser à gaz Hélium - Néon

C'est un laser de très faible énergie qui permet de visualiser l'endroit exact de l'échantillon qui sera analysé. Son faisceau est colinéaire au faisceau laser de puissance à partir d'un miroir semi-transparent.

- un microscope optique

Celui-ci permet d'observer l'échantillon et de focaliser les rayons lasers. Il est à noter que les objectifs (X 10 ; X 32 ; X 100) ont été conçus pour être transparents aux U.V.
Une bonne mise au point est fondamentale lors de l'analyse.

- un spectromètre à temps de vol

Les ions sont accélérés (potentiel de 3 KV) et leur trajectoire est corrigée par une lentille électrostatique ($\simeq$ 1 KV). Ils parcourent ensuite, dans le vide, un tube maintenu au même potentiel (3 KV).
Ils sont collectés par un photomultiplicateur, le signal obtenu pour chaque raffale d'ions de même masse est préamplifié, puis stocké dans un enregistreur transitoire (100 MHz) rapide à mémoire (2048 canaux).
L'ensemble des signaux correspondant aux ions issus d'une impulsion laser (15 ns) constitue le spectre de masse d'une fraction de l'échantillon dont le volume n'excède pas à 1 μ^3 .
Ce spectromètre est doté d'un réflecteur d'ions qui permet de diminuer l'écart d'énergie cinétique des ions de même masse.
La résolution ($\frac{M}{\Delta M} \simeq 800$ pour l'isotope 208 du plomb) est de ce fait considérablement améliorée, ce qui permet entre autre la détection de tous les isotopes des éléments du tableau périodique avec une grande précision.

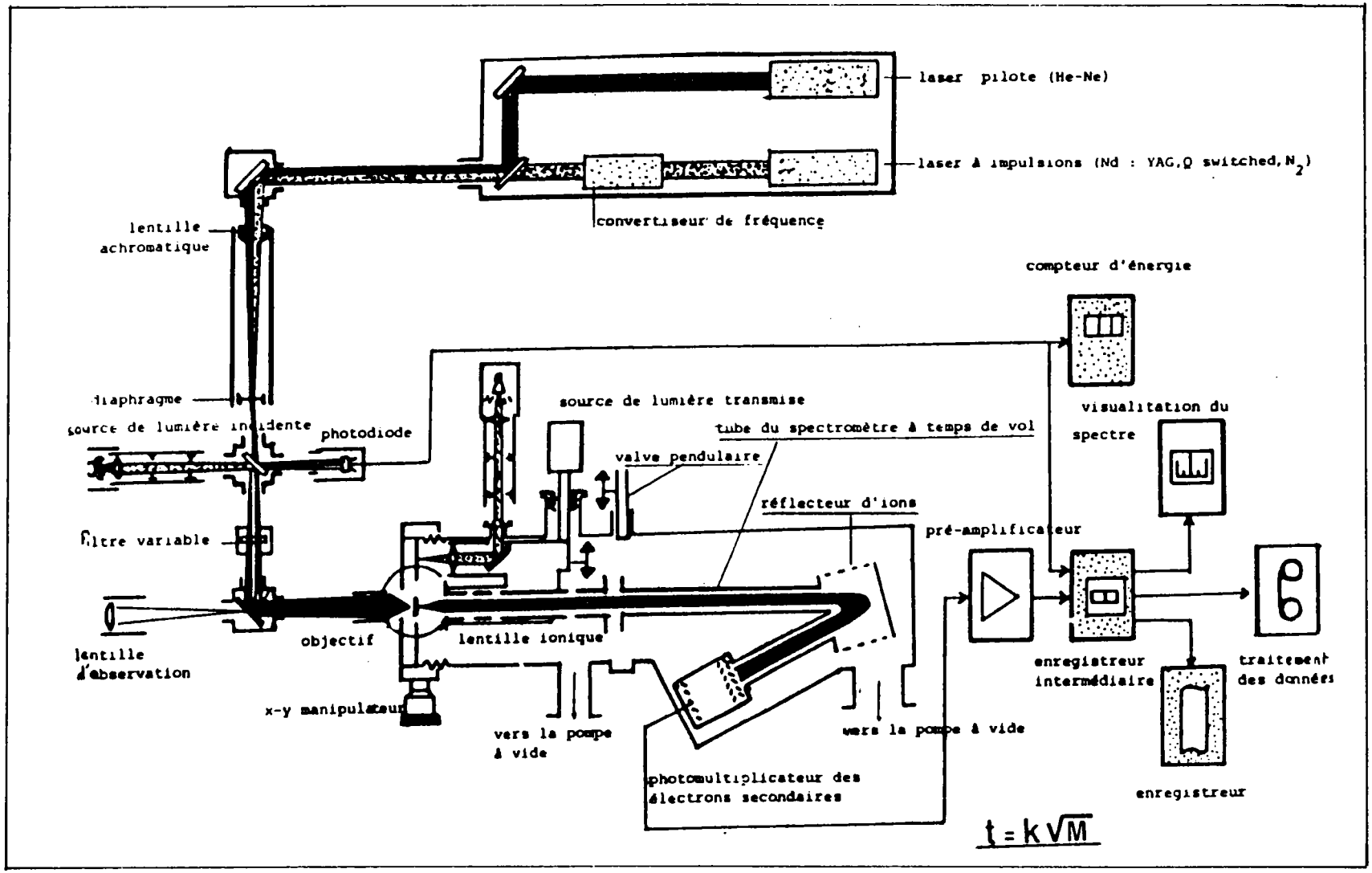


Figure 10 : Schéma de principe du LAMMA 500.

Quelques éléments théoriques

Les ions de charge q,une fois produits au sein du plasma, sont accélérés par une différence du potention U; ils vont donc acquérir une énergie potentielle q.U, qui va se transformer en énergie cinétique $\frac{1}{2}$ m v^2.

On peut donc écrire d'après le principe de la conservation de l'énergie

$\frac{1}{2}$ mv^2 = q.U.

Les ions parcourent une longueur l constante durant le temps t, avant d'arriver sur le détecteur, leur vitesse est égale à v = l/t. En reportant cette expression de la vitesse dans l'équation précédente on obtient :

$$\frac{1}{2} m (l^2/t^2) = q.U \qquad \text{soit : } t=k\sqrt{m}$$

REMARQUE

Le temps de vol des ions étant proportionnel à la racine carrée de leur masse, il est nécessaire de linéariser ceux-ci en couplant l'enregistreur transitoire rapide avec un ordinateur.

Performances de cet appareil

Pour l'obtention de spectres LAMMA quelques nano ou picogrammes de substances suffisent alors qu'en spectrométrie de masse classique quelques microgrammes sont nécessaires.

L'enregistrement de spectres de masse de composés non volatils (pierres, alliages métalliques, polymères) devient possible, en effet en spectrométrie de masse classique il est nécessaire de volatiliser les échantillons. On peut obtenir avec cet appareil des spectres d'ions positifs ou négatifs qui caractérisent chaque type de matériau.

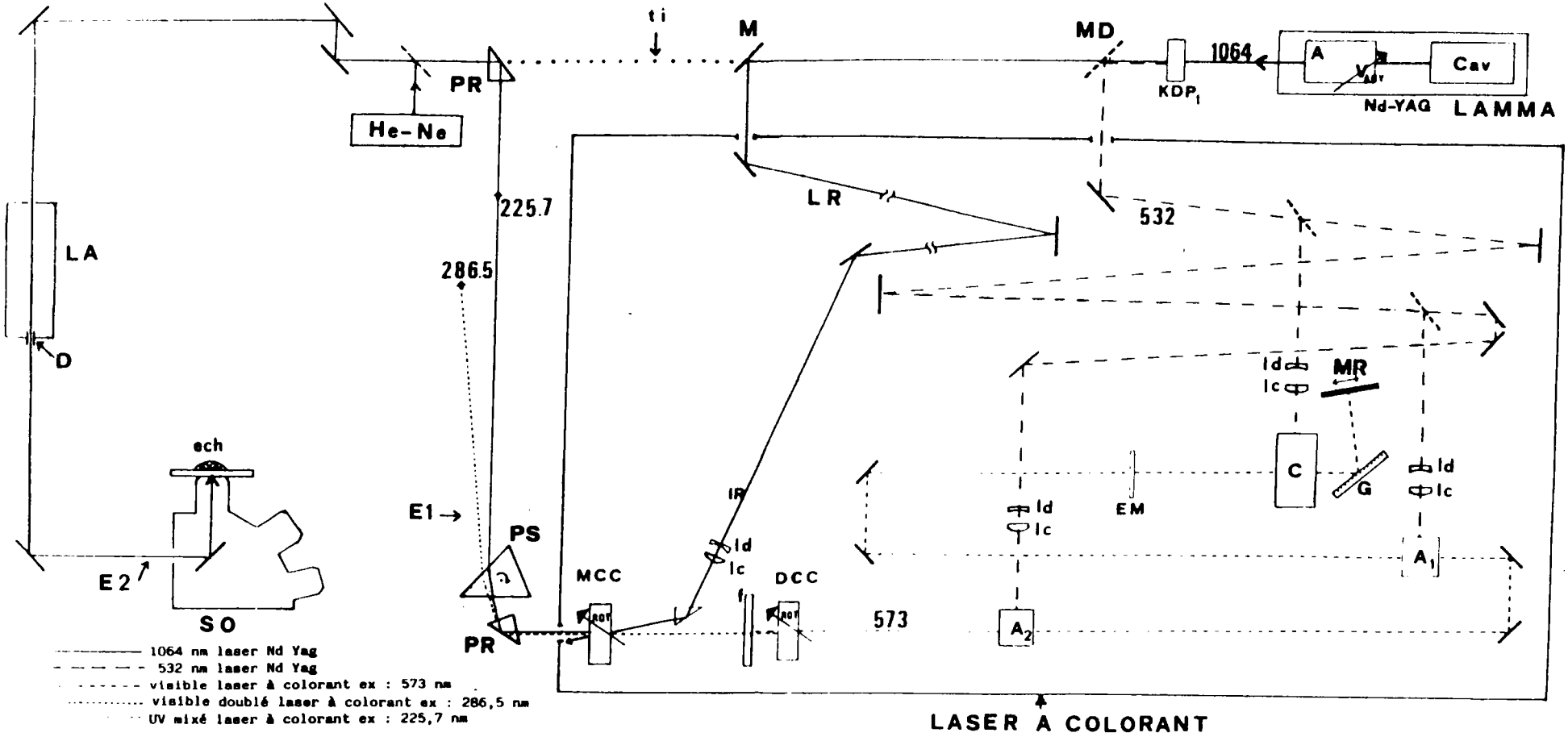
Le seuil de détection des ions métalliques dépend du potentiel d'ionisation, du travail d'extraction et des effets de matrices. En général il est excellent pour les alcalins ou les alcalins-terreux (0,1 à 1 ppm). Il est moindre pour des métaux ayant une large distribution isotopique et un potentiel d'ionisation élevé (Cd : 9eV, 8 isotopes).

Domaines d'applications

Il est difficile de limiter le domaine d'application du spectromètre LAMMA; il est utile en biologie, en médecine, en chimie organique ou minérale, en minéralogie, et dans bien d'autres domaines encore.

Couplage avec un laser à colorant (réf. 27, 2ème partie)

Afin d'améliorer encore ces performances, notre laboratoire a adapté un laser à colorant sur la microsonde LAMMA. Cette modification instrumentale permet l'ionisation de l'échantillon à toutes longueurs d'onde comprises entre 200 et 1080 nm en adaptant les colorants et les cristaux doubleurs de fréquence (fig. 11). La valeur de la longueur d'onde d'irradiation est très importante afin d'abaisser le seuil de détection d'un élément. Une étude dans notre laboratoire (réf. 24, 2ème partie) montre que la sensibilité de détection du Cadmium 50 p.p.m. à 266 mm passe à 1 p.p.m. pour une longueur d'onde de 228,8 nm (transition $^1s_0 \longrightarrow {}^1p_1$ du Cadmium). Les études sur les kérogènes, les charbons et les macéraux ont été réalisées à λ = 285,5 mm, E = 2 µJ, sensibilité 1, retard 0,7 et un temps de vol de 20 ns. Les spectres moyens calculés sur H.P. 1000 représentent la moyenne de 30 impacts par échantillon (réf. 17, 2ème partie). Ces derniers sont préparés sous forme de pastilles avant d'être fragmentés et placés sur la grille de la microsonde LAMMA.



A	amplificateur du laser Nd Yag
A1	premier amplificateur du laser à colorant
A2	deuxième amplificateur du laser à colorant
C	cavité du laser à colorant (oscillateur)
Cav	cavité du laser Nd Yag
D	diaphragme (50 à 70 microns)
DCC	cristal doubleur de fréquence du laser à colorant
E1	mesure de l'énergie après le prisme séparateur (système GENTEC)
E2	mesure de l'énergie avant le support d'objectifs (système photodyne 66XLA)
Ech	échantillon
EM	miroir de sortie du laser à colorant
f	filtre stoppant le visible (ex UG11)
G	réseau holographique
HeNe	laser Helium Néon
IR	infrarouge (1064 nm)
KDP1	cristal doubleur de fréquence du laser Nd Yag
LA	lentille achromatique
lc	lentille convergente
ld	lentille divergente
LR	ligne à retard de l'infrarouge
M	miroir de renvoi à 45°
MD	miroir dichroïque
MR	miroir de renvoi du laser à colorant
MCC	cristal mixeur de fréquence du laser à colorant
Nd Yag	Laser Néodyme Yag du LAMMA
PR	prisme de réflection
PS	prisme séparateur en longueur d'onde
ROT	réglage en rotation des cristaux doubleurs et mixeurs
SO	support d'objectifs du microscope
ti	trajet optique initial du laser dans la configuration normale du LAMMA
V_{ANY}	voltage ajustable de l'amplificateur du laser Nd Yag

Figure 11 : Schéma de couplage du laser à colorant avec la microsonde LAMMA.

10 MODE OPERATOIRE ET ATTRIBUTION DES BANDES EN IR-TF

Les échantillons conservés sous azote, préalablement broyés, sont pesés (1 mg), mélangés et rebroyés avec 150 mg de KBr. La pastille obtenue dans des conditions classiques (13 mm de diamètre) est ensuite repesée. Les spectres sont enregistrés sur un spectographe IR-TF NICOLET 5 DX entre 4000 et 400 cm^{-1} (100 scans, gain = 1).

Transformés en absorbance, ils sont normalisés à 1 mg/cm^2.

L'attribution des différentes absorptions qui composent le spectre infrarouge d'un charbon semble maintenant bien établie(réf.44,45,2ème partie).

La figure 12 et le tableau suivant présentent respectivement le découpage d'un spectre et les attributions des intervalles découpés.

Les pastilles n'ayant pas été desséchées pour éviter tout risque d'oxydation, la région vers 3300 cm^{-1} où sont attendues les vibrations OH des groupements hydroxyles mais aussi celles de l'eau (présente dans le charbon ou due au caractère très hygroscopique de KBr), n'a pas été prise en considération.

Les études préalables menées sur les matières minérales à partir des cendres(réf.44,2ème partie) permettent un contrôle rapide et très précis de la qualité de la déminéralisation. Les échantillons étant débarassés de leur partie minérale, aucune soustraction spatiale de cette dernière n'a été effectuée sauf lorsqu'une légère reconcentration en minéraux a été observée. Dans la détermination des aires, aucune correction spectrale n'a été utilisée (correction de ligne de base, lissage...).

Les rapports d'aires (par référence à l'aire totale J = A + B + F + I) permet d'éviter les erreurs de pesées et celles dues à une mauvaise homogénéisation de la pastille.

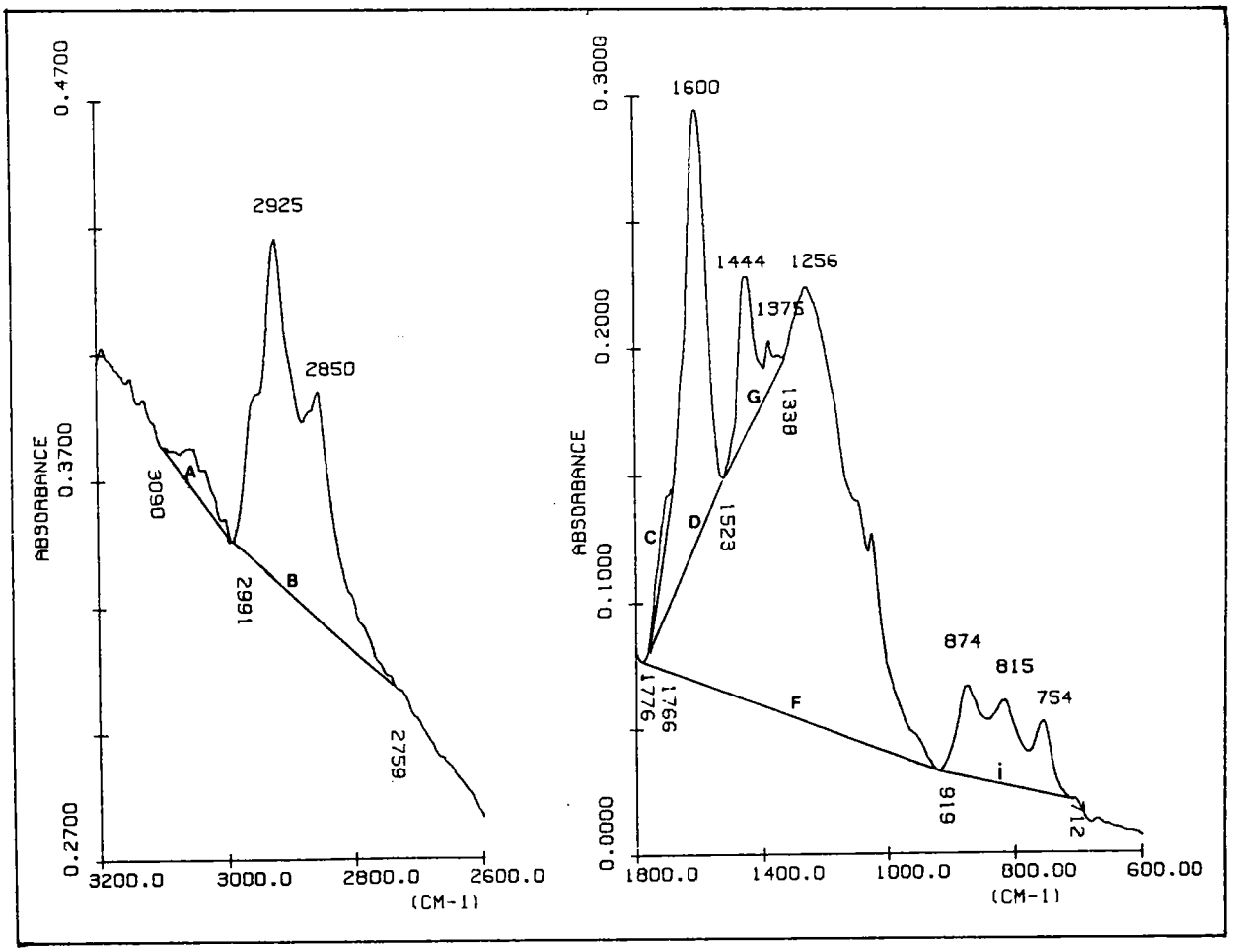


Figure 12 : Découpage des bandes en IR-TF.

ATTRIBUTIONS DES BANDES EN IR-TF

AIRE	INTERVALLE, cm^{-1}	ATTRIBUTIONS PRINCIPALES
A	3090 - 2991	Hydrogènes aromatiques (vibration de valence ν_{CH}).
B	2991 - 2759	Groupements alkylés (vibrations de valence).
C	$\simeq$ 1700	Groupements carbonyles (C = 0).
D	1766 - 1523	
E	E = D - C $\simeq$ 1600	Vibration de valence de cycles aromatiques (33) ou groupements carbonyles hautement conjugués et liés par liaisons hydrogènes (40).
F	1776 - 919	
G	1523 - 1338	Groupements alkylés (vibrations de déformation).
H	H = F - (D + G) $\simeq$ 1256	Fonctions oxygénées (ether, alcool) ν_{c-c}, ν_{c-o}, SOH...
I	919 - 712	Hydrogènes aromatiques (vibration de déformation) hors du plan χ CH).
J	A + B + F + I	Aire totale.

ANNEXE I

ANNEXE 1

Tableau 1 : Relation indice de réfraction, densité des solutions de chlorure de Césium à 25° C (réf. 42, 1ère partie)

Densité (g/cm3)	Indice de * Réfraction η_D	% en poids	mg/ml ** de la solution	Molarité
1.0047	1.3333	1	10.0	0.056
1.0125	1.3340	2	20.2	0.119
1.0204	1.3348	3	30.6	0.182
1.0284	1.3356	4	41.1	0.244
1.0365	1.3364	5	51.8	0.308
1.0447	1.3372	6	62.8	0.373
1.0531	1.3380	7	73.7	0.438
1.0615	1.3388	8	84.9	0.504
1.0700	1.3397	9	96.3	0.572
1.0788	1.3405	10	107.9	0.641
1.0877	1.3414	11	119.6	0.710
1.0967	1.3423	12	131.6	0.782
1.1059	1.3432	13	143.8	0.854
1.1151	1.3441	14	156.1	0.927
1.1245	1.3450	15	168.7	1.002
1.1340	1.3459	16	181.4	1.077
1.1437	1.3468	17	194.4	1.155
1.1536	1.3478	18	207.6	1.233
1.1637	1.3488	19	221.1	1.313
1.1739	1.3498	20	234.8	1.395
1.1843	1.3508	21	248.7	1.477
1.1948	1.3518	22	262.9	1.561
1.2055	1.3529	23	277.3	1.647
1.2164	1.3539	24	291.9	1.734
1.2275	1.3550	25	306.9	1.823
1.2387	1.3561	26	322.1	1.913
1.2502	1.3572	27	337.6	2.005
1.2619	1.3584	28	353.3	2.098
1.2738	1.3596	29	369.4	2.194
1.2858	1.3607	30	385.7	2.291
1.298	1.3619	31	402.4	2.390
1.311	1.3631	32	419.5	2.492
1.324	1.3644	33	436.9	2.595
1.336	1.3657	34	454.2	2.698
1.3496	1.3670	35	472.4	2.806
1.363	1.3683	36	490.7	2.914
1.377	1.3696	37	509.5	3.026
1.391	1.3709	38	528.6	3.140
1.406	1.3722	39	548.3	3.257
1.4196	1.3735	40	567.8	3.372
1.435	1.3750	41	588.4	3.495
1.450	1.3764	42	609.0	3.617
1.465	1.3778	43	630.0	3.742
1.481	1.3792	44	651.6	3.870
1.4969	1.3807	45	673.6	4.001
1.513	1.3822	46	696.0	4.134
1.529	1.3837	47	718.6	4.268
1.546	1.3852	48	742.1	4.408
1.564	1.3868	49	766.4	4.552
1.5825	1.3885	50	791.3	4.700
1.601	1.3903	51	816.5	4.849
1.619	1.3920	52	841.9	5.000
1.638	1.3937	53	868.1	5.156
1.658	1.3955	54	895.3	5.317
1.6778	1.3973	55	922.8	5.481
1.699	1.3992	56	951.4	5.651
1.720	1.4012	57	980.4	5.823
1.741	1.4032	58	1009.8	5.998
1.763	1.4052	59	1040.2	6.178
1.7846	1.4072	60	1070.8	6.360
1.808	1.4093	61	1102.9	6.550
1.831	1.4115	62	1135.8	6.746
1.856	1.4137	63	1167.3	6.945
1.880	1.4160	64	1203.2	7.146
1.9052	1.4183	65	1238.4	7.355

* *Calculé à partir de la relation* $\rho^{25} = 10.2402\,\eta_D^{25} - 12.6483$ *pour les densités entre 1,00 et 1,38 et* $\rho^{25} = 10{,}8601\,\eta_D - 13.4974$ *pour les densités au-dessus de 1,37.*

** *Diviser par 10 pour obtenir le pourcentage poids/volume.*

Tableau 2 : Centriguration différentielle de 50 mg de charbon La Houve brut.
(T = 25° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 1 h par point)

Indice de réfraction	Densité	Transmission	Absorbance
1,335	1,020	100	0
1,346	1,134	96	0,017
1,355	1,227	93	0,031
1,357	1,250	57	0,244
1,358	1,261	49	0,309
1,364	1,324	51	0,292
1,366	1,336	28	0,553
1,369	1,377	30	0,523
1,372	1,406	25	0,609
1,373	1,419	64	0,194
1,378	1,465	40	0,398
1,381	1,496	96	0,017
1,382	1,513	100	0

Tableau 3 : Centrifugation différentielle de 50 mg de charbon La Houve déminéralisé
(T = 25° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 1 h par point)

Indice de réfraction	Densité	Transmission	Absorbance
1,335	1,020	100	0
1,341	1,087	93	0,031
1,345	1,124	89	0,050
1,346	1,134	86	0,065
1,348	1,153	85	0,070
1,350	1,173	92	0,036
1,354	1,216	94	0,027
1,358	1,261	68	0,167
1,359	1,271	56	0,251
1,362	1,298	41	0,387
1,364	1,321	75	0,125
1,365	1,332	50	0,301
1,367	1,349	63	0,200
1,368	1,363	71	0,148
1,369	1,370	76	0,120
1,372	1,406	100	0

Tableau 4 : Relation indice de réfraction, densité des solutions de chlorure de Césium à 20° C (réf. 45, lère partie).

CESIUM CHLORIDE, CsCl

MOLECULAR WEIGHT = 168.37
RELATIVE SPECIFIC REFRACTIVITY = 0.464

0.00 % by wt data are the same for all compounds
For Values of 0.00 wt % solutions see Table 1. Acetic Acid

A % by wt.	ρ D_4^{20}	D_{20}^{20}	C_v g/l	M g-mol/l	C_w g/l	$(C_w - C_v)$ g/l	$(n - n_D) \times 10^4$	n	Δ °C	O Osmkg	S g-mol/l	η η₀	η η₀ cS	Φ rhe	mmho cm	T g-mol/l
0.50	1.0020	1.0038	5.0	0.030	997.0	1.2	4	1.3334	0.100	0.054	0.028	0.998	0.997	100.05	3.8	0.038
1.00	1.0058	1.0076	10.1	0.060	995.8	2.5	8	1.3337	0.201	0.108	0.057	0.995	0.991	100.30	7.4	0.075
1.50	1.0097	1.0114	15.1	0.090	994.5	3.7	11	1.3341	0.302	0.162	0.087	0.992	0.985	100.56	10.6	0.111
2.00	1.0135	1.0153	20.3	0.120	993.3	5.0	15	1.3345	0.403	0.217	0.116	0.990	0.979	100.81	13.8	0.147
2.50	1.0174	1.0192	25.4	0.151	992.0	6.2	19	1.3349	0.505	0.272	0.146	0.988	0.973	101.04	17.0	0.184
3.00	1.0214	1.0232	30.6	0.182	990.7	7.5	23	1.3353	0.607	0.326	0.176	0.986	0.967	101.26	20.2	0.222
3.50	1.0253	1.0271	35.9	0.213	989.4	8.8	27	1.3357	0.709	0.381	0.206	0.984	0.961	101.46	23.3	0.260
4.00	1.0293	1.0311	41.2	0.245	988.2	10.1	31	1.3361	0.812	0.436	0.236	0.982	0.956	101.65	26.5	0.300
4.50	1.0334	1.0352	46.5	0.276	986.9	11.4	35	1.3365	0.915	0.492	0.267	0.980	0.950	101.84	29.7	0.340
5.00	1.0374	1.0392	51.9	0.308	985.5	12.7	39	1.3369	1.018	0.547	0.297	0.978	0.945	102.02	32.9	0.380
5.50	1.0415	1.0433	57.3	0.340	984.2	14.0	43	1.3373	1.121	0.602	0.327	0.976	0.939	102.20	36.1	0.421
6.00	1.0456	1.0475	62.7	0.373	982.9	15.3	47	1.3377	1.223	0.658	0.358	0.975	0.934	102.37	39.3	0.462
6.50	1.0498	1.0516	68.2	0.405	981.6	16.7	52	1.3382	1.326	0.713	0.388	0.973	0.929	102.53	42.5	0.504
7.00	1.0540	1.0558	73.8	0.438	980.2	18.0	56	1.3386	1.428	0.768	0.418	0.972	0.924	102.67	45.8	0.546
7.50	1.0582	1.0601	79.4	0.471	978.8	19.4	60	1.3390	1.531	0.823	0.448	0.971	0.919	102.82	49.0	0.589
8.00	1.0625	1.0643	85.0	0.505	977.5	20.8	64	1.3394	1.635	0.879	0.478	0.969	0.914	102.95	52.3	0.633
8.50	1.0668	1.0686	90.7	0.539	976.1	22.2	69	1.3399	1.739	0.935	0.509	0.968	0.909	103.09	55.6	0.678
9.00	1.0711	1.0730	96.4	0.573	974.7	23.5	73	1.3403	1.845	0.992	0.539	0.967	0.904	103.22	59.0	0.724
9.50	1.0754	1.0773	102.2	0.607	973.3	25.0	77	1.3407	1.952	1.049	0.571	0.966	0.900	103.36	62.4	0.772
10.00	1.0798	1.0818	108.0	0.641	971.9	26.4	82	1.3412	2.060	1.108	0.602	0.964	0.895	103.51	65.8	0.822
11.00	1.0887	1.0907	119.8	0.711	969.0	29.3	91	1.3421	2.281	1.227	0.666	0.961	0.885	103.80	72.8	0.926
12.00	1.0978	1.0997	131.7	0.782	966.1	32.2	100	1.3430	2.507	1.348	0.731	0.959	0.875	104.09	80.0	1.03
13.00	1.1070	1.1089	143.9	0.855	963.1	35.2	109	1.3439	2.737	1.472	0.797	0.956	0.865	104.38	87.3	1.15
14.00	1.1163	1.1183	156.3	0.928	960.0	38.2	118	1.3448	2.972	1.598	0.864	0.953	0.856	104.67	94.8	1.27
15.00	1.1258	1.1278	168.9	1.003	956.9	41.3	128	1.3458	3.212	1.727	0.932	0.951	0.846	104.96	102	1.40
16.00	1.1355	1.1375	181.7	1.079	953.8	44.5	138	1.3468	3.457	1.859	1.000	0.948	0.837	105.27	110	1.54
17.00	1.1453	1.1473	194.7	1.156	950.6	47.7	147	1.3477	3.708	1.993	1.070	0.945	0.827	105.58	118	1.68
18.00	1.1552	1.1573	207.9	1.235	947.3	51.0	157	1.3487	3.963	2.131	1.141	0.943	0.817	105.89	126	1.83
19.00	1.1653	1.1674	221.4	1.315	943.9	54.3	167	1.3497	4.224	2.271	1.213	0.940	0.808	106.19	134	1.99
20.00	1.1756	1.1777	235.1	1.396	940.5	57.7	178	1.3507	4.491	2.415	1.287	0.937	0.799	106.49	142	2.17
22.00	1.1967	1.1989	263.3	1.564	933.5	64.8	198	1.3528				0.932	0.781	107.05	159	2.53
24.00	1.2185	1.2207	292.4	1.737	926.1	72.1	220	1.3550				0.928	0.763	107.56	176	2.95
26.00	1.2411	1.2433	322.7	1.916	918.4	79.8	242	1.3572				0.924	0.746	107.97	192	3.48
28.00	1.2644	1.2666	354.0	2.103	910.4	87.9	264	1.3594				0.922	0.730	108.27	207.	4.15
30.00	1.2885	1.2908	386.6	2.296	902.0	96.3	288	1.3617				0.920	0.716	108.44	221.	4.95
32.00	1.3135	1.3158	420.3	2.496	893.1	105.1	311	1.3641				0.920	0.702	108.43		
34.00	1.3393	1.3417	455.4	2.705	883.9	114.3	336	1.3666				0.922	0.690	108.25		
36.00	1.3661	1.3685	491.8	2.921	874.3	124.0	361	1.3691				0.924	0.678	107.97		
38.00	1.3938	1.3963	529.6	3.146	864.2	134.1	387	1.3717				0.928	0.667	107.56		
40.00	1.4226	1.4251	569.0	3.380	853.5	144.7	414	1.3744				0.932	0.657	107.02		
42.00	1.4525	1.4550	610.0	3.623	842.4	155.8	442	1.3771				0.938	0.647	106.40		
44.00	1.4835	1.4861	652.7	3.877	830.8	167.5	470	1.3800				0.945	0.638	105.63		
46.00	1.5158	1.5185	697.3	4.141	818.5	179.7	500	1.3829				0.954	0.630	104.64		
48.00	1.5495	1.5522	743.7	4.417	805.7	192.5	530	1.3860				0.965	0.624	103.45		
50.00	1.5846	1.5874	792.3	4.706	792.3	206.0	562	1.3892				0.979	0.619	101.94		
52.00	1.6212	1.6241	843.0	5.007	778.2	220.0	595	1.3925				0.998	0.617	100.02		
54.00	1.6596	1.6625	896.2	5.323	763.4	234.8	630	1.3960				1.021	0.616	97.76		
56.00	1.6999	1.7029	951.9	5.654	747.9	250.3	666	1.3996				1.048	0.618	95.25		
58.00	1.7422	1.7453	1010.5	6.001	731.7	266.5	705	1.4035				1.078	0.620	92.54		
60.00	1.7868	1.7900	1072.1	6.367	714.7	283.5	746	1.4076				1.118	0.627	89.27		
62.00	1.8340	1.8373	1137.1	6.754	696.9	301.3	790	1.4120				1.170	0.639	85.28		
64.00	1.8842	1.8875	1205.9	7.162	678.3	319.9	837	1.4167				1.236	0.657	80.74		

Tableau 5 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg,charbon PSOC 858 (T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 3 h, technique de récupération n° 1)

Echantillon	Indice de réfraction n	Densité d	Absorption A
1	1,351	1,179	0
2	1,352	1,188	0,01
3	1,3535	1,203	0,03
4	1,354	1,207	0,09
5	1,3545	1,212	0,11
6	1,355	1,218	0,24
7	1,356	1,229	0,41
8	1,3575	1,244	1,58
9	1,358	1,249	4,14
10	1,3585	1,254	5,16
11	1,359	1,259	5,23
12	1,360	1,270	4,37
13	1,361	1,280	3,56
14	1,3615	1,285	3,42
15	1,362	1,291	3,32
16	1,3635	1,307	2,96
17	1,3655	1,328	1,87
18	1,367	1,344	1,31
19	1,368	1,354	0,73
20	1,369	1,366	0,65
21	1,370	1,376	0,52
22	1,3725	1,402	0,38
23	1,375	1,429	0,24
24	1,376	1,440	0,12
25	1,3765	1,446	0,08
26	1,379	1,473	0,04
27	1,380	1,483	0

Tableau 6 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg de charbon PSOC 858
(T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 3 h, technique 2)

Echantillon	Indice de réfraction n	Densité d	Absorption A
1	1,349	1,158	0
2	1,350	1,168	0
3	1,351	1,179	0
4	1,352	1,188	0
5	1,353	1,199	0
6	1,355	1,218	0,30
7	1,356	1,229	0,47
8	1,357	1,239	1,01
9	1,358	1,249	5,10
10	1,359	1,259	3,65
11	1,360	1,270	1,95
12	1,361	1,280	1,60
13	1,362	1,291	1,18
14	1,363	1,301	1,15
15	1,364	1,313	1,18
16	1,365	1,322	1,25
17	1,366	1,332	1,45
18	1,367	1,344	1,17
19	1,368	1,354	1,06
20	1,369	1,366	0,71
21	1,370	1,376	0,51
22	1,371	1,326	0,42
23	1,372	1,397	0,27
24	1,373	1,408	0,23
25	1,374	1,419	0,19
26	1,375	1,429	0,15
27	1,376	1,440	0,12
28	1,377	1,452	0,07
29	1,378	1,463	0,02
30	1,379	1,473	0
31	1,380	1,483	0
32	1,381	1,494	0
33	1,382	1,505	0
34	1,383	1,515	0
35	1,384	1,528	0
36	1,385	1,539	0
37	1,386	1,549	0
38	1,387	1,560	0

Tableau 7 : Centrifugations en gradient de densité de 15 mg de charbon PSOC 858 avec réduction de l'intervalle du gradient (T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 3 h par manipulation).

Echantillon	Densité d	Absorption A										Absorption moyenne $\overline{A}$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	1,199	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1,207	0,09	0,02	0,10	0,11	0,09	0,07	0,08	0,11	0,10	0,07	0,09
3	1,212	0,25	0,33		0,32	0,30	0,24	0,26	0,21	0,25		0,27
4	1,223		0,36	0,40	0,38		0,35		0,43		0,37	0,38
5	1,229	0,41		0,61	0,53			0,49		0,51		0,51
6	1,234		0,70	0,77		0,75		0,74	0,73		0,75	0,74
7	1,239		0,97	0,99	1,03		0,94	0,97		0,98		0,98
8	1,244	1,90	1,89	2,11	1,95	2,05	2,07	2,02	2,06	1,99	2,06	2,01
9	1,249	4,09	3,95	3,94	4,02	3,91	3,90	3,92	3,95	3,99	3,97	3,97
10	1,254	5,16	5,14	5,19	5,20	5,12	5,11	5,17	5,13	5,10	5,18	5,15
11	1,259	3,60	3,55	3,52	3,60	3,61	3,50	3,57	3,55	3,53	3,56	3,56
12	1,265		2,41	2,45	2,50	2,42	2,40	2,51	2,41	2,39	2,38	2,43
13	1,270	2,07	1,90	1,96	2,01		1,99		2,03		1,95	1,99
14	1,275		1,71	1,77		1,76		1,77	1,68	1,75		1,74
15	1,280	1,47	1,52	1,62	1,58		1,54	1,55			1,50	1,54
16	1,285	1,27	1,20		1,25	1,19			1,18	1,17		1,21
17	1,291	0,99	1,01	1,08	1,04	1,00	1,03	1,02			1,07	1,03
18	1,296		0,95	0,99		0,99	1,02	1,01	0,93	0,90		0,97
19	1,301		0,92	1,02	1,01	0,94			0,93		1,00	0,98
20	1,307	0,89		1,02		1,11	1,09	1,03		1,04		1,04
21	1,313		1,10	1,26	1,23	1,30	1,19	1,23	1,20		1,22	1,23
22	1,318		1,33	1,39	1,40	1,34	1,33		1,37	1,38		1,37
23	1,322		1,55	1,43	1,48	1,52	1,56	1,44	1,43		1,49	1,49
24	1,327	1,00	1,50	1,49	1,52	1,54		1,49		1,57		1,53
25	1,332		1,50	1,52	1,55	1,47	1,50		1,52			1,51
26	1,338		1,35	1,41	1,34			1,42		1,52	1,44	1,38
27	1,344	1,20		1,06		1,14	1,15		1,12		1,09	1,13
28	1,349		1,01	1,11	1,06		1,03			1,09		1,06
29	1,354	0,92	1,03	1,02	0,93	1,01		0,99				0,99
30	1,310		0,75	0,83	0,78	0,81	0,84		0,75		0,77	0,79
31	1,366	0,64	0,65	0,66		0,62		0,67		0,66		0,65
32	1,376	0,52	0,47	0,09	0,50	0,53	0,47		0,46			0,49
33	1,386	0,38		0,36		0,41	0,35	0,37		0,32	0,40	0,37
34	1,397		0,25	0,27	0,26	0,23	0,25		0,29		0,27	0,26
35	1,408		0,20	0,22		0,19	0,18	0,23		0,24		0,21
36	1,419		0,15	0,19	0,17		0,14		0,21		0,16	0,17
37	1,429	0,15		0,11		0,09	0,10	0,18		0,17	0,11	0,13
38	1,440	0,12		0,10	0,11		0,09	0,13	0,08	0,14		0,11
39	1,452	0,02	0,04		0,07	0,05		0,06			0,06	0,06
40	1,463	0,04		0,02		0,02	0,03		0,05	0,04		0,03
41	1,473	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 8 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg de charbon Sainte-Fontaine
(T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 1 h).

Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance* A	Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance* A
1	1,1612	0	27	1,2572	22,73
2	1,1693	1,14	28	1,2593	26,14
3	1,1739	1,82	29	1,2614	31,82
4	1,1794	2,27	30	1,2634	36,36
5	1,1835	2,27	31	1,2645	38,64
6	1,1876	1,82	32	1,2655	50
7	1,1937	2,73	33	1,2676	59,09
8	1,1988	2,73	34	1,2696	68,18
9	1,2039	1,82	35	1,2707	79,55
10	1,2044	0,91	36	1,2748	88,64
11	1,2090	2,5	37	1,2769	100
12	1,2121	2,5	38	1,2800	97,73
13	1,2172	4,09	39	1,2841	94,32
14	1,2202	5	40	1,2862	86,36
15	1,2213	6,14	41	1,2872	70,45
16	1,2295	6,36	42	1,2904	59,09
17	1,2325	8,64	43	1,2914	50
18	1,2336	9,32	44	1,2935	43,18
19	1,2366	9,77	45	1,2955	29,55
20	1,2397	11,36	46	1,2976	20,45
21	1,2408	12,05	47	1,3039	10,23
22	1,2433	13,64	48	1,3060	6,59
23	1,2459	18,18	49	1,3080	4,09
24	1,2490	18,18	50	1,3112	2,73
25	1,2511	20,45	51	1,3132	0,91
26	1,2541	21,59	52	1,3174	0

Tableau 9 : Centrifugation en gradient de densité de 2 g de charbon Sainte-Fontaine
(T = 20° C, vitesse 12 000 tr/min, t = 1 h).

Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance* A	Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance* A
1	1,1582	0	24	1,2831	38,52
2	1,1673	0,07	25	1,2852	24,07
3	1,1754	0,31	26	1,2872	11,67
4	1,1835	0,56	27	1,2924	7,41
5	1,1896	0,19	28	1,2935	5,56
6	1,1927	0,93	29	1,2955	4,07
7	1,1967	1,48	30	1,2987	2,59
8	1,2049	0,37	31	1,3028	2,04
9	1,2090	2,22	32	1,3049	1,67
10	1,2131	3,15	33	1,3070	1,3
11	1,2192	4,44	34	1,3091	1,11
12	1,2264	5,74	35	1,3112	0,93
13	1,2366	8,15	36	1,3132	0,83
14	1,2387	10,56	37	1,3143	0,74
15	1,2469	14,07	38	1,3185	0,65
16	1,2500	20	39	1,3216	0,46
17	1,2552	28,15	40	1,3226	0,37
18	1,2583	38,15	41	1,3247	0,28
19	1,2603	52,22	42	1,3258	0,19
20	1,2634	61,11	43	1,3279	0,15
21	1,2676	79,62	44	1,3289	0,07
22	1,2769	100	45	1,3300	0
23	1,2800	59,63			

Tableau 10 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg de charbon Freyming
(T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min. t = 1 h)

Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance* A	Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance* A
1	1,1784	0	26	1,2593	12,16
2	1,1805	0,68	27	1,2614	13,51
3	1,1855	1,35	28	1,2676	14,86
4	1,1896	2,03	29	1,2686	18,92
5	1,1916	2,03	30	1,2769	22,97
6	1,1957	2,7	31	1,2779	27,7
7	1,1988	2,08	32	1,2789	33,78
8	1,2029	1,35	33	1,2810	39,19
9	1,2110	2,7	34	1,2831	45,95
10	1,2141	4,73	35	1,2883	54,05
11	1,2172	2,7	36	1,2888	63,51
12	1,2192	2,7	37	1,2893	72,97
13	1,2233	2,7	38	1,2904	78,38
14	1,2254	2,7	39	1,2955	86,49
15	1,2274	4,05	40	1,2976	91,89
16	1,2315	4,05	41	1,2997	97,3
17	1,2315	4,05	42	1,3007	100
17	1,2366	4,73	43	1,3028	94,59
18	1,2488	5,41	44	1,3049	90,54
19	1,2418	5,41	45	1,3070	82,43
20	1,2438	5,41	46	1,3101	70,27
21	1,2459	5,41	47	1,3112	62,16
22	1,2480	6,76	48	1,3132	51,35
23	1,2511	6,76	49	1,3164	37,84
24	1,2521	7,43	50	1,3195	29,73
25	1,2562	8,11	51	1,3226	20,27
			52	1,3289	17,57
			53	1,3310	12,16
			54	1,3352	9,46
			55	1,3362	6,76
			56	1,3383	4,05
			57	1,3484	2,7
			58	1,3415	1,35
			59	1,3436	0

Tableau 11 : Centrifugation en gradient de densité de 2 g de charbon Freyming
(T = 20° C, vitesse 12 000 tr/min, t = 1 h).

Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance * A	Echantil.	Indice de Densité d	Absorbance* A
1	1,1713	0	26	1,2800	40,91
2	1,1784	0,63	27	1,2841	54,32
3	1,1855	0,91	28	1,2914	87,05
4	1,1886	0,91	29	1,2935	93,18
5	1,1937	0,91	30	1,2966	95,45
6	1,1988	0,91	31	1,2987	100
7	1,2029	1,14	32	1,3028	80
8	1,2080	1,25	33	1,3080	54,32
9	1,2131	1,36	34	1,3122	42,27
10	1,2172	1,48	35	1,3143	32,5
11	1,2192	1,59	36	1,3174	28,86
12	1,2243	1,7	37	1,3206	23,86
13	1,2295	2,27	38	1,3237	13,64
14	1,2325	2,73	39	1,3268	9,09
15	1,2366	2,95	40	1,3300	6,82
16	1,2397	3,18	41	1,3342	5,45
17	1,2438	4,09	42	1,3383	4,09
18	1,2511	5,23	43	1,3404	3,86
19	1,2541	6,36	44	1,3415	2,73
20	1,2562	8,18	45	1,3436	2,5
21	1,2634	10,45	46	1,3467	2,27
22	1,2655	15,91	47	1,3478	1,82
23	1,2636	18,64	48	1,3489	1,14
24	1,2738	25	49	1,3520	0,69
25	1,2769	31,82	50	1,3530	0

Tableau 12 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg de charbon Escarpelle
(T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3607	1.2779	0
1.3612	1.2831	1.04
1.3613	1.2841	1.32
1.3616	1.2872	1.65
1.362	1.2914	2.2
1.3623	1.2945	2.59
1.3628	1.2997	2.53
1.3631	1.3028	2.53
1.3635	1.307	2.64
1.3643	1.3153	3.79
1.3649	1.3216	3.5
1.3655	1.3279	6.6
1.3661	1.3342	10.41
1.3664	1.3373	18.54
1.3665	1.3383	23.2
1.367	1.3436	44.9
1.3673	1.3467	66.5
1.3678	1.352	83.1
1.3683	1.3572	100
1.3687	1.3615	94.8
1.369	1.3646	72.5
1.3693	1.3683	53.4
1.3696	1.3715	43
1.3701	1.3769	32.4
1.3708	1.3843	20.1
1.3713	1.3897	14.9
1.372	1.3972	11.6
1.3728	1.4057	8.7
1.3734	1.4122	6.9
1.3741	1.4197	5.7
1.3746	1.4251	4.24
1.3754	1.4337	2.56
1.3757	1.4369	1.02
1.3764	1.4445	0

Tableau 13 : Centrifugation en gradient de densité de 2 g de charbon Escarpelle
(T = 20° C, vitesse 12 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3605	1.2758	0
1.3609	1.28	1.34
1.3616	1.2872	2
1.3624	1.2955	2.03
1.3631	1.3028	3.38
1.3643	1.3153	5.22
1.3652	1.3247	7.85
1.3659	1.3321	14.5
1.3663	1.3362	23.2
1.3667	1.3404	40.5
1.3673	1.3467	71
1.3679	1.353	90
1.3684	1.3583	100
1.3689	1.3636	85.5
1.369	1.3646	67.2
1.37	1.3758	49.8
1.3706	1.3822	35.9
1.3712	1.3886	22.8
1.3718	1.395	18.8
1.3725	1.4025	10.3
1.373	1.4079	8.1
1.3735	1.4133	5.1
1.374	1.4186	4.8
1.3746	1.4251	3
1.3749	1.4283	2.5
1.3751	1.4305	1.9
1.3759	1.4391	0

Tableau 14 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg de charbon Vouters
(T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3514	1.1825	0
1.3517	1.1855	.08
1.3522	1.1906	.16
1.3527	1.1957	.16
1.3535	1.2039	.24
1.354	1.209	.31
1.3547	1.2161	.39
1.3552	1.2213	.55
1.356	1.2295	.71
1.3566	1.2356	.79
1.357	1.2397	1.18
1.3578	1.248	1.97
1.3579	1.249	2.76
1.3581	1.2511	2.91
1.3582	1.2521	3.94
1.3583	1.2531	4.33
1.3585	1.2552	5.12
1.3587	1.2572	5.91
1.3589	1.2593	6.69
1.359	1.2603	8.66
1.35905	1.2608	9.84
1.3591	1.2614	11.42
1.3592	1.2624	12.99
1.3593	1.2634	12.6
1.3594	1.2645	11.81
1.3595	1.2655	12.6
1.3596	1.2665	14.17
1.3597	1.2676	15.75
1.3599	1.2696	18.11
1.3601	1.2717	21.26
1.3602	1.2727	25.2
1.3603	1.2738	28.35
1.3604	1.2748	32.68
1.3607	1.2779	37.01
1.3608	1.2789	44.88
1.361	1.281	51.18
1.3611	1.2821	61.42
1.3612	1.2831	72.44
1.36125	1.2836	77.17
1.3613	1.2841	85.83
1.3614	1.2852	100
1.3617	1.2883	88.19
1.3622	1.2935	78.74
1.3623	1.2945	70.08
1.3625	1.2966	57.48
1.3627	1.2987	49.61
1.36275	1.2992	34.65
1.3629	1.3007	29.92
1.3631	1.3028	25.2
1.3632	1.3039	22.05
1.3633	1.3049	18.11
1.3637	1.3091	13.39
1.3639	1.3112	11.02
1.3643	1.3153	9.45
1.3644	1.3164	7.09
1.3646	1.3185	4.72
1.3647	1.3195	3.15
1.365	1.3226	2.36
1.3651	1.3237	1.57
1.3652	1.3247	.79
1.36525	1.3253	.63
1.36545	1.3274	.55
1.3656	1.3289	.39
1.3658	1.331	.31
1.3661	1.3342	.24
1.3663	1.3362	.16
1.3665	1.3383	.08
1.3667	1.3404	.08
1.3669	1.3425	0

Tableau 15 : Centrifugation en gradient de densité de 2 g de charbon Vouters.
(T = 20° C, vitesse 12 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3525	1.1937	0
1.353	1.1988	.78
1.3536	1.2049	.8
1.3542	1.211	.75
1.3548	1.2172	.8
1.3557	1.2264	.9
1.3564	1.2336	2.2
1.3571	1.2408	2.5
1.3578	1.248	3.3
1.358	1.25	3.2
1.3582	1.2521	4.9
1.3589	1.2593	7.5
1.3592	1.2624	10.5
1.3594	1.2645	13.1
1.3596	1.2665	12.7
1.3599	1.2696	17
1.3604	1.2748	26.5
1.3605	1.2758	41.1
1.3607	1.2779	53.8
1.3608	1.2789	65
1.3609	1.28	75
1.361	1.281	87.4
1.3613	1.2841	100
1.3617	1.2883	87.5
1.3622	1.2935	68.4
1.3623	1.2945	53.2
1.3626	1.2976	32.7
1.3628	1.2997	26.1
1.363	1.3018	25.8
1.3632	1.3039	24.2
1.3637	1.3091	17.5
1.3644	1.3164	12.6
1.365	1.3226	5.3
1.3654	1.3268	3
1.3659	1.3321	2.1
1.3665	1.3383	1.2
1.3671	1.3446	1.2
1.368	1.3541	.5
1.3684	1.3583	0

Tableau 16 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg de charbon Méricourt
(T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3566	1.2356	0
1.358	1.25	3.28
1.359	1.2603	5.24
1.3595	1.2655	6.56
1.3596	1.2665	8.19
1.36	1.2707	19.98
1.3602	1.2727	15.08
1.3604	1.2748	19.34
1.3605	1.2758	26.28
1.3607	1.2779	33.28
1.361	1.281	39.82
1.3611	1.2821	51.47
1.3613	1.2841	60.65
1.3615	1.2862	70.9
1.3617	1.2883	81.8
1.362	1.2914	85.87
1.3623	1.2945	93.93
1.3624	1.2955	98.5
1.3626	1.2976	100
1.3628	1.2997	97.37
1.363	1.3018	93.11
1.3632	1.3039	88.03
1.3634	1.306	78.03
1.3637	1.3091	64.75
1.3639	1.3112	63.28
1.3641	1.3132	62.26
1.3643	1.3153	59.51
1.3645	1.3174	56.39
1.3646	1.3185	50.82
1.3651	1.3237	36.06
1.3654	1.3268	32.03
1.3656	1.3289	26.56
1.3658	1.331	24.1
1.366	1.3331	21.31
1.3664	1.3373	19.18
1.3667	1.3404	13.77
1.3669	1.3425	12.46
1.3674	1.3478	10.65
1.3676	1.3499	9.67
1.3678	1.352	8.36
1.3681	1.3551	7.21
1.3688	1.3625	6.22
1.3694	1.3694	4.91
1.3696	1.3715	2.42
1.37	1.3758	1.02
1.3704	1.3801	0

Tableau 17 : Centrifugation en gradient de densité de 2 g de charbon Méricourt
(T = 20° C, vitesse 12 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3537	1.2059	0
1.3547	1.2161	.03
1.3557	1.2264	.15
1.3563	1.2325	.31
1.3569	1.2387	.88
1.3581	1.2511	2.88
1.3593	1.2634	5.47
1.3602	1.2727	7.81
1.3612	1.2831	23.43
1.3616	1.2872	48.12
1.362	1.2914	67.1
1.3623	1.2945	84.9
1.3628	1.2997	100
1.3632	1.3039	82.17
1.3638	1.3101	58.73
1.3643	1.3153	55
1.3648	1.3206	45.21
1.365	1.3226	33.43
1.3657	1.33	19.37
1.3663	1.3362	16.24
1.3669	1.3425	12.56
1.3675	1.3488	10.56
1.3683	1.3572	7.52
1.3689	1.3636	4.03
1.3699	1.3747	2.53
1.371	1.3865	0

Tableau 18 : Centrifugation en gradient de densité de 15 mg de charbon flambant de Provence
(T = 20° C, vitesse 10 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3492	1.1602	0
1.3503	1.1713	.32
1.3517	1.1855	.45
1.3532	1.2008	.62
1.3546	1.2151	.7
1.3557	1.2264	.8
1.3569	1.2387	.6
1.3582	1.2521	1.69
1.3589	1.2593	2.7
1.3591	1.2614	2.9
1.3597	1.2676	3.71
1.3602	1.2727	4.62
1.3604	1.2748	4.95
1.3608	1.2789	9
1.3615	1.2862	8.7
1.3619	1.2904	10.8
1.3624	1.2955	12.84
1.3631	1.3028	15.9
1.3638	1.3101	20.5
1.3641	1.3132	25.45
1.3647	1.3195	31.75
1.3652	1.3247	41.5
1.3656	1.3289	54.9
1.3662	1.3352	67.2
1.367	1.3436	80.8
1.3676	1.3499	92
1.3681	1.3551	100
1.3688	1.3625	91.3
1.3692	1.3673	81.1
1.37	1.3758	69.9
1.3706	1.3822	50.8
1.3717	1.394	36.8
1.3722	1.3993	30.7
1.3726	1.4036	28.1
1.3735	1.4133	19
1.374	1.4186	14.6
1.375	1.4294	12.05
1.3754	1.4337	11
1.3759	1.4391	8.3
1.3766	1.4467	7.1
1.377	1.451	6.1
1.3775	1.4564	4.3
1.3776	1.4575	2.7
1.3783	1.4651	1.01
1.379	1.4727	0

Tableau 19 : Centrifugation en gradient de densité de 2 g de charbon flambant de Provence
(T = 20° C, vitesse 12 000 tr/min, t = 1 h).

IND de REFRACTION	DENSITE	ABSORBANCE
1.3506	1.1744	0
1.353	1.1988	.5
1.3547	1.2161	.32
1.3559	1.2284	.46
1.3572	1.2418	.68
1.3585	1.2552	1.25
1.3597	1.2676	1.6
1.3606	1.2769	4.5
1.3614	1.2852	7.5
1.3621	1.2924	10
1.3628	1.2997	14.5
1.3638	1.3101	17.2
1.3642	1.3143	22.3
1.3646	1.3185	27.8
1.3654	1.3268	43.4
1.3658	1.331	60.5
1.3663	1.3362	71.9
1.3667	1.3404	76
1.3675	1.3488	88.9
1.3683	1.3572	100
1.3685	1.3594	92.5
1.3689	1.3636	85.4
1.3691	1.3657	83.8
1.3698	1.3737	67.6
1.3704	1.3801	57.4
1.3706	1.3822	48.2
1.371	1.3865	42.2
1.3714	1.3907	41.8
1.3719	1.3961	32.1
1.3723	1.4004	18.1
1.3728	1.4057	13.08
1.373	1.4079	12.4
1.3735	1.4133	11.2
1.3737	1.4154	9.6
1.374	1.4186	8.5
1.3743	1.4219	8
1.3746	1.4251	6.6
1.375	1.4294	5.8
1.3753	1.4326	5.6
1.3761	1.4413	4.9
1.3769	1.4499	3.1
1.3778	1.4597	0

Tableau 20 : Corrélation densité, P.R.V. des charbons et des macéraux correspondants (les pourcentages des macéraux sont déduits de l'analyse pétrographique et calculés sans matières minérales).

Charbon	% Exinite	dE *	% Vitrinite	dV *	% Inertinite	dI *	PRV	Dcorr **
Flambant de Provence (1)	12,3	1,285	61,6	1,355	26,1	1,390	0,44	1,336
La Houve (2)	8,6	1,24	77	1,29	14,4	1,350	0,67	1,305
Freyming 1 (2)	15,6	1,260	69,8	1,300	13,6	1,320	0,78	1,293
Ste-Fontaine 1 (2)	18,2	1,240	73,2	1,280	8,6	1,305	0,79	1,273
Ste-Fontaine 2 (2)	14,4	1,255	73,6	1,275	12,0	1,300	0,81	1,267
Simon (2)	5,9	1,220	79,9	1,280	14,2	1,320	0,83	1,284
Freyming 2 (2)	7,5	1,230	76,2	1,285	16,3	1,325	0,84	1,288
Vouters (2)	7,8	1,260	82,8	1,285	9,4	1,315	0,84	1,285
Reden (3)	10,5	1,210	69,8	1,254	19,7	1,310	0,96	1,265
Oaky Creek (1)	2,2	1,200	78,2	1,245	19,6	1,305	1,03	1,250
Méricourt (5)	0	-	73	1,280	27	1,320	1,41	1,286
Escarpelle (5)	0,3	-	75,7	1,350	24	1,395	2,45	1,355

* dE, dV, dI : densité de l'exinite, de la vitrinite et de l'inertinite

** densité de la matière organique du charbon

(1) charbon de Provence

(2) charbons Lorrains

(3) charbon Allemand

(4) charbon Australien

(5) charbon du Nord

Tableau 21 : corrélation H/C, taux d'hydrogène R LAMMA

	ECHANTILLONS	H/C	R (*) LAMMA
1	Escarpelle	0,48	0,28
2	20527 (**)	0,52	0,31
3	15780	0,59	0,375
4	Méricourt	0,64	0,43
5	Witbank	0,68	0,58
6	Freyming	0,745	0,59
7	Vouters	0,795	0,63
8	Simon C	0,795	0,59
9	Simon A	0,766	0,583
10	Simon B	0,787	0,71
11	La Houve	0,81	0,60
12	20962	0,82	0,825
13	Flambant de Provence	0,83	0,99
14	32358	0,94	0,94
15	20506	1,03	0,96
16	11304	1,23	1,32
17	10968	1,31	1,75
18	21565	1,40	1,61
19	15760	1,63	1,75

(*) $R = \frac{1}{4} \sum \left(\frac{CnH2^{+}}{CnH^{+}} \right)$ (n = 3,5,7,9).

(**) Les échantillons donnés sous forme du nombre à 5 chiffres sont fournis par l'Institut Français du Pétrole.

Tableau 22 : corrélation H/C analyses élémentaires et H/C LAMMA de charbons et macéraux

ECHANTILLONS	H/C *	R	H/C (cal.) **
*** Freyming	0,745	0,59	0,71
Exinite	0,934	0,835	0,88
Exinite + vitrinite	0,796	0,594	0,71
Vitrinite	0,783	0,563	0,69
Vitrinite + inertinite	0,744	0,496	0,64
Inertinite	0,743	0,459	0,62
Flambant de Provence	0,88	0,93	0,94
Exinite	1,07	1,28	1,18
Vitrinite	0,88	0,80	0,85
Inertinite	0,84	0,76	0,83
Méricourt	0,618	0,47	0,63
Vitrinite 1	0,657	0,50	0,65
Vitrinite 2	0,729	0,48	0,63
Inertinite	0,597	0,45	0,61
Vouters	0,709	0,63	0,74
Exinite	0,949	0,97	0,97
Vitrinite	0,745	0,62	0,73
Inertinite	0,775	0,57	0,69
Escarpelle	0,499	0,36	0,55
Vitrinite 1	0,606	0,43	0,60
Vitrinite 2	0,484	0,40	0,58
Inertinite	0,461	0,39	0,57

(*) Ces valeurs proviennent des analyses élémentaires fournies par J.N. ROUZAUD et peuvent différer de celles énoncées pour les mêmes charbons dans le tableau précéde Nous avons donc préféré faire des comparaisons avec des valeurs ayant la même provenance.

(**) $H/C\ (cal) = \frac{R + 0,4475}{1,4568}$

(***) Les charbons sont tous déminéralisés par HF et HCl.

Tableau 23 : intégration d'aires en IR-TF du charbon Sainte-Fontaine

	$\frac{A}{J} \cdot 10^4$	$\frac{I}{J} \cdot 10^4$	$\frac{B}{J} \cdot 10^4$	$\frac{G}{J} \cdot 10^4$	$\frac{C}{J} \cdot 10^4$	$\frac{H}{J} \cdot 10^3$	$\frac{E}{J} \cdot 10^3$
	H aromatiques		H aliphatiques		c = o	Fonctions oxygénées	1600 cm^{-1}
Exinite	18	47	211	76	107	523	137
Ex. + Vit.	19	45	192	72	43	561	137
Vitrinite	36	44	147	66	26	598	139
Vit. + Inert.	22	43	147	67	26	602	137
Inertinite	20	36	156	56	12	608	134
Charbon décendré	40	–	121	65	14	615	141

Tableau 24 : intégration d'aires en IR-TF du charbon Freyming

	$\frac{A}{J} \cdot 10^4$	$\frac{I}{J} \cdot 10^4$	$\frac{B}{J} \cdot 10^4$	$\frac{G}{J} \cdot 10^4$	$\frac{C}{J} \cdot 10^4$	$\frac{H}{J} \cdot 10^3$	$\frac{E}{J} \cdot 10^3$
	H aromatiques		H aliphatiques		c = o	Fonctions oxygénées	1600 cm^{-1}
Exinite	42	34	175	59	33	588	136
Ex. + Vit.	42	37	109	53	18	649	146
Vitrinite	46	36	86	52	20	661	158
Vit. + Inert.	44	33	80	33	23	689	159
Inertinite	41	39	77	32	58	699	149
Charbon décendré	45	34	77	37	32	691	153

Tableau 25 : intégration d'aires en IR-TF du charbon Vouters

	$\frac{A}{J} \cdot 10^4$	$\frac{I}{J} \cdot 10^4$	$\frac{B}{J} \cdot 10^4$	$\frac{G}{J} \cdot 10^4$	$\frac{C}{J} \cdot 10^4$	$\frac{H}{J} \cdot 10^3$	$\frac{E}{J} \cdot 10^3$
	H aromatiques		H aliphatiques		c = o	Fonctions oxygénées	1600 cm^{-1}
Exinite	57	50	160	65	22	606	112
Ex. + Vit.	69	46	117	61	10	628	136
Vitrinite	70	52	103	59	15	645	134
Vit. + Inert.	62	45	95	58	13	653	133
Inertinite	48	35	96	49	16	669	143
Charbon décendré	59	40	84	47	27	685	131

Tableau 26 : intégration d'aires IR-TF du charbon flambant de Provence

	$\frac{A}{J} \cdot 10^4$	$\frac{I}{J} \cdot 10^4$	$\frac{B}{J} \cdot 10^4$	$\frac{G}{J} \cdot 10^4$	$\frac{C}{J} \cdot 10^4$	$\frac{H}{J} \cdot 10^3$	$\frac{E}{J} \cdot 10^3$
	H aromatiques		H aliphatiques		c = o	Fonctions oxygénées	1600 cm^{-1}
Exinite	-	20	160	42	124	622	142
Ex. + Vit.	-	23	114	38	82	659	157
Vitrinite	-	23	102	36	98	666	162
Vit. + Inert.	-	29	103	36	100	660	159
Inertinite	-	18	88	29	38	705	154
Charbon décendré	-	22	92	34	102	675	166

Tableau 27 : intégration d'aires en IR-TF du charbon Mericourt

	$\frac{A}{J} \cdot 10^4$	$\frac{I}{J} \cdot 10^4$	$\frac{B}{J} \cdot 10^4$	$\frac{G}{J} \cdot 10^4$	$\frac{C}{J} \cdot 10^4$	$\frac{H}{J} \cdot 10^3$	$\frac{E}{J} \cdot 10^3$
	H aromatiques		H aliphatiques		c = o	Fonctions oxygénées	1600 cm^{-1}
Vitrinite 1	217	79	153	56	18	551	136
Vitrinite 2	178	94	133	51	22	575	128
Vit. + Inert.	142	103	95	39	17	546	153
Inertinite	163	97	107	32	12	635	107
Charbon décendré	154	94	116	46	25	605	122

Tableau 28 : intégration d'aires en IR-TF du charbon Escarpelle

	$\frac{A}{J} \cdot 10^4$	$\frac{I}{J} \cdot 10^4$	$\frac{B}{J} \cdot 10^4$	$\frac{G}{J} \cdot 10^4$	$\frac{C}{J} \cdot 10^4$	$\frac{H}{J} \cdot 10^3$	$\frac{E}{J} \cdot 10^3$
	H aromatiques		H aliphatiques		c = o	Fonctions oxygénées	1600 cm^{-1}
Vitrinite 1	192	82-93	116	42	45	581	152
Vitrinite 2	199	83-88	106	50	-	587	-
Vit. + Inert.	175	100-108	112	38	29	585	141
Inertinite	147	92-103	85	30	18	615	155
Charbon décendré	226	115-127	41	31	47	641	140

Tableau 29 : propriétés physico-chimiques des charbons étudiés en IR-TF

CHARBONS	M.V.	P.R.V.	I.G.	PCS/PUR	HAL.*	HAR. *
Flambant de Provence	56	0,44	0,5	7723	126	-
Sainte-Fontaine	41,7	0,79	7,5	-	186	-
Freyming	39,3	0,78	3	8308	114	79
Vouters	37,7	0,84	5 - 6	8200	131	99
Méricourt	23,4	14,1	5,5	7688	162	248
Escarpelle	9,3	2,45	0	8500	72	349

(*) H aliphatique total = B + G
H aromatique total = A + I

Tableau 30 : corrélation du facteur d'aromaticité : fa déterminé par R.M.N. ^{13}C DPC-RAM, f'a obtenue par la formule de VAN KREVELEN

$$(f'a \simeq 2 - \frac{H}{C} - 2\frac{R}{C'})$$ et f"a DU MEME AUTEUR

$$(f''a = \frac{(100 - \text{Mat. Vol.}) \times 1\,200)}{1\,240 \times (\%\ C)}$$

CHARBON	P.R.V.	Fa	R/C	F'a	M.V./PUR	F"a	D CORR
Flambant de Provence	0,44	0,59	0,256	0,69	56	0,56	1,336
Sainte-Fontaine	0,79	0,68	0,238	0,76	41,7	0,66	1,272
Freyming	0,78	0,80	0,226	0,80	39,3	0,70	1,293
Vouters	0,84	0,74	0,240	0,78	37,6	0,72	1,285
Méricourt	1,91	0,80	0,238	0,89	23,4	0,82	1,286
Escarpelle	2,45	0,89	0,255	1,00	9,3	0,96	1,355

Tableau 31 : paramètre R.P.E. des charbons et macéraux

ECHANTILLON	* R' x 10^{-18} Spins/g	ΔHpp gauss	g(± 2 . 10^{-4}) 2,00--	g x 10^3
Flambant de Provence brut	4,4	5,8	35	11,95
Flambant de Provence décendré	2,9	5,3	34	11,2
Exinite	2,1	5,7	36	12,6
Vitrinite	2,6	4,6	34	11,05
Inertinite	2,4	3,5	34	10,7
Vouters brut	8,6	6,8	33	9,6
Vouters décendré	9,4	6,8	33	9,3
Exinite	5,7	6,8	33	9,7
Vitrinite	9,1	6,8	33	9,6
Inertinite	5,6	5,8	31	7,7
Freyming brut	13,2	6,5	-	-
Freyming décendré	11,6	6,5	-	-
Exinite	4,9	6,5	-	-
Vitrinite	9,5	5,9	-	-
Inertinite	10,02	4,0	-	-
Méricourt brut	15,0	5,4	31	7,9
Méricourt décendré	18,4	5,4	31	7,9
Vitrinite 1	15,6	5,9	31	8,4
Vitrinite 2	15,9	5,6	31	7,8
Inertinite	13,1	3,5	30	7,45
Escarpelle brut	24,8	5,2	31	8,4
Escarpelle décendré	30,8	4,6	31	7,9
Vitrinite 1	23,6	5,2	32	9,4
Vitrinite 2	30,2	5,4	31	8,1
Inertinite	23,3	3,3	31	7,7

(*) Les valeurs sont données par gramme de matière organique. Pour les chrrbons, les analyses élémentaires utilisées sont celles des H.B.L. et pour les macéraux celles fournies par J.N. ROUZAUD (ORLEANS).

(**) Δ g est calculé par rapport à g = 2,0023 d'un étalon (électron provenant de Na dans HMPT).

Tableau 33 : valeurs des charbons stocks sur parcs

ECHANTILLON	I.G.	PCS/PUR	DENSITE/PUR	O/C x 10^2
Simon 7587 Stocké 1 an *	6,0 4,0	8 399 8 407	1,285 1,286	12,6 12,9
Simon 7591 Stocké 1 an	7,0 6,0	8 452 8 379	1,275 1,286	12,1 13,0
Merlebach 9077 Stocké 1 an	5,25 2,0	8 308 8 219	1,283 1,288	13,4 13,5
Merlebach 9079 Stocké 1 an	5,75 3,5	8 353 8 355	1,279 1,292	12,8 13,5
Merlebach 9080 Stocké 1 an	5,25 3,75	8 340 8 313	1,282 1,289	12,3 13,9
Wendel 9089 Stocké 1 an	6,0 4,0	8 358 8 340	1,285 1,303	12,1 13,3

(*) Stockage sur parcs.

Tableau 34 : valeurs du charbon oxydé à l'étuve

	ECHANTILLON SEJOUR A L'ETUVE	I.G.	PCS/PUR Kcal/Kg	O/C .10^2	DENSITE/PUR	INDICE ROGA
0	Charbon frais	6,0	8 366	7,89	1,278	78
1	24 h à 40°C	6,0	8 418	7,28	1,269	72
2	29 h à 60°C	5,25	8 384	7,68	1,285	72
3	24 h à 80°C	4,50	8 375	7,30	1,296	65
4	24 h à 100°C	4,0	8 401	7,09	1,284	59
5	24 h à 120°C	1,25	8 293	7,80	1,295	47
6	24 h à 140°C	1,0	8 148	9,20	1,315	16
7	24 h à 160°C	1,0	8 027	9,50	1,327	16
8	24 h à 180°C	1,0	7 819	11,11	1,340	17
9	24 h à 200°C	1,0	7 798	10,82	1,336	17
10	144 h à 220°C	0,5	6 861	16,2	1,350	0

Tableau 32 : corrélation indice de gonflement et densité moyenne sur pur des charbons

CHARBONS	I.G.	DENSITE/PUR
OAKY CREEK	9	1,2503
REDEN	8,5	1,2652
STE-FONTAINE B 1002	8	1,2670
STE-FONTAINE	7,5	1,2726
SIMON B 7591	7	1,2745
SIMON C 5444	6	1,2785
SIMON B 7587	6	1,2844
SIMON	6	1,2840
VOUTERS	5 - 6	1,2853
MERLEBACH B 9079	5,75	1,2829
MERICOURT	5,5	1,2860
MERLEBACH B 9077	5,25	1,2829
MERLEBACH B 9080	5,25	1,2819
WENDEL B 9089	6	1,2849
FREYMING 1	5	1,2880
FREYMING 2	3	1,2932
LA HOUVE B 7600	1,25	1,3107
LA HOUVE B 7598	1,0	1,3075
LA HOUVE	0 - 1	1,3050
FLAMBANT DE PROVENCE	0,5	1,3360
ESCARPELLE	0	1,3547

ANNEXE II

CARACTERISTIQUES DU CHARBON AMERICAIN PSOC 858

Analyse pétrographique

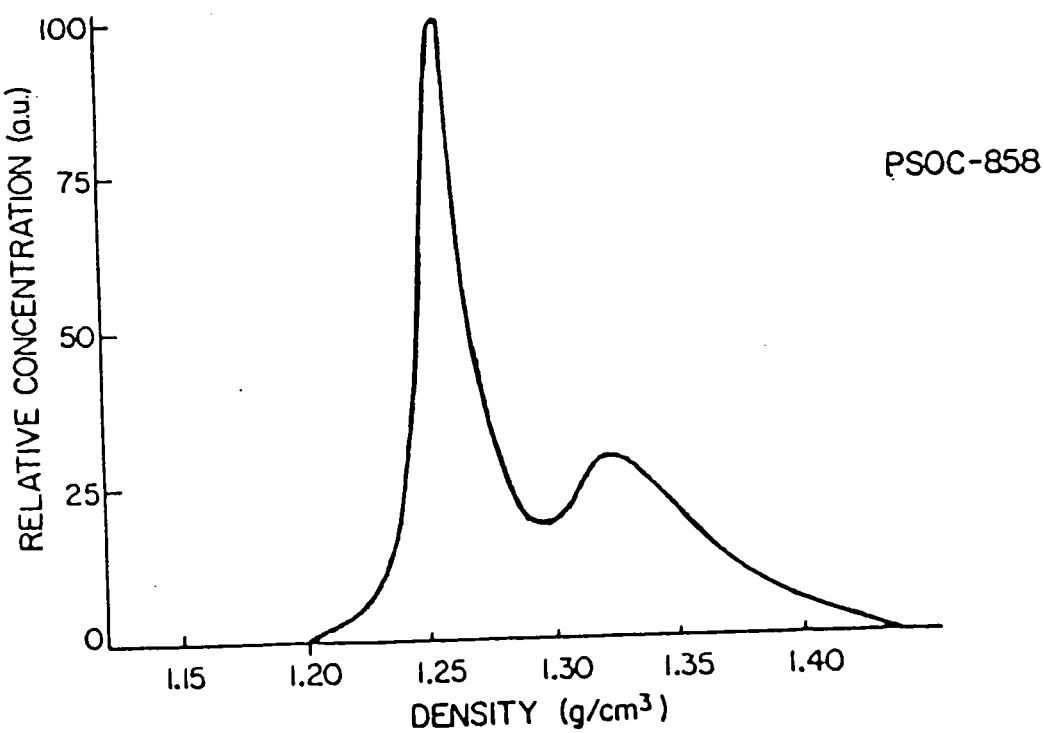
% Exinite	% Vitrinite	% Inertinite	% Semi-fusinite	% Fusinite
2,5	53,9	1,8	39,7	2,1

P.R.V. 0,47 % Minéraux avant déminéralisation 22,06

Analyse élémentaire (sur sec)

% C	% H	% N	% S	% O (par diff.)
85,13	5,13	1,18	0,56	7,76

Courbe* obtenue par centrifugation



* Rapport de R.J. Pugmire et coll.

LEGENDES DES FIGURES

FIGURES PAGES

1 - Diagramme de VAN KREVELEN des kérogènes et des charbons... 5
2 - Pouvoir réflecteur maximum dans l'huile des principaux macéraux en fonction du pourcentage de carbone d'après (1) 11
3 - Variation en fonction de la température: (a) de la réflectance (546 nm) et (b) de la biréflectance (546 nm) de la vitrinite pyrolisée..... 13
4 - Conversions SCT des macéraux du charbon PSOC - 106 15
5 - Effet de la température sur la conversion et sur le taux de produits d'hydrogénation à partir :
* d'un concentré de vitrinite et d'un concentré d'inertinite (20)..... 19
6 - Absorbance en fonction de la densité de la séparation différentielle du charbon la Houve..... 30 bis
7 - Protocole de l'étude..... 33
8 - Préformeur de gradient..... 34
9 - Principe de la centrifugation analytique..... 36
10- Rotor "zonal"..... 38
11- Préleveur d'échantillons..... 40
12- Séparation analutique du charbon américain PSOC 858 (a) Préleveur de fraction nº 1 (b) Préleveur de fraction nº 2 (c) Intervalle de densités réduit..... 42
13- Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de charbon en suspension..... 44
14- Séparation C.G.D. du charbon Sainte Fontaine (a) analytique (b) zonale..... 49
15- Séparation C.G.D. du charbon Freyming (a) analytique (b) zonale..... 50
16- Séparation C.G.D. du charbon Escarpelle (a) analytique (b) zonale..... 51
17- Séparation C.G.D. du charbon Vouters (a) analytique (b) zonale..... 52
18- Séparation C.G.D. du charbon Méricourt (a) analytique (b) zonale..... 53
19- Séparation analytique du charbon Flambant de Provence (a) analytique (b) zonale..... 54
20- Variation de la densité des charbons avec leur rang..... 56-57
21- Variation de la densité des macéraux avec leur rang..... 58
22- Spectres de masse au point Curie (T= 610°C) (a) sporinite (b) vitrinite (c) fusinite..... 84

FIGURES PAGES

23- Spectre SIMS (a) alginite, (b) fusinite..... 86
24- Diagramme de Van Krevelen des kérogènes et charbons étudiés par LAMMA..... 88
25- Spectres LAMMA en ions positifs d'un kérogène déminéralisé (IFP 11304)..... 89
26- Corrélation R LAMMA, H/C atomique..... 91
27- Spectre LAMMA en ions positifs de deux charbons déminéralisés (a) Escarpelle (b) et Simon B..... 93
28- Spectres LAMMA en ions positifs de kérogènes (a) 11304 et (b) 21565..... 94
29- Spectres LAMMA en ions positifs des macéraux du charbon Freyming..... 96
30- Spectre moyen LAMMA du charbon et des macéraux Flambant de Provence..... 99
31- Charbon Sainte Fontaine (IR-TF)..... 104
32- Macéraux charbon Sainte Fontaine (IR-TF)..... 104
33- Charbon Freyming (IR-TF)..... 105
34- Macéraux charbon Freyming (IR-TF)..... 105
35- Variation de Har/Hal en fonction du % C, pour des charbons et les macéraux correspondants..... 107
36- Variation de Hal (2991 - 2759 cm^{-1} et 1523 - 1338 cm^{-1}) en fonction de la densité..... 108
37- Variation de E/J (centré à 1600 cm^{-1}) avec la densité..... 108
38- Variation de l'aire B/J avec le PCS/pur des charbons..... 109
39- Variation des hydrogènes aromatiques avec le taux de matières volatiles des charbons..... 110
40- Variation du PRV avec l'aire I des charbons et vitrinites correspondantes..... 110
41- Variation de l'I.G. avec l'aire C (groupement carbonylés). 111
42- Variation de l'I.G. avec l'aire G (Hal)..... 111
43- Spectres RMN ^{13}C en polarisation croisés de macéraux (70). 116
44- Spectre RMN ^{13}C DPC d'un charbon (15).
(a) sans rotation à l'angle magique
(b) avec rotation à l'angle magique..... 117
45- Spectres RMN ^{13}C/DPC-RAM de deux charbons et de leurs macéraux séparés par C.G.D. (72)..... 118
46- Spectres RMN ^{13}C du charbon Freyming..... 119
47- Spectres RMN ^{13}C des macéraux du charbon Freyming..... 120
48- Spectres RMN ^{13}C de macéraux du charbon Freyming en polarisation partielle..... 122

FIGURES PAGES

49- Spectres RMN ^{13}C des macéraux et du charbon Vouters..... 123
50- Spectres RMN ^{13}C des macéraux et du charbon Flambant de Provence..... 125
51 - Corrélation fa (RMN ^{13}C) et f'a (obtenu par la densité. 129
52- Corrélation fa (RMN ^{13}C) et f'a (obtenu à l'aide du taux de M.V.)..... 130
53- Reproduction schématique de (a) l'absorption RPE et (b) de sa dérivée première..... 133
54- Valeur g en RPE en fonction du pourcentage en carbone pour des vitrains et des fusains provenant de charbons (87) 134
55- Spectre RPE du charbon Freyming..... 138
56- Spectres RPE du charbon Méricourt..... 139
57- Spectre RPE du charbon Flambant de Provence brut..... 140
58- Variation de ΔHpp des charbons et des macéraux en fonction de la densité..... 140
59- Variation de la concentration radicalaire en fonction du P.R.V. des charbons décendrés..... 142
60- Variation de la concentration radicalaire en fonction du taux de matières volatiles des charbons décendrés.... 142
61- Variation de la concentration radicalaire en fonction du taux de carbone..... 143
62- Variation de la concentration radicalaire avec le rapport atomique H/C..... 143
63- Variation de Δ g en fonction du taux de carbone..... 144
64- Courbe de saturation des macéraux du charbon Freyming... 145
65- Relation entre la concentration radicalaire R et la densité des charbons..... 147
66- Variation de la concentration radicalaire R' en fonction du facteur d'aromaticité déterminé par RMN ^{13}C..... 148
67- Relation entre la concentration radicalaire R' et le rapport Har/(Hal. + Har.) déterminé par IR-TF..... 149
68- Relation entre Har/(Hal. + Har.) en IR-TF et fa pour différents charbons.
69- Relation entre Har/(Hal. + Har.) en IR-TF et la concentration radicalaire R'..... 151
70- Spectres LAMMA en ions positifs du charbon Sainte Fontaine 161
71- Variation de l'indice de gonflement avec densité moyenne sur pur de charbons frais..... 164
72- Variation de l'indice de gonflement avec la densité moyenne sur pur de charbons oxydés pendant 24 heures.... 165
73- Variation du PCS/pur avec la densité moyenne..... 167

FIGURES PAGES

74- Variation de rapport atomique O/C avec la densité moyenne du charbon oxydé à l'étuve..... 167
75- Variation de l'indice ROGA avec la densité (charbon oxydé) 168

FIGURES EN PARTIE EXPERIMENTALE :

FIGURES PAGES

1 - Corrélation transmission - concentration des particules de charbon..... 184
2 - Découpage d'une courbe absorbance - densité..... 187
3 - Préparation manuelle du gradient..... 188
4 - Pompe à gradient pour centrifugation zonale..... 190
5 - Technique 1 de prise d'échantillons..... 191
6 - Broyeur en phase humide..... 192
7 - Analyses CILAS du charbon Vouters avant et après broyage. 193
8 - Eléments optiques d'un microscope type pour la mesure du pouvoir réflecteur..... 195
9 - Exemple de réflectogramme..... 195
10- Schéma de principe du LAMMA 500..... 198
11- Schéma de couplage du laser à colorant avec la microsonde LAMMA..... 201
12- Découpage des bandes en IR-TF..... 203

LEGENDES DES TABLEAUX

TABLEAUX PAGES

1 - Système de classification des charbons..... 4
2 - Groupes de macéraux et leurs subdivisions..... 8
3 - Classification des principaux microlithotypes..... 8
4 - Protocole de séparation du charbon par flottation 27
5 - Corrélation entre les différents calculs de H/C..... 97

TABLEAUX EN ANNEXE I

1 - Relation indice de réfraction, densité des solutions de chlorure de césium à 25° C..... 206
2 - Centrifugation différentielle de 50 mg de charbon LA HOUVE brut..... 207
3 - " " " " déminéralisé.. 208
4 - Relation indice de réfraction, densité des solutions de chlorure de Césium à 20° C..... 209
5 - Centrifugation en gradient de densité du charbon P S O C 858..... 210
6 - " " " 210
7 - " " " 211
8 - " " STE-Fontaine..... 212
9 - " " STE-Fontaine..... 212
10- " " Freyming 213
11- " " Freyming..... 213
12- " " Escarpelle 214
13- " " Escarpelle 215
14- " " Vouters..... 216
15- " " Vouters..... 217
16- " " Méricourt..... 218
17- " " Méricourt..... 219
18- " " Flambant de Provence..... 220
19- " " Flambant de Provence..... 221
20- Corrélation densité, P.R.V. des charbons et des macéraux correspondants.. 222
21- Corrélation H/C, taux d'hydrogène R LAMMA..... 223
22- Corrélation H/C analyses élementaires et H/C LAMMA de charbons et macéraux..... 224
23- Intégration d'aires en IR-TF du Charbon STE-Fontaine..... 225
24- " " Freyming..... 225
25- " " Vouters..... 225
26- " " FLAMBANT de Provence..... 226
27- " " Méricourt..... 226
28- " " Escarpelle 226
29-Propriétés physico-chimiques des charbons étudiés en IR-TF 227
30-Corrélation du facteur d'aromaticité , f a (RMN) f' a (formule de Van Krevelen..... 227
31-Paramètre R.P.E. des charbons et macéraux..... 228
32-Corrélation indice de gonflement et densité moyenne sur pur des charbons.. 229
33- Valeurs des charbons stocks sur parcs..... 230
34- Valeurs du charbon oxydé à l'étuve..... 230

TABLE DES MATIERES

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION

I RAPPELS .....p 1

II EFFETS DES MACERAUX SUR LA CONVERSION DU CARBON.....p 9

1. Groupe de la Vitrinite.....p 10

2. Groupe de l'Exinite.....p 16

3. Groupe de l'Inertinite.....p 18

III CONCLUSION.....p 20

1ère PARTIE : LA SEPARATION DES MACERAUX DU CHARBON

I INTRODUCTION.....p 24

II LES DIFFERENTES TECHNIQUES POSSIBLES.....p 24

1. Le piquage manuel.....p 24

2. Techniques de flottation.....p 25

3. Centrifugation en gradient de densité.....p 26

III SEPARATION PAR FLOTTATION.....p 27

IV SEPARATION PAR CENTRIFUGATION DIFFERENTIELLE.....p 28

1. Principe de base.....p 28

2. Résultats et discussions.....p 30

3. Conclusion.....p 31

V SEPARATION PAR CENTRIFUGATION EN GRADIENT DE DENSITE (C.G.D.)...p 32

1. Introduction.....p 32

2. Analyses des paramètres importants en C.G.D.....p 34

2.1. Préparation du gradient de densité.....p 34

2.2. Principe de la separation analytique.....p 35

2.3. Principe de la sépration préparative.....p 37

2.4. Récupération des échantillons.....p 39

2.5. Mesure de l'absorbance.....p 42

2.6. Broyage du charbon.....p 44

VI RESULTATS SUR LES CHARBONS FRANCAIS.....p 46

1. Introduction.....p 46

2. Résultats et discussions.....p 47

3. Variation de la densité des charbons et des macéraux avec le P.R.V. .....p 55

4. Conclusion.....p 59

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....p 62

2 ème PARTIE : CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES DES CHARBONS ET DES MACERAUX

I ANALYSES EN MICROSCOPIE OPTIQUE.....p 67

1. Introduction.....p 67
2. Analyses microscopiques des concentrés de macéraux.....p 69
   2.1. Echantillons broyés à sec.....p 69
   2.2. Echantillons broyés sous eau.....p 72
3. Conclusion.....p 80

II ANALYSES PAR MICROSONDE A IMPACT LASER (LAMMA 500).....p 82

1. Introduction.....p 82
2. Analyses LAMMA de kérogènes, de charbons et de macéraux..p 87
   2.1. Analyses des kérogènes et des charbons.....p 87
   2.2. Analyses des macéraux.....p 95
   2.3. Evaluation du taux de soufre.....p 97
3. Conclusion.....p 100

III ANALYSES EN INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IR-TF).....p 101

1. Introduction.....p 101
2. Analyses des charbons et des macéraux par IR-TF.....p 103
   2.1. Aspect qualitatif.....p 103
   2.2. Aspect quantitatif.....p 106
3. Conclusion.....p 112

IV ANALYSES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^{13}C ETAT SOLIDE (R.M.N. ^{13}C).....p 113

1. Introduction.....p 113
2. Analyses des charbons et des macéraux.....p 118
   2.1. Charbon Freyming.....p 119
   2.2. Macéraux du charbon Freyming.....p 120
   2.3. Charbon et macéraux Vouters.....p 123
   2.4. Charbon et macéraux Flambant de Provence.....p 124
3. Variation du facteur d'aromaticité.....p 126
4. Conclusion .....p 131

V ANALYSES EN RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.).....p 132

1. Introduction.....p 132
2. Résultats.....p 136
2.1. Variation des ΔHpp.....p 137
2.2. Variation de la concentration en radicaux libres....p 141
2.3. Variation de g.....p 144
2.4. Seuil de saturation.....p 145
3. Conclusion.....p 146

VI BILAN DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES .....p 147

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....p 153

3 ème PARTIE : EFFETS DU BROYAGE ET DE L'OXYDATION SUR LES PROPRIETES DES CHARBONS ET DE LEURS MACERAUX

I INTRODUCTION.....p 159
II CONTROLE DU DEGRE DE DEMINERALISATION SUR DES CHARBONS FINEMENT BROYES.....p 160
III ETUDE DE L'OXYDATION DES CHARBONS.....p 162
1. Introduction.....p 162
2. Résultats.....p 163
2.1. Variation de l'indice de gonflement avec la densité.p 163
2.2. Comportement des charbons oxydes .....p 165

IV ETUDE DE LA PYROLYSE.....p 169
1. Introduction.....p 169
2. Pyrolyse des macéraux.....p 170

V CONCLUSION.....p 171

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....p 173

CONCLUSION GENERALE.....p 175

PARTIE EXPERIMENTALE.....p 181

ANNEXE I .....p 205

ANNEXE II.....p 231