

#### 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 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u> NP 81668.

### THESE

#### présentée à L'UNIVERSITE DE METZ pour l'obtention du grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ Spécialité : Chimie et Physico-Chimie Moléculaire

par Alain KOCH Laboratoire de Chimie Organique Université de Metz

### ETUDE DU PHENOMENE DE POUSSEE DANS LES REACTEURS DE COKEFACTION EN RELATION AVEC LA COUCHE PLASTIQUE

Fascicule II



rapporteurs : MM. G. FURDIN E. YAX

Professeur à l'Université de Nancy Ex Directeur du Centre de Pyrolyse de Marienau

M. R. GRUBER Mme D. CAGNIANT MM. J. M. DUCHENE P. C. GRAVELLE J. N. ROUZAUD Directeur de Thèse, Professeur à l'Université de Metz Professeur Émérite à l'Université de Metz Ingénieur de Recherche au Centre de Pyrolyse de Marienau Directeur adjoint du CNRS-ECOTECH Meudon Directeur de Recherche au CRMD-CNRS Orléans

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAN

SIM3 94/8 Mapazili

Nº inv

Cole

LOC

### Fascicule II

## APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE DU PHÉNOMENE DE POUSSÉE. RÉSULTATS - DISCUSSION

# SOMMAIRE

#### LISTE DES FIGURES LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION - OBJECTIFS		
CHAPITRE 1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES - ECHANTILLONNAGE	5	
I <u>Choix des Charbons - leurs Caractéristiques</u>	5	
I.1 Analyse Immédiate et Elémentaire	5	
I.2 Analyse Pétrographique	5	
I.3 Dilatométrie et Plastométrie	7	
I.4 Dilatomètrie Haute Température DHT	9	
II <u>Le Four à Chauffage Plan ou Four Plan</u>	11	
II.1 Description et Applications	11	
II.2 <u>Mesures de Contraction-Dilatation au Four</u> <u>Plan</u>	13	
II.3 Mesures de Perte de Charge au Four Plan	13	
III <u>Mise au Point du Protocole de Récupération</u> <u>des Phases de Carbonisation au Four Plan</u>	16	
III.1 Mesures de Gradients Thermiques	16	
III.2 <u>Trempes de Charges</u>	17	
III.3 <u>Séparation des phases</u>	19	
IV <u>Analyse Thermogravimétrique -</u> Dévolatilisation	21	
Develatilisation		

V <u>Méthodes utilisées pour la Caractérisation</u> <u>Physico-chimique des Charbons et des Phases</u>						
<u>de Carbonisation</u>	22					
V.1 <u>Extractions par Solvant – Choix du Solvant</u>	22					
V.2 <u>Etude du Pouvoir Accepteur d'Hydrogène par</u> <u>Détermination du Transfert d'Hydrogène</u>	26					
V.3 <u>Caractérisations par Spectroscopie Infra Rouge à</u> <u>Transformée de Fourier en Réflectance Diffuse</u> <u>DRIFT</u>	27					
V.6 <u>Détermination de la Porosité des Semi-Cokes et</u> des Cokes	30					
V.6.1 Porosimétrie au Mercure	31					
V.6.2 Méthode de BRUNAUER, EMMETT et						
V.6.3 Microscopie Electropique à Balavage	32					
(MEB)	34					
V.6.4 Diffusion X aux Petits Angles DPAX	37					
VI <u>Expérimentations à l'Echelle Pilote : Trempes</u> <u>de Charges au Four à Paroi Mobile (CPM)</u>	- 39					
VI.1 <u>Trempes de Charges</u>	39					
VI.2 <u>Structure de la couche plastique :</u> <u>Etude par Microscopie optique</u>	40					
CHAPITRE 2 Resultats et discussions	43					
I <u>Caractérisation Physico-chimique des Charbons</u>	43					
I.1 Analyse Elémentaire et Immédiate	43					
I.2 Analyse Pétrographique	43					
I.3 <u>Dilatométrie et Plastométrie – Définition du</u> <u>Domaine de Température de la Couche</u> Plastique						
L.4 Mesures de Contraction	44					
I.4.1 Dilatométrie Haute Température (DHT) _	44					
Contraction du Semi-Coke	44					

Mesures de contraction de la charge	
au four plan	45
Discussion	47
	Mesures de contraction de la charge au four plan Discussion

II	Etude des Phénomènes déterminant les Chen	<u>iins</u>
	de Migration des Matières Volatiles.	47
	II.1 <u>Mesures de Perte de Charge au Four Plan</u>	47
	II.2 <u>Températures de Dévolatilisation – Analyses</u> <u>Thermo-Gravimétriques (ATG)</u>	49
	II. 3 Discussion	49

#### II.3 Discussion

III	<u>Voies de Circulation des Matières Volatiles :</u>					
	Approche Physico-Chimique par l'Analyse des					
	Différentes Phases de Carbonisation	52				
III.1 <u>Matières Volatiles Résiduelles dans les</u> <u>Semi-Cokes</u>						
	III.2 Analyses des Phases de Carbonisation	55				
	III.2.1 Extractions à la N-Méthyl-2- Pyrrolidinone (NMP)	56				
	III.2.2 Variations du Rapport Atomique H/C des Différentes Phases	59				
	III.2.3 Déterminations des Indices de Matières Volatiles Résiduelles dans les Phases de Carbonisation	61				
	III.2.4 Mesures du Pouvoir Accepteur d'Hydrogène des Phases de Carbonisation	63				
	III.2.5 Analyse Infra Rouge en Mode DRIFT des Phases de Carbonisation et de leurs Produits d'Extraction NMP	65				
	III.2.5.a Analyse des Phases	65				
	i) Rapports VC=O / VC=C :	68				
	ii) Rapports VCHaromatiques / VCHaliphatiques	70				
	iii) Rapports $\gamma_i / \Sigma \gamma$ (i=1,2,3)	72				
	III.2.5.b Analyse Infra Rouge des Extraits NMP des					
	Phases de Carbonisation	75				
	i) évolution phase par phase	76				
	ii) évolution par type de charbon	76				

IV	<u>Etude de la Porosité des Semi-Cokes et des Cokes</u>	79
	IV.1 <u>Porosimétrie au Mercure – Mesures sur les</u> <u>Cokes et les Semi-Cokes</u>	79
	IV.2 <u>Méthode BET : Volume Microporeux et</u> <u>Surface Spécifique des Semi-Cokes</u>	81
	IV.3 <u>Microscopie Electronique à Balayage (MEB) –</u> <u>Visualisation de la Porosité</u>	85
	IV.4 <u>Diffusion X aux Petits Angles pour les</u> <u>Systèmes Poreux (DPAX)</u>	86
VI	<u>Influence des Modifications Structurales</u> <u>effectuées sur les Charbons par Prétraitement</u>	
	Chimique	88
	VI.1 <u>Rappel sur l'Obtention de Charbons Modifiés</u> par Alkylation Réductrice – Cas des Charbons	
	MAC CLURE ET PINNACLE	89
	VI.2 <u>Resultats</u>	91
	VI.2.1 Mise en Evidence des Modifications Structurales à l'aide de la Spectroscopie Infra Rouge en Mode	
	DRIFT	91
	VI.2.2 Influence de l'Alkylation sur la Fluidité des Charbons	91
	VI.3 Discussion	94
VII	Vérifications des Résultats - Essais	
	<u>Complémentaires</u>	97
	VII.1 <u>Essais de Trempe de Charge au Four à Paroi</u> Mobile	~~
	VII.1.1 Etude Morphologique	97
	VII.1.1 a Aspect Général des Charges	98 00
	VII.1.1 b Caractérisation de la Phase Plastique	100
	i) Etude Macroscopique	100
	ii) Aspect Microscopique	100
	VII.1.2 Extractions NMP sur les Phases de	
	VII 1 2 Discussion	101
	VII.I.J DISCUSSION	104

VII.2 Applications au Cas des Mélanges	105
VII.2.1 Essais au Dilatomètre Ruhr	106
VII.2.2 Tests sur les Phases de	
Carbonisation	106
VII.2.2 a Matières Volatiles Résiduelles	106
VII.2.2 b Extractions à la NMP	109
VII.2.2 c Discussion	113

CHAPITRE 3 SYNTHESE - CONCLUSION

116

#### Références Bibliographiques

#### <u>ANNEXES</u>

#### ANNEXE 1

Microscopie Electronique à Balayage : Visualisation de Porosité

#### ANNEXE 2

Caractérisation Morphologique des Phases de Carbonisation résultant d'une Trempe de Charge au Four Pilote

## LISTE DES FIGURES

#### LISTE DES FIGURES

#### CHAPITRE 1

Figure	<b>II.</b> 1	:P V	osi 'Al	ition des échantillons dans un diagramme de N KREVELEN.	4
Figure	II.2	R: ר	.ep 'en	résentation schématique du Dilatomètre Haute npérature (DHT) dans sa configuration CPM.	8
Figure	II.3	: V	′u€	e en coupe du four à chauffage plan CPM.	10
Figure	II.4	Α	:	Schéma du principe des mesures de dilatation et de gonflement de charge en fonction de la température.	12
Figure	II.4	B	:	Représentation schématique du montage destiné aux mesures de contraction – dilatation au four plan.	12
Figure	II.5	Α	:	Schéma du montage de mesure de perte de charge en fonction de la température.	14
Figure	II.5	В	:	Vue en coupe du creuset avec détails des positionnements de la sonde et du thermocouple dans la charge de charbon.	14
Figure	II.6	Α	:	Schéma du montage destiné aux mesures de gradients thermiques dans les charges pyrolysées.	18
Figure	II.6	B	:	Courbes de gradients thermiques du charbon NORWICH PARK avec visualisation de la procédure de choix de la température de défournement pour les essais de trempes.	e 18
Figure	II.7	' A	. :	Formes mésomères de la N-Méthyl Pyrrolidinone.	22
Figure	II.7	B	:	Procédure d'extraction à la N-Méthyl Pyrrolidinone (NMP) (238, 239).	24
Figure	: II.8	1: 8 0	Boî cir	ite à gants : schéma synoptique avec voies de culation des fluides.	25
Figure	e II.9	::	Scł pai	néma réactionnel simplifié du transfert d'hydrogène r la tétraline.	26
Figure	e II.1	l <b>0:</b>	Dia Dia pa:	agramme optique d'un spectromètre en Réflectance ffuse. On pourra remarquer que le détecteur n'est s coplanaire aux autres dispositifs optiques.	28
Figure	<b>e II.</b> 1	11 /	4:	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).	35
Figure	e II.1	11 1	3:	Schéma synoptique visualisant les plans de coupes pour l'observation au MEB.	35

Figure II.12: Dispositif expérimental utilisé pour la diffusion rayons X aux petits angles DPAX.	des 38
Figure II.13: Schéma du principe de l'observation entre nicol croisés en microscopie optique. En encart A, est visualisé l'eefet d'un polariseur (nicol). Il s'agit sélection de direction de plan de polarisation.	s t d'une 41
CHAPITRE 2	
Figure III.1:Phénomène de contraction-dilatation de charge mesuré au four plan sur les différents échantille	ons. 46
Figure III.2: Evolution des zones de faible perméabilité en fonction de la température pour les charbons ét	udiés. 48
Figure III.3: Résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les cinq charbons.	50
Figure III.4: Domaines de températures de la phase plastique de la zone de faible perméabilité et de la dévolatilisation de chacun des charbons étudiés.	<sup>2</sup> , 51
Figure III.5 A : Histogramme des matières volatiles résiduelle dans les échantillons après carbonisations partielles. Comparaison avec les indices de M des charbons initiaux.	es IV
Figure III.5 B : Evolution des r(MV) de chacun des échantillo	JT 54
Figure III.6: Evolution des rapports r(NMP) en fonction de la nature des phases i.	57
Figure III.7: Variations des rapports r(H/C) en fonction de la nature des phases de carbonisation.	60
Figure III.8: Evolution des rapports r(MV) en fonction de la nature des phases.	62
Figure III.9: Evolution des rapports r(HT) suivant la nature des phase de carbonisation.	64
Figure III.10 A, B, C, et D : Spectres Infra Rouge en mode DRIFT du charbon poussant NORWICH PARK.	66, 67
Figure III.11 : Variations des rapports rv1 en fonction de la nature des phases de carbonisation.	. 69
Figure III.12: Evolution des rapports rv2 en fonction de la nature des phases de carbonisation.	71
Figure III.13: Evolution des rapports r $\gamma$ en fonction de la nature des phases de carbonisation.	74

Figure III.14: Variation des rapports vCHar/vCHal des extraits NMP de chaque phase de carbonisation.	77
Figure III.15 : Volumes poreux (macropores + mésopores) déterminés au porosimètre à mercure sur les semi-cokes et cokes.	80
Figure III.16: Courbes de détermination du volume microporeux des semi-cokes selon l'équation de DUBININ- POLANYI.	82
Figure III.17: Représentation des isothermes d'adsorption déterminées par la méthode BET au dioxyde de carbone.	84
Figure III.18 : Courbes de diffusion X aux petits angles enregistrée sur les semi-cokes des charbons MAC CLURE (mac) et PEAK DOWNS (peak).	s 87
Figure III.19 A, B, C, D: Spectres Infra Rouge en mode DRIFT caractérisant les modifications induites par les alkylations réductrices selon STERNBERG et LAZAROV sur le charbon PINNACLE. 92	, 93
Figure III.20 A: Courbes de fluidité Gieseler des mélanges PINNACLE (PI) + x% PINNACLE Modifié (PIM)	95
Figure III.20 B: Evolution des courbes de dilatométrie Arnu en fonction du taux d'addition de PINNACLE Modifié (PIM) à PINNACLE (PI).	95
Figure III.20 C: Evolution des courbes de contraction-dilatation en fonction du pourcentage d'additif MAC CLURE alkylé (MCM).	96
Figure III.21 : Représentation graphique annotée d'une charge obtenue par trempe au four pilote CPM. Annex	ke 2
Figure III.22 : Représentation schématique d'une charge de charbo partiellement cokéfiée après trempe au four 400 kg CPM.	on 99
Figure III.23 A : Variations des pourcentages d'extrait NMP dans les phases de carbonisation de deux charbons pyrolysés au four pilote CPM.	102
Figure III.23 B : Evolution des r(NMP) dans les phases de carbonisation de deux charbons pyrolysés au four pilote CPM.	102
Figure III.24 : Evolution des températures caractéristiques de la dilatométrie Arnu en fonction de la composition du mélange MERLEBACH (ME)/PINNACLE (PI).	107

Figure III.25	: Température de resolidification d'un mélange de deux charbons fusibles en fonction des proportions, la granulométrie étant inférieure à 0.2 mm (d'après ref. (64), Fascicule I).	107
Figure III.26	Variations des indices de matières volatiles en fonction du pourcentage de MERLEBACH (ME) dans le mélange ME/PI.	108
Figure III.27 :	Variations des pourcentages d'extrait NMP dans les mélanges de charbons bruts (CB) ME/PI en fonction du pourcentage de ME.	110
Figure III.28	A : Evolution des valeurs théoriques et experimentale des rapports r(NMP) dans CI des mélanges ME/PI.	es 112
Figure III.28 I	3 : Evolution des valeurs théoriques et experimentale des rapports r(NMP) dans CP des mélanges ME/PI.	es 112

## LISTE DES TABLEAUX

ì

#### LISTE DES TABLEAUX

#### CHAPITRE 1

Tableau II.1 :	Caractéristiques analytiques des 5 charbons utilisés	6
Tableau II.2 :	Bandes Infra Rouge utilisées pour la caractérisation des phases de la carbonisation.	28
CHAPITRE	2	
Tableau III.1 :	Résultats des mesures de dilatométrie haute température (DHT). Parallèle entre les température de resolidification en DHT et en plastométrie Gieseler (PG).	s 46
Tableau III.2:	Températures relatives aux domaines plastiques (T1, T2 et T3 Gieseler) et températures caractéristiques des domaines de perte de charge (PC).	48
Tableau III.3:	Températures relatives aux domaines plastiques (T1, T2 et T3 Gieseler) et paramètres d'analyse thermogravimétrique (ATG).	50
Tableau III.4:	Valeurs des quantités d'extraits NMP obtenus dans les phases de carbonisation.	57
Tableau III.5:	Valeurs des rapports atomiques H/C des différente phases de carbonisation.	es 60
Tableau III.6:	Indices de matières volatiles mesurés sur les différentes phases de carbonisation.	62
Tableau III.7 :	Valeurs des transferts d'hydrogène (HT en mg H/ 1000 mg) mesurées dans les différentes phases de carbonisation.	64
Tableau III.8:	Valeurs des rapports $\nu$ C=O/ $\nu$ C=C de chacune des phases de carbonisation.	69
Tableau III.9:	Valeurs des rapports $v$ CHar/ $v$ CHal de chacune des phases de carbonisation.	71
Tableau III.10	:Valeurs des rapports $\gamma i / \Sigma \gamma$ de chacune des phases de carbonisation.	73
Tableau III.11	: Valeurs des rapports $\nu$ CHar/ $\nu$ CHal des extraits NMP de chacune des phases de carbonisation.	77
Tableau III.12	: Valeurs des volumes microporeux et des volumes gazeux adsorbés sur la surface des semi-cokes.	82

Tableau III.	13 : Valeurs	des	surfaces	spécifiques	des	semi–cokes
	détermi	nées	par BET	•		·

Tableau III.15 : Indices de matières volatiles mesurés dans les<br/>différentes phases de carbonisation des mélanges<br/>MERLEBACH / PINNACLE.108

84

Tableau III.16 : Bilans massiques des extractions NMP effectuées<br/>sur chacune des phases de carbonisation des mélanges<br/>MERLEBACH / PINNACLE.110

#### **INTRODUCTION - OBJECTIFS**

Dans la mise au point bibliographique présentée dans le fascicule I de cette étude, le rôle primordial joué par la couche plastique dans la cokéfaction et plus particulièrement en ce qui concerne le problème de poussée générée sur les parois des fours lors de l'utilisation de charbons "dangereux", a été démontré.

A la lecture des travaux cités, on ne peut qu'être frappé par le nombre et la variété des méthodes d'études mises en oeuvre, notamment pour une évaluation quantitative de la poussée, pour une sélection des paramètres déterminants qui influencent le phénomène, pour la mise au point de tests fiables reproduisant au stade laboratoire les conditions de la carbonisation et de ce fait définir *a priori* le caractère poussant d'une charge. Cette multiplicité de voies d'approche reflète la complexité du phénomène de carbonisation compte tenu du nombre de paramètres qui y participent.

Notre objectif est d'envisager l'étude du problème de la poussée par une approche physico-chimique, voie peu utilisée à notre connaissance.

Notre démarche est basée sur les observations suivantes relevées dans la bibliographie (cf. Fascicule I, § III) :

- la poussée serait liée à une difficulté d'écoulement, à travers la charge, des matières volatiles (gaz et goudrons) formées durant la phase plastique

- deux voies distinctes de cheminement des matières volatiles (notamment les goudrons) ont été suggérées selon le caractère poussant ou non de la charge

Rappelons que dans le cas des charbons poussants, la migration des matières volatiles se ferait majoritairement vers le côté froid, avec recondensation au contact du charbon encore non modifié, ce qui conduirait à son imprégnation partielle.

Par contre, dans le cas des charbons non poussants, la migration se ferait vers le côté chaud (piédroit) avec possibilité de dégradation ultérieure des goudrons éventuels par craquage au niveau du coke.

Dans ce contexte, il est évident que des paramètres importants peuvent influencer la circulation des matières volatiles, indépendamment de leur composition (en particulier des goudrons). On peut penser entre autres à la perméabilité et la porosité des différentes phases de la carbonisation. Compte tenu de ces observations, notre but est de relier le problème de la poussée à l'évolution, au cours de la carbonisation, des propriétés physico-chimiques des différentes phases, et plus particulièrement celles de la phase plastique, en considérant des charbons à pouvoir poussant variable.

Rappelons que l'on entend par **phase** de la carbonisation (cf. Fascicule I, § II.3.2) les étapes suivantes :

- coke
- semi–coke
- couche plastique
- charbon non transformé
- auxquelles il faut ajouter le charbon initial.

Ayant mis au point un protocole de séparation de ces phases, nous avons pu suivre, en fonction de l'avancement de la carbonisation, les variations de paramètres liés au **cheminement** des matières volatiles par le biais des mesures de perméabilité, de porosité, d'analyses thermogravimétriques. Nous avons relié ces paramètres aux variations de caractéristiques physico-chimiques proprement dites telles que l'extractibilité aux solvants des phases, leur structure moléculaire testée par infra rouge, leur éventuelle aptitude à intervenir dans des réactions de transfert d'hydrogène par évaluation des sites accepteurs d'hydrogène.

L'intérêt du critère d'extractibilité aux solvants a été abordé dans la première partie de cette étude en liaison avec les hypothèses émises quant à la structure moléculaire du charbon, qu'il s'agisse du modèle biphasique (phase moléculaire – phase macromoléculaire) ou du modèle d'entités associées selon Nishioka. Dans l'un ou l'autre de ces modèles, il s'agit en fait de considérer qu'une partie constitutive des charbons, liée à l'ensemble de la macromolécule par des **interactions intermoléculaires de fortes énergies**, peuvent être extraites, dans des quantités variables selon les conditions expérimentales, à l'aide de solvants appropriés.

Dans la mesure où les conditions expérimentales assurent uniquement la rupture de ces liaisons associatives, sans porter atteinte aux liaisons covalentes, on peut ainsi isoler une phase dite "extractible" corresponadant en tout ou partie au modèle biphasique, ou aux plus petites unités associées dans le modèle de Nishioka. De par sa solubilité, cette phase se prète plus aisément aux méthodes d'analyse usuelles que le charbon ou le résidu d'extraction.

Il était donc intéressant d'étudier de l'évolution des rendements par extraction aux solvants des différentes phases de la carbonisation, selon le caractère poussant ou non du charbon initial. Par la suite, on peut chercher les corrélations pouvant exister entre ce critère et ceux obtenus parallèlement par des voies analytiques qui permettent la caractérisation structurale de ces extraits (rapports H/C, groupements fonctionnels évalués par spectroscopie Infra Rouge . . .). Dans la mesure où les goudrons sont les principaux constituants des phases extractibles, l'évolution de ces caractéristiques analytiques au cours de la carbonisation devrait permettre de suivre leur cheminement à travers la charge.

Par ailleurs, nous avons signalé (cf. Fascicule I, § II.3.2.b *iv* et ref.(7)) le rôle important des réactions de transfert d'hydrogène dans la pyrolyse d'un charbon. Il était donc intéressant de pouvoir caractériser les sites impliqués dans ces réactions de transfert et de suivre leur évolution au cours de la pyrolyse. La méthode consistant à évaluer l'hydrogène transféré de la tétraline à un substrat, dans des conditions de température ('310 °C) qui permettent d'éviter la dégradation par rupture de liaisons covalentes, nous a paru bien adaptée à notre objectif et a été appliquée à nos échantillons.

En conclusion, à partir d'un faisceau important de nombreuses déterminations expérimentales mettant en oeuvre des techniques variées et **indépendantes les unes des autres**, notre objectif a été d'établir des relations significatives entre le caractère poussant des charbons, le cheminement des matières volatiles et certaines propriétés physico-chimiques déterminées.

Dans une première partie, nous présentons les méthodologies expérimentales utilisées. Une seconde partie rend compte des résultats obtenus et de leur discussion. Notre conclusion en fait la synthèse.

## CHAPITRE 1

Techniques Experimentales Echantillonnage



Figure II.1 : Position des échantillons dans un diagramme de VAN KREVELEN.

#### I Choix des Charbons - leurs Caractéristiques

Cinq charbons couvrant toute la gamme des pouvoirs poussant ont été sélectionnés. Ils présentent l'avantage d'avoir été bien caractérisés sous différents aspects au cours de travaux antérieurs ayant d'autres finalités (thèses Fortin (86) et Darif (135)).

MERLEBACH	ME	– non poussant	– France	– Flambant Gras A
MAC CLURE	MC	– non poussant	– U.S.A.	– Gras à Coke B
PEAK DOWNS	PKD	- poussant moyen	– Australie	– Gras à Coke A
NORWICH PARK	NP	– poussant	– Australie	- 3/4 Gras
PINNACLE	ΡI	– poussant	– U.S.A.	- 3/4 Gras

Leurs positions respectives dans un diagramme de VAN KREVELEN sont données Figure II.1.

Les principales caractéristiques physico-chimiques, telles qu'elles sont déterminées pour l'usage industriel, sont rassemblées Tableau II.1.

#### I.1 Analyse Immédiate et Elémentaire

On pourra se référer à l'Annexe 2 pour plus d'information sur les procédés expérimentaux utilisés pour ces déterminations.

#### I.2 Analyse Pétrographique

Les mesures de pouvoir réflecteur de la vitrinite et les analyses macérales des cinq charbons ont été réalisées au Centre de Pyrolyse de Marienau.

Les échantillons de charbons, préalablement broyés et tamisés à une granulométrie inférieure à 1 mm., sont enrobés dans une résine polyester, le tout étant déposé dans un moule cylindrique. Une des surfaces planes du culot ainsi formé est préparée pour l'observation par un polissage soigneux.

L'appareillage d'observation comprend un microscope optique LEITZ MPB 2 couplé à un ordinateur pour le pilotage des mouvements de la platine ainsi que pour l'acquisition et le traitement des données.

5

	WERLEBACH	MACCLURE	PEATRE	NO PART	PHONECLE
ANALYSE IMMEDIATE Cendres (%/sec) Matières volatiles (%/sec) Matières volatiles (%/pur) Indice de gonflement	5.50 36.00 38.10 5.00	7.70 26.40 28.60 8.50	9.20 21.00 23.10 8.00	10.00 17.10 19.00 8.50	4.90 16.60 17.50 8.00
ANALYSE ELEMENTAIRE (%/pur) Carbone Hydrogène Oxygène Azote Soufre Chiore	85.02 5.78 7.95 1.21 0.88	87.11 5.36 3.32 2.09 0.82	88.85 5.00 3.45 1.99 0.63	87.16 4.96 2.81 1.88 0.65	90.98 4.63 2.29 1.33 0.65
COMPOSITION des CENDRES (%) SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO TiO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O	33.94 27.92 3.13 6.93 1.42 0.67	55.69 25.60 1.99 1.16 2.03 0.73	62.38 25.94 2.18 0.56 3.08 0.54	56.03 35.09 1.31 0.46 2.00 0.67	0.10 45.37 29.08 4.33 1.45 3.33 1.32
DILATOMETRIE ARNU Ts : ramolissement (°C) Tc : contraction max. (°C) Te : fin de gonflement (°C) Contraction (%) Dilatation (%)	2.96 378.00 428.00 455.00 16.00 -14.00	2.43 360.00 416.00 475.00 35.00 145.00	0.75 393.00 446.00 484.00 33.00 40.00	0.84 421.00 463.00 491.00 32.00 2.00	0.84 420.00 462.00 490.00 25.00 5.00
PLASTOMETRE GIESELER T1 : ramollissement (°C) T2 : fluidité max, (°C) T3 : resolidification (°C) Vitesse de rotation à T2 (ddpm) PLASTOMETRE à COUPLE VARIABLE Tompérature de a ptime (°C)	408.00 437.00 461.00 62.00	399.00 453.00 496.00 4810.00	413.00 467.00 504.00 447.00	455.00 477.00 498.00 5.00	445.00 478.00 503.00 7.00
Force à la rupture (N) POUVOIR CALORIFIQUE (kJ/kg/sec) Supérieur Inférieur PETROGRAPHIE	469.00 15.2 33220.31 32006.52	500.00 8.4 32944.00 31847.00	515.00 32559.00 31554.48	510.00 3.00 31630.00 30642.00	509.00 34773.13 33797.91
PRV moyen Ecart-type Nombre de points Vitrinite Exinite fusinite Fusinite Semi-fusinite Minéraux POUSSÉE ÉQUIVALENTE (kPe)	0.82 0.06 210.00 70.20 13.60 9.00 0.00 3.40 3.80	1.13 0.07 210.00 73.80 4.40 13.80 0.80 4.20 3.00	1.26 0.11 715.00 60.00 0.00 3120 0.20 7.80 0.80	1.50 0.13 842.00 84.8 0.00 6.20 1.20 5.80 2.00	1.47 0.19 67200 7520 0.60 1420 2.80 620 100
		0.00	IZ.UU	130.00	200.00

fableau II.1	: (	Caractéristiques	analy	ytiq	ues	des 5	char	bons	utilisés.
--------------	-----	------------------	-------	------	-----	-------	------	------	-----------

Pour les mesures de pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV), un faisceau de lumière est dirigé sur la surface polie de l'échantillon. Les faisceaux lumineux réfléchis par les particules de charbon sont détectés par un capteur et leurs intensités quantifiées.

Un comptage des points de mesure permet une analyse statistique des données. Ce comptage peut être effectué soit manuellement, soit automatiquement par pilotage de la platine porte échantillon (voir les exemples d'histogrammes Fascicule I, § II.1.2).

En ce qui concerne les analyses macérales, la procédure de préparation de l'échantillon est identique à celle utilisée pour les mesures de PRV. Cependant, il n'est pas question ici de mesures d'intensités lumineuses. Il s'agit d'un comptage des différents types de macéraux effectué à l'aide d'un microscope par un opérateur ayant une connaissance approfondie de la morphologie propre à un groupe macéral donné.

#### I.3 Dilatométrie et Plastométrie

Ces méthodes d'analyse, sommairement décrites au paragraphe II.1.3 du Fascicule I, permettent d'avoir accès à des données essentielles concernant la couche plastique et en particulier à l'étendue en températures de son domaine. Nous verrons ultérieurement l'utilisation des paramètres de fluidité (T1, T2, T3) pour la localisation des phases de carbonisation.

Les résultats rassemblés Tableau II.1, concernent la dilatométrie ARNU ou RUHR ainsi que la plastométrie GIESELER.

Parmi ces résultats les paramètres de températures caractéristiques obtenus au plastomètre GIESELER sont les plus utilisés :

> T1 : le ramollissement T2 : la fluidité maximale T3 : la resolidification

Comme son nom l'indique, la fluidité maximale, exprimée en ddpm ou degrés d'arc par minute, apporte des renseignements sur la fluidité que peut atteindre un charbon au cours de la phase plastique.

On peut ainsi classer nos échantillons selon trois catégories de fluidité :

ME, NP, PI :	"peu fluide"	-	fluidité < 100 ddpm
PKD	"fluide"	-	100 ( fluidité ( 1000 ddpm
МС	"très fluide"	—	fluidité > 1000 ddpm



Figure II.2 : Représentation schématique du Dilatomètre Haute Température (DHT) dans sa configuration CPM.

#### I.4 Dilatomètrie Haute Température DHT

En DHT, on évalue la contraction initiée par le dégagement de matières volatiles qui a lieu **lors de la transition du semi-coke au coke** (cf. Fascicule I, § II.3.2.c). Déjà mentionné Fascicule I (§ II.1.3.b), l'appareil utilisé est analogue dans son principe au dilatomètre Arnu, où les variations de longueur d'un cylindre de charbon sont mesurées en fonction de la température.

Ce phénomène est ici quantifié par le coefficient de contraction  $\alpha$  dont on peut rappeler l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \times \frac{dL}{dT}$$

où  $L_0$  est la longueur initiale de l'échantillon en mètre et d L/d T la variation de cette longueur avec la montée en température.

L'appareillage utilisé (Figure II.2) comprend un four électrique tubulaire équipé d'un thermocouple pour la régulation de température.

L'échantillon est introduit dans un creuset en silice percé de multiples perforations et une tige poussoir du même matériau transmet les déformations subies par le charbon en cours de pyrolyse. Pendant les mesures un courant d'azote circule dans le compartiment contenant le creuset.

Un thermocouple est également disposé à proximité de l'échantillon pour le suivi de température.

Ce thermocouple et le capteur de déplacement inductif sont reliés à une centrale d'acquisition qui va permettre une exploitation différée des données à l'aide d'un micro ordinateur.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- masse de l'échantillon : 2 g
- température finale : 1000 °C
- vitesse de montée en température : 3 °C/min.



Figure II.3 : Vue en coupe du four à chauffage plan CPM.

#### II <u>Le Four à Chauffage Plan ou Four Plan</u>

#### II.1 <u>Description et Applications</u>

L'outil de base de nos études a été le **four à chauffage plan** mis au point au Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM) (Figure II.3) (195).

D'une capacité de 500 grammes, celui-ci offre une grande flexibilité d'utilisation permettant l'adaptation de plusieurs modules. Avec ses différentes configurations, il est ainsi possible de procéder à des mesures de contraction/dilatation, de perte de charge, de gradients thermiques. Il nous a permis en outre par des manipulations de trempe de charge (défournement précoce) de séparer les différentes phases de la carbonisation.

Dans sa configuration de base (Figure II.3), le four plan est constitué d'un creuset en réfractaire d'un diamètre interne de 9 cm contenant la charge à carboniser, d'une enceinte métallique et d'un four à trois résistances de chauffage. Si le creuset est enfermé dans l'enceinte métallique, l'ensemble creuset-enceinte n'est cependant pas solidaire du four.

Le chauffage du four est régulé par une unité de contrôle externe qui permet des programmations de températures adaptées aux besoins des essais.

Au cours de la carbonisation, du fait d'un chauffage par la base de la charge, on aura donc de bas en haut : le coke, le semi-coke, la couche plastique et le charbon non transformé.

Ce type de four de laboratoire se distingue d'un four pilote, tel le four à paroi mobile, par son chauffage unilatéral qui entraîne la formation d'une couche plastique unique en cours de carbonisation. En fait, le four plan est destiné à simuler phénomènes se développant dans une demi les carbonisation d'un four industriel. chambre de Compte tenu des résultats obtenus sur des appareils de laboratoire à chauffage bilatéral, notamment en ce qui concerne l'amplification des phénomènes (cf. Fascicule I, § III.1.2 a), le four plan peut être considéré comme la meilleure alternative à échelle réduite.



Figure II.4 A : Schéma du principe des mesures de dilatation et de gonflement de charge en fonction de la température.



Figure II.4 B : Représentation schématique du montage destiné aux mesures de contraction - dilatation au four plan.

#### II.2 <u>Mesures de Contraction-Dilatation au Four</u> <u>Plan</u>

Le four plan a été employé pour des essais de retrait et de dilatation sur la globalité de la charge.

Pour de telles mesures, quelques aménagements sont nécessaires sur la configuration de base. Le principe de ce test, schématisé Figure II.4 A, reprend dans ses grandes lignes celui de KOPPERS (208), savoir :

- une pression constante est appliquée sur la charge en cours de carbonisation
- des variations de volume sont mesurées par l'intermédiaire des déplacements d'un piston posé sur la charge.

Les déplacements du piston sont enregistrés à l'aide d'un capteur relié à un micro ordinateur. Un bras amplificateur permet la transmission des mouvements du piston au capteur en multipliant leur intensité par un facteur 10 (195).

Le suivi de la température en cours d'essai est assuré par un thermocouple enfoncé jusqu'à mi-hauteur de charge (se référer Figure II.4 B).

L'essai a été mené dans les conditions suivantes :

- Charge : masse :	5/ g
humidité :	8 🕺
hauteur :	10 mm
diamètre :	9 cm
granulométrie :	90 % < 2 mm
- Pression sur charge :	0.10 kg/cm <sup>2</sup>
- Vitesse moyenne de montée	
en température :	6 °C/min.
- Température à coeur finale :	700 °C

Remarque: dans les conditions du four industriel, un charbon poussant se distingue par l'absence de retrait latéral ; chez un charbon non poussant, ce phénomène de retrait est observé et a pour origine la contraction du semi-coke (cf. Chapitre 1, § II.3.2.c). Si un retrait n'est pas observé, cela peut être dû à une dilatation trop forte de la charge, dilatation non compensée par la contraction du semi-coke.

#### II.3 Mesures de Perte de Charge au Four Plan

Rappelons que ces mesures de perte de charge donnent accès à la perméabilité.

Le principe de la méthode employée, identique à celui décrit par FOXWELL (188), consiste à mesurer, sur un courant de gaz inerte injecté dans une charge en pyrolyse, la pression nécessaire pour que le débit gazeux demeure constant.



Figure II.5 A : Schéma du montage de mesure de perte de charge en fonction de la température (CPM).



Figure II.5 B : Vue en coupe du creuset avec détails des positionnements de la sonde et du thermocouple dans la charge de charbon.

Adaptée au four à chauffage plan (195), cette méthode offre l'avantage de permettre, par le biais d'une sonde enfoncée dans la charge, de différencier les valeurs de perte de charge de chacune des phases de la carbonisation (Figure II.5 A). Dans les méthodes plus classiques (188), les valeurs de perte de charge étaient mesurées sur la totalité de la charge sans distinction de phase.

Le montage expérimental représenté Figure II.5 A et B est constitué du four plan avec son creuset et d'un système de sonde pour l'injection d'azote.

L'extrémité de la sonde, insérée par un guide, est placée à mi-hauteur de charge (Figure II.5 B). A cette sonde est également fixé un thermocouple pour le suivi de température. L'extrémité soudée de ce dernier est située face à l'orifice d'injection de gaz de la sonde.

En amont, la sonde est reliée à un régulateur de débit massique dont le rôle est d'assurer un débit de gaz constant en appliquant une pression adéquate.

Les signaux de fluctuations de pression détectés par une jauge, ainsi que ceux fournis par le thermocouple sont dirigés vers une unité de contrôle dévolue à l'enregistrement de ces données et à leur traitement informatique.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Char	ge:	masse	:	200 g
	6	humidité	:	8 %
		hauteur	:	35 mm
		diamètre	:	9 cm
	g	ranulométrie	:90 %	< 2 mm
– Débi	t d'azote :		37 c	:m <sup>3</sup> /min
- Vites	sse moyenn	e de montée		
	en	température	: 3.8	°C/min.
– Tem	pérature à	coeur finale	:	800 °C

Il est utile de préciser que l'épaisseur de la charge (35 mm) a été calculée afin que les trois phase de la carbonisation, à savoir : charbon non transformé, couche plastique et semi-coke puissent être présentes simultanément dans le creuset pendant un laps de temps approprié.

Nota : le schéma de détail Figure II.5 B ne tient pas compte des proportions charge-diamètre de sonde. Cette représentation est avant tout destinée à fournir une image synthétique du positionnement des parties constitutives du montage expérimental.

#### III <u>Mise au Point du Protocole de Récupération</u> <u>des Phases de Carbonisation au Four Plan</u>

Avec pour objectif de caractériser chacune des phases de la carbonisation d'un charbon (charbon non transformé, couche plastique, semi-coke et coke), des manipulations de trempes de charges ont été réalisées à l'aide du four plan.

Au préalable; les évaluations des gradients thermiques dans les différentes charges en fonction du temps de carbonisation sont nécessaires. C'est par l'intermédiaire des résultats fournis par cette dernière méthode que les températures de défournement ont pu être déterminées.

#### III.1 Mesures de Gradients Thermiques

Au cours de cet essai, l'évolution des températures en six points différents d'une charge de chacun des charbons est suivie.

Six thermocouples (Thc1 à Thc6) sont enfoncés à des profondeurs variables dans une charge déposée dans le creuset du four plan (Figure II.6 A).

La hauteur de charbon dans le creuset est de 35 mm.

La profondeur à laquelle un thermocouple est enfoncé est repérée par la distance séparant son extrémité du fond du creuset.

Ainsi, l'extrémité de Thc1 est à 5 mm du fond et celles de Thc2, Thc3, Thc4, Thc5 et Thc6 respectivement à 10, 15, 20, 25 et 30 mm du fond.

Les thermocouples sont insérés par six guides tubulaires, faisant également office de conduits d'évacuation de fumées, disposés à égale distance du centre du creuset et équidistants entre eux (Figure II.6 A).

Les conditions de l'essai sont les suivantes :

- Charge	: masse :		200 g
	humidité :		8 %
	hauteur :		35 mm
	diamètre :		90 mm
	granulométrie :	90 %	< 2 mm
– Vitesse	moyenne de montée		
	en température :	3,8	°C/min.
– Tempér	ature à coeur finale :	-	1000 °C

Un exemple de faisceau de courbes de températures en fonction du temps, obtenu lors d'un essai sur le charbon NP, est donné Figure II.6 B. On y remarque le palier à 100 °C caractéristique de l'évaporation de l'eau. La durée de ce palier est liée à la distance séparant le fond du creuset de la soudure du thermocouple.

#### III.2 Trempes de Charges

Ce type d'expérimentation consiste à retirer une charge en cours de cokéfaction pour la refroidir à température ambiante. Le four à chauffage plan est bien adapté à un tel procédé car le creuset contenant la charge peut être facilement éloigné de toute source de chauffage. Il suffit pour cela de retirer le bâti métallique de l'enceinte du four (Figure II.3).

Pour mener à bien une telle opération, il est nécessaire de choisir une température de défournement appropriée.

Les critères de ce choix sont dictés par le fait que les trois phases : charbon non transformé, couche plastique et semi'coke, doivent nécessairement être présentes simultanément au moment du défournement et en quantité suffisante.

De façon à repérer les domaines de ces trois phases, nous nous sommes basés sur les températures Gieseler T1 (ramollissement) et T3 (resolidification) qui limitent le domaine d'existence de la couche plastique et par extension, les domaines du charbon non transformé et du semi-coke.

Ces domaines sont définis ainsi :

de la température ambiante à T1 : charbon non transformé
de T1 à T3 : couche plastique
de T3 à 600 °C : semi-coke

Remarque : en réalité, dans le domaine des températures supérieures à T3, du coke est également présent. Pour éviter un mélange de semi-coke et de coke, lors de la séparation des phases, ce dernier est éliminé en se basant sur sa teinte grise caractéristique et sa texture apparente.

**Pour déterminer la température de défournement**, on se réfère au faisceau de courbes obtenu lors des mesures de gradient thermique, en adoptant la procédure suivante (Figure II.6 B) :

- les différents domaines de phases étant repérés à l'aide des températures T1, T3 et 600 °C, celle de défournement Tdéf sera définie à une valeur moyenne entre T1 et T3 (droite horizontale en pointillés)

- pour choisir le thermocouple le plus adapté au suivi de température, on se place successivement à chaque intersection entre la ligne représentant cette température moyenne et une courbe de températures d'un thermocouple donné. Puis on trace une droite verticale passant par ce point d'intersection et rejoignant la courbe la plus haute et la courbe la plus basse.



Figure II.6 A : Schéma du montage destiné aux mesures de gradients thermiques dans les charges pyrolysées.



Figure II.6 B : Courbes de gradients thermiques du charbon NORWICH PARK avec visualisation de la procédure de choix de la température de défournement pour les essais de trempes.
- en suivant ces verticales, on mesure l'écart entre T3 et la courbe haute (soudure de thermocouple à 5 mm du fond), puis entre T1 et la courbe basse (soudure de thermocouple à 25 mm du fond). La verticale donnant les écarts les plus proches (épaisseurs de semi-coke et de charbon non transformé proches) permet de déterminer la température de défournement. Le thermocouple utilisé sera celui dont l'intersection entre la courbe de température et l'horizontale de Tdéf aura généré la verticale choisie selon les critères définis plus haut.

La température de défournement déterminée, on peut procéder aux essais de trempes proprement dits. L'appareillage utilisé est identique à celui des mesures de gradient thermique. Cependant, seul le thermocouple cité plus haut est utilisé pour le suivi de température. Pour le reste, préparation et caractéristiques de charge, ainsi que conditions de chauffe demeurent identiques.

Lorsque la température de défournement est atteinte, le bâti métallique contenant le creuset est retiré du four et laissé refroidir à la température ambiante.

Pour **un charbon** donné **trois trempes** successives sont nécessaires pour obtenir des quantités suffisantes de chacune des phases. La température de défournement **Tdéf** dont la détermination a été décrite plus haut n'est en fait qu'une température de référence utilisée pour la première trempe. Les trempes suivantes sont effectuées avec des températures de défournement situées l'une à <u>Tdéf -10 °C</u> et l'autre à <u>Tdéf +10 °C</u>.

Ces trempes à différentes températures sont en effet destinées à fournir des échantillons de phases représentatifs d'une période de la carbonisation et non d'un instant donné.

# III.3 <u>Séparation des phases</u>

La charge étant refroidie, le couvercle du bâti métallique est retiré pour accéder au creuset. La récupération des phases s'effectue à l'aide d'une spatule en recueillant dans un premier temps le **charbon non transformé** reconnaissable à son aspect encore pulvérulent. Cependant quelques agrégats dus à la présence de goudrons recondensés sont également présents. Cette récupération de charbon non transformé s'arrète lorsqu'on entre en contact avec une phase plus solide mais cependant encore fragile. Il s'agit là de la couche plastique. A ce stade de grandes précautions doivent être prises pour éviter de provoquer des ruptures de cette couche.

Pour la récupération de la couche plastique, le culot solide, débarrassé du charbon non transformé, peut être extrait du creuset, ce qui va faciliter la suite des opérations. La couche plastique est récupérée par grattage. Sa masse, bien que solide, renferme une multitude de bulles figées. Cette particularité la rend friable. Les parois de bulles rompues font voir des cavités qui souvent sont tapissées d'un film brillant caractéristique de cette phase. Au delà d'une certaine épaisseur, variable selon le type de charbon, une structure très dure et compacte correspondant au **semi-coke** apparaît.

Le semi-coke se présente comme une structure noirâtre très solide avec cependant quelques fissures. La partie inférieure du culot, la plus proche du plan de chauffe, présente un aspect gris. Cette partie, ayant subi les plus fortes températures, est du coke. Il convient donc de la séparer du semi-coke comme il a été précisé plus haut.

Chacune des phases ayant été isolée, les échantillons sont conditionnés sous vide pour éviter une oxydation à l'air qui pourrait compromettre des analyses ultérieures.

# IV <u>Analyse Thermogravimétrique</u> -<u>Dévolatilisation</u>

Si le développement de pressions internes responsable de la poussée trouve son origine dans les difficultés de circulation que rencontrent les matières volatiles dans une charge, il ne faut cependant pas négliger l'évolution thermique de la dévolatilisation. Il s'agit de déterminer à quel moment ou à quelle température débute le dégagement de ces matières volatiles, en particulier quand il devient maximal et quand il prend fin.

La réponse à cette question nous est fournie par des mesures effectuées en analyse thermo-gravimétrique (ATG), où la perte de matières volatiles subie par l'échantillon, matérialisée par une perte de masse, est suivie en fonction du degré d'avancement de la pyrolyse.

Ces analyses, effectuées sur un appareil SETARAM de l'Ecole des Mines de Nancy, ont été réalisées sur une masse déchantillon d'environ 150 mg placés dans une nacelle.

La carbonisation, est menée jusqu'à une température de 800 °C avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min. Un courant d'azote, à un débit de 150 cm<sup>3</sup>/min., permet un balayage de l'échantillon dans le four et facilite l'évacuation des matières dégagées.

La perte de masse, qu'entraine l'évacuation de ces matières volatiles, est enregistrée en fonction de la température et permet le calcul de deux grandeurs caractéristiques :

- Vmax, vitesse maximale de perte de masse, obtenue à partir de l'expression : V = - dm/dt où dm et dt représentent les variations respectives de masse et de temps.
  - T(Vmax), température à laquelle Vmax a été enregistrée.

# V <u>Méthodes utilisées pour la Caractérisation</u> <u>Physico-chimique des Charbons et des Phases</u> <u>de Carbonisation</u>

# V.1 Extractions par Solvant - Choix du Solvant

Parmi les différents types de solvants disponibles notre choix s'est porté sur la **N-Méthyl-2-Pyrrolidinone NMP**.

Ce choix repose sur le fait que la NMP ne réagit pas chimiquement avec le charbon et n'entraîne ainsi aucune modification de la structure chimique par rupture de liaisons covalentes de ce dernier.

La NMP (Figure II.7 A) possède les caractéristiques suivantes :

- solvant dipolaire à fort pouvoir nucléophile, ce qui caractérise un bon pouvoir solvatant
- solvant aprotique, d'où une absence de pouvoir "H donneur" et "H transfert"
- molécule soluble dans l'eau, d'où une possibilité d'élimination par lavage aqueux.



Figure II.7 A : Formes mésomères de la N-Méthyl Pyrrolidinone (NMP).

# Mode opératoire :

Chaque extraction est effectuée sur 10 g. d'échantillon broyé et tamisé à une granulométrie comprise entre 100 et 200 µm.

La préparation des échantillons a été assurée au Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM), leurs extractions ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Organique (LCO) de l'Université de Metz. La procédure suivie est représentée Figure II.7 B Elle est identique à celle mise au point par RENGANATHAN (238) en y apportant toutefois certaines modifications dues aux travaux de LACORDAIRE (239).

On peut décomposer le mode opératoire en trois étapes principales :

- 1 Extraction sous reflux d'azote de l'échantillon dans la NMP à sa température d'ébullition (202 °C)
- 2 Séparation des composantes (résidu et extrait) par filtration à chaud
- 3 Purification des composantes (résidu et extrait) par lavages et filtrations

Ces différentes manipulations effectuées, les phases sont séchées puis conditionnées pour des caractérisations ultérieures.

Des travaux antérieurs sur ce type de procédé ont cependant mis en évidence une oxydation des résidus et extraits, liée au protocole d'extraction et/ou au stockage avant analyse.

Dans le but de s'affranchir de tels problèmes, toutes les extractions, dont les composés résultants seraient par la suite soumis à des analyses, ont été effectuées dans une enceinte à l'abri de l'air. Cette enceinte ou "boîte à gants" (Figure II.8) nous a été gracieusement prêtée par J. C. PETIT du LCSR d'Orléans.

Les extractions, uniquement destinées à établir un rendement en extraits, ont par contre été menées en conditions normales.

Les extractions ont été réalisées sur tous les échantillons de charbons bruts ainsi que sur chacune des phases récupérées lors des essais de trempes : charbon non transformé, couche plastique et semi-coke. L'ensemble de ces extractions représente un gros travail expérimental étant donné qu'il a fallu répéter le protocole un nombre considérable de fois.

Par contre, il n'a pas été jugé utile de traiter les cokes issus de ces carbonisations. Les hautes températures auxquelles ceux-ci sont soumis entraînent craquage et élimination des goudrons qui pourraient y avoir subsisté. De ce fait, le pourcentage d'extrait qu'on pourrait en obtenir est trop faible pour que les résultats puissent être exploitables.



- les opérations 1 et 2 sont répétées 2 fois dans le cas du solide R
- \*\* lavage à l'éther dans le cas du solide R et à l'eau dans le cas du solide E

Figure II.7 B: Procédure d'extraction à la N-Méthyl Pyrrolidinone (NMP) (238, 239).



Figure II.8 : Boîte à gants : Schéma synoptique avec voies de circulation des fluides.

## V.2 <u>Etude du Pouvoir Accepteur d'Hydrogène par</u> <u>Détermination du Transfert d'Hydrogène</u>

La méthode de transfert d'hydrogène utilisée repose sur l'aptitude de la tétraline à transférer son hydrogène à des sites recepteurs du charbon (240). Ce transfert d'hydrogène transforme la tétraline en naphtalène (Figure II.9).



Figure II.9 : Schéma réactionnel simplifié du transfert d'hydrogène par la tétraline.

La réaction charbon-tétraline est réalisée à une température de 310 °C. Le mélange réactionnel (50 mg de charbon pour 50  $\mu$ l de tétraline) est scellé dans un tube de verre puis placé dans une enceinte thermostatée à ± 0.3 °C pour un temps donné (variable selon l'échantillon). Après réaction, les tubes de verre sont ouverts et les produits de la réaction extraits à l'hexane.

Le transfert d'hydrogène est mesuré en évaluant le taux de conversion de la tétraline en naphtalène. Cette quantification est effectuée à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme FID.

Le transfert d'hydrogène a été mesuré sur chacune des phases récupérées par trempe de charge ainsi que sur les charbons originaux. Les cinq types de charbon ont été utilisés.

Ce travail a été réalisé au LCO de l'université de Metz par PAJAK J. de l'Institut de Carbochimie de Gliwice (Pologne) dans le cadre d'un Programme International de Coopération Scientifique (PICS) regroupant la France, la Pologne, l'Ukraine et la Russie.

# V.3 <u>Caractérisations par Spectroscopie Infra Rouge à</u> <u>Transformée de Fourier en Réflectance Diffuse</u> <u>DRIFT</u>

Dans la science du charbon, l'infra rouge est un outil de choix. (241-247) Combiné à des techniques chromatographiques ou thermiques, son utilisation dans le domaine d'étude des mécanismes de la pyrolyse, avec les travaux de SOLOMON et al. (243) notamment, a démontré son aptitude à résoudre les problèmes liés à la complexité du matériau charbon (faible solubilité, grande opacité).

Parmi les différents modes d'utilisation qu'offre la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), un dispositif optique, basé sur des mesures de réflectance diffuse, se montre bien adapté à l'analyse de solides pulvérulents tels que les charbons. Ce mode se définit sous le terme de DRIFT (241, 242).

Le schéma Figure II.10 en fournit le diagramme optique. En résumé, le fonctionnement peut se décrire comme suit :

- le rayonnement infra rouge, à sa sortie de l'interféromètre, est d'abord réfléchi à 90° par deux miroirs plans, puis focalisé sur l'échantillon pulvérulent à l'aide d'un miroir paraboloïde. Un orifice de faible diamètre, percé suivant un axe perpendiculaire au plan de l'échantillon, permet au rayon incident d'atteindre sa cible. Grâce à cette géométrie particulière, les radiations spéculaires réfléchies par l'échantillon sont réémises par l'orifice et ne sont pas détectées.

- les radiations diffuses réfléchies par cet échantillon sont quant à elles collectées par des miroirs ellipsoïdes et focalisées sur le détecteur.

Pour l'analyse quantitative, une théorie, appliquée à la réflectance diffuse en milieu pulvérulent, a été développée par KUBELKA et MUNK.

Pour une couche "d'épaisseur infinie", l'intensité du processus radiatif représenté par la fonction de Kubelka-Munk  $f(R_{\infty})$  est définie par :

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

où  $R\infty$  est la réflectance absolue de la couche, s est un coefficient de diffusion et k est le coefficient d'absorption molaire.

En pratique, un échantillon standard parfait n'a pu être trouvé et  $R_{\infty}$  dans l'équation (1) a été remplacé par  $R_{\infty}$ ', où :

 $R_{\infty}' = \frac{R_{\infty}'(\acute{e}chantillon)}{R_{\infty}'(standard)}$  (2)



Figure II.10 : Diagramme optique d'un spectromètre en Réflectance Diffuse. On pourra remarquer que le détecteur n'est pas coplanaire aux autres dispositifs optiques.

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Bandes associées	Aires
3200 - 3000	=C-H mode de vibrations en série aromatique	$\mathcal{V}_{CHar.}$
3000 - 2800	C-H vibrations de valence en série aliphatique	VCHal.
	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH(tertiaire)	
1760 - 1640	C=O vibrations de valence	Vc=o
1640 - 1540	C=C vibrations des valences (aromatiques et conjuguées)	Vс=с
910 - 690	C-H déformations hors du plan (cycles aromatiques)	Σγ
910 - 840	1 atome d'hydrogène libre	<b>7</b> 1
840 - 770	2 et 3 atomes d'hydrogène adjacents	<b>7</b> 2
770 - 690	4 et 5 atomes d'hydrogène adjacents	<b>7</b> 3

Tableau II.2 : Bandes Infra Rouge utilisées pour la caractérisation des phases de<br/>la carbonisation.<br/>Les surfaces ont été évaluées après déconvolution des bandes spectrales.

Roc'(échantillon) y représente le spectre en réflectance de l'échantillon et Roc'(standard) est le spectre en réflectance d'un composé non absorbant en infra rouge, tel KBr, utilisé comme référence.

En analyse infra rouge, les bandes spectrales les plus caractéristiques dans le cas des charbons sont répertoriées comme suit (244) :

- 3600 - 3100 cm<sup>-1</sup> : cette zone englobe les bandes de vibration de valence vOH des fonctions alcool, phénol et de l'eau.

- 3100 - 3000 cm<sup>-1</sup> : il s'agit de la zone des vibrations de valence  $\nu$  des liaisons =C-H aromatiques (et éthylèniques).

-3000 - 2800 cm<sup>-1</sup>: on y trouve les vibrations de valence C-H des groupements alkyles (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH). Son étude quantitative est des plus utiles pour évaluer les variations liées au rang du charbon.

- 1800 - 1500 cm<sup>-1</sup> : cette région englobe les vibrations de valence des groupements carbonylés (1760 - 1640 cm<sup>-1</sup>) ainsi que les bandes de vibration dans le plan des liaisons C=C aromatiques et conjuguées (1640 - 1540 cm<sup>-1</sup>).

- 1500 - 900 cm<sup>-1</sup> : il s'agit d'une région des plus complexes. On y observe une bande forte vers 1445 cm<sup>-1</sup>. Celle-ci est principalement due aux vibrations de déformation dans le plan des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. Vers 1380 cm<sup>-1</sup>, une bande spécifique des groupements CH<sub>3</sub> peut être attribuée à des vibrations  $\delta$ CH<sub>3</sub>. Seules des interférences dues à des vibrations de groupements CH<sub>2</sub> adjacents à des atomes d'oxygène peuvent également se manifester à cette longueur d'onde. Entre 1350 et 900 cm<sup>-1</sup>, un massif mal résolu englobe un grand nombre de bandes de vibration : vC=C aromatiques, vC-C, vC-O et  $\gamma$ OH des phénols et alcools, vC-O des éthers etc...

- 900 - 690 cm<sup>-1</sup> : il s'agit de la région d'absorption des vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques ( $\gamma$ CH). Cette région permet de rendre compte des substitutions sur les cycles benzèniques et d'évaluer le degré de condensation des noyaux aromatiques. On peut subdiviser cette zone en trois domaines caractérisant chacun un degré de substitution ou de condensation des cycles aromatiques :

> 910 - 840 cm<sup>-1</sup> : 1 H isolé entre deux substituants 840 - 770 cm<sup>-1</sup> : 2 H adjacents 770 - 690 cm<sup>-1</sup> : plus de 2 H adjacents

-  $690 - 400 \text{ cm}^{-1}$ : deux bandes infra rouge vers 530 et 465 cm<sup>-1</sup> sont généralement observées. Elles sont souvent attribuées à la partie minérale.

Pour nos études, trois régions spectrales ont été retenues. Il s'agit des domaines situés à : 3200-2800 cm<sup>-1</sup> 1760-1540 cm<sup>-1</sup> 910-690 cm<sup>-1</sup>

On pourra se reporter au Tableau II.2, où sont répertoriés ces différents domaines avec leurs attributions de bandes et leurs désignation dans le calcul des aires.

Les mesures spectroscopiques ont été menées lors d'un séjour à l'Institut de Carbochimie de Gliwice (Pologne) sous la responsabilité de A. KRZTON.

La gamme d'échantillons, sur lesquels une analyse spectrale infra rouge en mode DRIFT avec quantification par la méthode KUBELKA-MUNK a été réalisée, comprend :

- toutes les phases de carbonisation hormis le coke, à savoir : charbon brut, charbon non transformé, couche plastique et semi-coke

- tous les extraits et résidus NMP de chacune des phases citées ci-dessus.

Les enregistrements ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre BIO RAD FTS7 avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup> entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>.

Les échantillons, mélangés à du bromure de potassium (KBr) dans les proportions 1/100, ont été finement broyés et disposés dans un receptacle cylindrique dans le compartiment échantillon du spectromètre.

Après enregistrements des spectres, le calcul des aires a été effectué après correction de ligne de base et déconvolution des domaines spectraux considérés.

## V.6 <u>Détermination de la Porosité des Semi-Cokes et</u> <u>des Cokes</u>

D'après des mesures de variations de pertes de charge réalisées sur une gamme de charbons en cours de pyrolyse, les charbons poussants présentent une zone de faible perméabilité à la circulation de gaz pendant la période de resolidification (195). En tenant compte de ces résultats, on peut émettre une hypothèse où la porosité du semi-coke serait mise en cause. En effet, des diamètres de pores trop faibles et/ou des connectivités de pores pas assez développées peuvent contribuer à une difficulté de migration des matières volatiles dans le sens couche plastique-coke.

C'est dans le but de rechercher les facteurs pouvant influer sur la résistance opposée au dégagement gazeux au niveau de la phase de resolidification, que des essais destinés à apporter une description du réseau poreux du semi-coke ont été menés.

La série de mesures de perte de charge citée en référence (195), a été effectuée à l'aide du four à chauffage plan dans les conditions (préparation de charge, vitesse de chauffe) utilisées pour les carbonisations de charges destinées à la trempe. De ce fait, les semi-cokes prélevés au cours de ces essais de trempe ont pu être employés pour des mesures de caractérisation de porosité.

Différentes techniques de détermination ont été appliquées. Les unes mettent en oeuvre des quantifications par pénétration du réseau poreux à l'aide d'un composé liquide ou gazeux (porosimétrie au mercure et méthode de Brunauer, Emmett et Teller BET), alors que les autres sont basées sur la Microscopie électronique à balayage (MEB) et la Diffraction X aux petits angles (DPAX).

Au cours de ces mesures, différents types de pores ont été différenciés selon leurs diamètres (Norme IUPAC) :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm

- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm

- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm

# V.6.1 Porosimétrie au Mercure

Ce type de mesures est basé sur la capacité d'un liquide non mouillant, tel le mercure, de pénétrer dans la porosité d'un matériau. Cette capacité augmente avec la pression appliquée au liquide. De ce fait, le volume de liquide ayant pénétré la porosité du matériau permet de calculer le volume poreux de celui-ci.

En utilisant le mercure, la gamme de porosité couverte s'étend de la macroporosité à la mésoporosité,

Le calcul du diamètre des pores s'appuie sur l'équation de Washburn :

 $pr = -2 \sigma \cos \vartheta$ 

où : r est le diamètre des pores

- σ est la tension superficielle du mercure
- 9 est l'angle de contact paroi de pore-ménisque du mercure

p est la pression absolue exercée

Sachant que  $\sigma = 480 \text{ mN/m}$ ,  $\vartheta = 141.3 \text{ degrés et que les pores sont supposés cylindriques, on peut simplifier l'équation pour obtenir : <math>r = 7500/p$ 

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de deux granulométries différentes : 8 et 10 mm.

Un dégazage est réalisé préalablement en soumettant l'échantillon, enfermé dans un flacon de verre, à une pression très faible.

Ensuite, le flacon contenant l'échantillon est rempli de mercure jusqu'à un trait de jauge servant de référence.

La pression dans le flacon est augmentée par étapes successives et la baisse de niveau de mercure, due à sa pénétration dans la porosité, est réajustée à chaque stade. Le volume de mercure ainsi ajouté est enregistré afin de permettre une détermination des différents diamètres de pores (chaque diamètre de pore est lié à une pression).

Ces premières étapes sont effectuées manuellement, cependant lorsqu'une pression égale à la pression atmosphérique est atteinte un autoclave est utilisé (pression finale 2000 bars).

Si ces différentes opérations permettent d'établir des histogrammes de porosité, des diamètres de pores inférieurs à 400 nm ne peuvent cependant être quantifiés.

L'appareillage utilisé est un porosimètre Carlo Erba Porosimeter 2000, les mesures ont été faites sur les cokes et les semi-cokes des cinq charbons étudiés.

Les semi-cokes sont issus des expérimentations de trempes au four à chauffage plan, alors que les cokes ont été récupérés lors des essais de détermination de gradient thermiques où les carbonisations étaient menées jusqu'à une température finale de 1000 °C.

Tous les essais de porosimétrie ont été effectués au Centre de Pyrolyse de Marienau.

# V.6.2 Méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET)

Par la méthode BET, la porosité d'un matériau est évaluée par détermination de la surface spécifique de celui-ci.

Cette mesure est effectuée en déterminant la surface occupée par une monocouche de gaz (ou vapeur) adsorbée sur l'échantillon. Ceci revient à déterminer le nombre de molécules, de surface connue, adsorbées (248).

Par convention, le volume d'une monocouche est déterminé à l'aide de l'équation de Brunauer-Emmett-Teller. Pour la mesure de surface spécifique, l'équation est utilisée sous la forme :

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}$$

où : V est le volume adsorbé à la pression d'équilibre p p<sub>0</sub> la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température d'adsorption V<sub>m</sub> le volume de la monocouche C =  $\exp[(E_1 - E_l)/RT]$ , où  $E_1$  est l'énergie d'adsorption dans la première couche et  $E_l$  l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

De ce fait, C représente la chaleur "nette" d'adsorption.

La détermination BET de la surface spécifique des matériaux poreux et non poreux se fait conventionnellement à l'aide des isothermes d'adsorption à 77 K de l'azote.

Cependant, dans le cas des charbons, certaines incertitudes inhérentes à la méthode (surface microporeuse sous estimée) font qu'il est préférable de travailler à des températures aussi élevées que possible. Ceci se révèle être justifié dans le cas d'adsorption de gaz pour la détermination de la surface spécifique de charbons microporeux.

Des corrections, au niveau de la microporosité notamment, ont pu être apportées par l'utilisation de gaz différents, tel le dioxyde de carbone  $CO_2$ , en tant qu'adsorbats.

Dans le cas d'adsorption de  $CO_2$ , l'équation de DUBININ-POLANYI (DP) est utilisée pour mesurer le volume microporeux de charbons à 0 ou 20 °C.

Celle-ci est exprimée sous la forme :

$$\log V = \log V_0 - (0.434 \text{ BT}^2 / \beta^2) [\log (p_s/p)]^2$$

où : V est le volume adsorbé à la pression d'équilibre p

V<sub>0</sub> est le volume microporeux

ps est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat

 $\hat{\beta}$  est le coefficient d'affinité de l'adsorbat au benzène ou à N<sub>2</sub> B est une constante représentant une mesure de la taille du micropore.

L'ordonnée à l'origine de la courbe :  $\log V = f[\log(p_s/p)]^2$ est le volume microporeux V<sub>0</sub> qui, multiplié par l'aire de la section hémisphérique d'une molécule d'adsorbat, permet d'évaluer la surface microporeuse.

Pour la détermination de la surface spécifique, l'équation de BET est employée bien que l'adsorbat ne soit pas de l'azote.

Avant chaque mesure, les semi-cokes sont broyés et tamisés à une granulométrie comprise entre 3.15 et 5 mm. Ainsi préparés, on procède à un dégazage des échantillons en les plaçant dans le four de l'appareil de mesure à une température de 300 °C pendant 60 minutes.

Après cette phase de préparation, les surfaces spécifiques ainsi que les volumes microporeux des semi-cokes des charbons MERLEBACH, MAC CLURE, PEAK DOWNS, NORWICH PARK et PINNACLE ont été mesurés par adsorption de CO<sub>2</sub> à l'aide d'un appareil Carlo Erba SORPTOMATIC SO 1900 au Centre de Pyrolyse de Marienau.

Les volumes de  $CO_2$  adsorbés ont été déterminés à l'isotherme 273 K en augmentant progressivement la pression dans l'intervalle 8-770 Torrs. Les masses d'échantillon varient entre 0.8 et 1 g.

# V.6.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Avec une résolution de 30 à 100 angströms et un grandissement de 10 à 100 000 ou plus, la MEB peut être une technique adaptée à la visualisation d'une large gamme de porosités (249, 250).

Pour la quantification des différents types de pores pouvant exister dans les semi-cokes, la MEB est appliquée en procédant à un balayage de la surface de chaque échantillon et en analysant l'image obtenue.

Le microscope électronique à balayage est constitué des dispositifs suivants (Figure II.11 A) :

- le canon à électrons pour la production du faisceau de bombardement

- plusieurs lentilles électromagnétiques destinées à rendre le faisceau électronique ou "sonde" aussi fin que possible au niveau de la cible

- des limiteurs et des diaphragmes qui réduisent l'angle d'ouverture du faisceau pour éviter les aberrations (aberration chromatique, sphérique, d'astigmatisme) ainsi que l'intensité du faisceau

- des bobines déflectrices électromagnétiques qui en étant placées avant la dernière lentille permettent un balayage de l'échantillon par le faisceau

- plusieurs capteurs en aval de l'échantillon destinés à recueillir les différents types de rayonnements émis par la cible lors d'interactions avec la sonde

- un système de sélection des signaux détectés couplé à un générateur de balayage pour la formation d'une image sur un écran à partir des signaux choisis

Chaque point de l'image à l'écran correspond à un point de l'échantillon ayant été "sondé" par le faisceau incident. L'intensité lumineuse d'un point de l'écran est directement proportionnelle à l'intensité du signal émis par le point de la cible.



Figure II.11 B : Schéma synoptique visualisant les plans de coupes pour l'observation au MEB.

Parmi les signaux électroniques émis par un échantillon, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont les plus utilisés. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau incident qui ont subi des diffusions à grand angle lors de leur passage au voisinage d'un noyau atomique. Ces diffusions les font ressortir de l'échantillon. Les électrons secondaires sont des électrons émis par la cible, ils sont produits par excitation des atomes au sein de l'échantillon. Ils perdent de l'énergie lors de leur trajet de l'intérieur vers la surface de la cible et ont de ce fait une très faible énergie à la sortie par rapport aux électrons rétrodiffusés dont l'énergie est comparable à celle de la sonde.

Chaque culot de semi-coke est préalablement coupé à l'aide d'une scie diamantée selon deux directions (Figure II.11 B). L'une est parallèle au plan de chauffe, l'autre est perpendiculaire à celui-ci. Ainsi taillés, les semi-cokes sont imprégnés sous vide d'une résine époxy afin d'éviter que lors des étapes successives de polissage des particules faiblement liées soient arrachées.

L'imprégnation des échantillons provoque l'obturation de certains pores par la résine, alors que d'autres (pores fermés) demeurent inaccessibles. De ce fait, différentes catégories de pores peuvent être visualisées au moyen de produits de contraste qui sont utilisés selon deux procédures différentes :

- inclus dans la résine, la pénétration de l'agent contrastant dans la porosité se fait via la résine. La porosité accessible à la résine (porosité ouverte) est visualisée.

- lors du polissage final. Dans ce cas, l'agent contrastant n'étant pas inclus dans la résine, les pores obturés seront faiblement visibles à l'observation. Cependant, les pores n'ayant pas été pénétrés par la résine seront mis à nu lors des opérations de polissage. Ainsi, lors de l'étape ultime de polissage, de fines particules de produit contrastant sont employées et celles-ci vont obturer cette catégorie de pores et les rendre visibles.

Les agents contrastant utilisés sont l'iodoforme, la silice (à une granulométrie de 60 angströms) et le sulfate de Baryum (à une granulométrie inférieure à 1.2  $\mu$ m). Le sulfate de Baryum a été obtenu par lyophilisation d'un mélange décimolaire chlorure de baryum + acide sulfurique. Seul l'iodoforme a été inclus dans la résine. Pour les essais d'obturation de porosité lors du polissage final, tous les agents contrastant cités ont été utilisés.

Tous les échantillons polis ont été observés en utilisant la détection des électrons rétrodiffusés. Cette technique est la mieux adaptée pour la visualisation d'échantillons polis où les reliefs sont absents. Avec la détection des électrons rétrodiffusés, le contraste chimique est le principal révélateur de la variation de composition du matériau observé. De ce fait, l'utilisation d'éléments plus lourds (Iode, Baryum) permet d'améliorer le contraste entre porosité et matériau carboné.

Un contraste important est nécessaire pour l'étude des échantillons de semi-coke étant donné que tous les clichés obtenus sont accompagnés d'une digitalisation de l'image. Cette digitalisation a pour but de permettre un traitement informatique pour la quantification des types de porosités (histogrammes des tailles de pores) à l'aide d'un analyseur d'images.

Les échantillons de semi-cokes utilisés sont ceux des charbons non poussants MERLEBACH et MAC CLURE, ainsi que ceux des charbons poussants NORWICH PARK et PINNACLE.

Tous les essais ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de Vandoeuvre-lès-Nancy par S. DUGIED lors de son stage de Maîtrise sous la responsabilité de G. FURDIN.

# V.6.4 Diffusion X aux Petits Angles DPAX

Les systèmes polydispersés, tels les matériaux carbonés poreux, produisent des diffusions X aux petits angles ayant pour origine les différences de densités électroniques qui existent entre les cavités et la matrice. Cette technique a été largement utilisée pour la caractérisation de la structure poreuse des charbons (251). Elle a l'avantage de ne pas interagir chimiquement avec les échantillons et de permettre l'accession à toute catégorie de pores, qu'ils soient ouverts ou fermés. Les gammes de porosités pouvant être étudiées s'étendent des micropores d'un diamètre de l'ordre de 10 nm aux macropores de 1000 nm.

Pour l'interprétation des résultats en DPAX, les charbons sont considérés comme des systèmes biphasiques constitués de cavités et d'un matériau carboné compact et dense.

Les essais ont été effectués au Centre de Recherche sur la Matière Divisée CRMD de l'université d'Orléans par N. COHAUT en collaboration avec J. M. GUET.

L'appareillage utilisé comprend un générateur de rayons X RIGAKU de 12 kW à anode rotative équipé d'une cible en cuivre. La raie K $\alpha_1$  du cuivre est sélectionnée par un monochromateur à lame de germanium ce qui permet de travailler en faisceau strictement monochromatique. L'intensité des raies diffusées par l'échantillon est enregistrée pendant 6000 secondes par le détecteur. Ce détecteur est couplé à un système d'acquisition et d'enregistrement de données qui en permet le stockage pour une analyse informatique ultérieure (Figure II.12).

Seuls les semi-cokes des charbons MAC CLURE et PEAK DOWNS ont été analysés par cette méthode.



GX	: générateur de rayons X
Μ	: monochromateur
FV	: fentes verticales
FH	: fentes horizontales
CV	chambre à vide
Ε	: échantillon
D	: détecteur

~~

- SATD : système d'acquisition et de traitement des données
- Figure II.12 : Dispositif expérimental utilisé pour la diffusion des rayons X aux petits angles DPAX.

# VI <u>Expérimentations à l'Echelle Pilote : Trempes</u> <u>de Charges au Four à Paroi Mobile (CPM)</u>

Les essais de trempes de charges au four à paroi mobile CPM ont été effectués avec pour objectif de vérifier si les résultats obtenus au four de laboratoire étaient en accord avec ceux mesurés sur un four d'une échelle semi-industrielle.

Deux trempes de charge ont été réalisées au four à paroi mobile. Sur les charges refroidies, des prélèvements de chacune des phases de carbonisation ont ainsi pu être effectués.

Ces phases ont par la suite été soumises à des extractions à la N-Méthyl-2-Pyrrolidinone et à une détermination d'indices de matières volatiles.

De plus, la couche plastique a été observée par microscopie optique pour sa caractérisation morphologique.

# VI.1 <u>Trempes de Charges</u>

Deux charbons ont été utilisés dans ces essais. Il s'agit du charbon non poussant MAC CLURE et du charbon poussant NORWICH PARK.

Les conditions des essais se présentent comme suit :

	N	AC CLURE	NORWICH PARK
Granulométrie (mm)	:	92.9 % < 5	92.4 % < 5
Humidité (%)	:	7.1	7.0
Densité de			
chargement (kg/m <sup>3</sup> )	:	740	760
Température			
de piédroit (°C)	:	1080	1080
Durée de			
carbonisation (heures)	:	12	10
Température de			
défournement (à coeur, °	C):	200	201
Addition de fuel (%)	:	0.1	0.1

Après défournement, les charges sont refroidies par aspersion d'eau.

# VI.2 <u>Structure de la couche plastique :</u> <u>Etude par Microscopie optique</u>

Dans les études destinées à caractériser la couche plastique, la microscopie optique s'est souvent révélée être un outil de choix (80, 81, 127–131). Celle-ci peut être employée de deux façons :

> - pour une observation directe des variations morphologiques entraînées par le ramollissement puis la "fusion" de grains de charbon dans le domaine plastique. Dans ce cas, l'emploi d'une platine chauffante est nécessaire (80, 81).

> - pour l'observation des produits résultant de la pyrolyse et en particulier le coke (127-131). Ici, la texture du coke est révélatrice du degré du fluidité atteint par la couche plastique.

Dans le cadre de notre étude, une méthodologie correspondant au deuxième type d'observation a été mise en oeuvre. Cependant, seuls des échantillons de **couches plastiques issues de trempes de charges** ont été utilisés.

Après prélèvement, les échantillons de couche plastique ont été enrobés dans une résine époxy MECAPREX IP puis polis. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique OLYMPUS BH2 (lumière blanche 3200 K) au Centre de Pyrolyse de Marienau. La surface de couche plastique observée était celle du plan perpendiculaire au plan des piédroits.

L'observation est effectuée au moyen d'une technique de microscopie optique où deux polariseurs ou "Nicols" sont placés dans le trajet lumineux entre la source et l'objectif (Figure II.13).

A l'aide du premier polariseur, une direction particulière (plan de polarisation) du faisceau polychromatique issu de la source est sélectionnée (schéma en encart). Le faisceau incident ainsi modifié est dirigé sur l'échantillon en étant réfléchi à 90° par un prisme.

Dans une faible épaisseur de matériau, des interactions entre le faisceau et les différents domaines structuraux de l'échantillon peuvent amener des modifications de direction du plan de polarisation initial. Nulles dans le cas où le rayon incident a interagi avec des structures isotropes, ces modifications deviennent cependant sensibles si des structures anisotropes sont rencontrées.

Avant d'être observées sur l'objectif, les ondes réfléchies par l'échantillon traversent un second polariseur ou analyseur. Cet analyseur entraîne une "extinction" des ondes issues du premier



Figure II.13 : Schéma du principe de l'observation entre nicols croisés en microscopie optique. En encart A, est visualisé l'effet d'un polariseur (nicol). Il s'agit d'une sélection de direction de plan de polarisation. polariseur et dont la direction du plan de polarisation n'a pas été affectée lors de la réflexion dans l'échantillon (interactions avec des structures isotropes). Les ondes lumineuses dont le plan de polarisation aura "tourné" restent visibles avec des intensités variables ; le maximum d'intensité corespondant aux ondes ayant subi une rotation du plan de polarisation de 90°.

En intercalant une lame d'onde entre échantillon et analyseur, une caractérisation des structures de l'échantillon est réalisée grâce aux différentes teintes que présentent celles-ci. Les structures isotropes sont colorées en violet indigo alors que les structures anisotropes présentent des teintes allant du bleu au jaune via le poupre. Par rotation de 90° de la platine porte échantillon, les teintes bleues et jaune des structures anisotropes s'interchangent en passant par le pourpre.

# CHAPITRE 2

Résultats et Discussions

# I <u>Caractérisation Physico-chimique des Charbons</u>

# I.1 Analyse Elémentaire et Immédiate

Les résultats de l'analyse élémentaire, rassemblés Tableau II.1 confirment qu'à des charbons de haut rang (NP, PI), des valeurs de %C élevées et de %O faibles sont associées, alors qu'à des charbons non poussants (ME, MC) de rangs inférieurs correspondent des %C moindres et des %O plus élevés. Le charbon moyennement poussant PKD se situe à une position intermédiaire.

Parmi les paramètres déterminés par analyse immédiate, les indices de matières volatiles (MV) sont en accord avec les critères industriels qui classent parmi les charbons dangereux, ceux ayant un indice de MV compris entre 18 et 22% (NP et PI) et parmi les charbons potentiellement poussants, ceux ayant un indice de MV compris entre 22 et 25% (PKD). On rappelera que ces critères industriels ne s'appliquent qu'aux charbons de veine pyrolysés seuls.

On pourra également retenir que les indices de MV vont décroissant avec l'augmentation de rang.

Si on considère les **indices de gonflement** (cf. Tableau II.1), aucune différence entre charbons poussants et non poussants n'a pu être mise en évidence. L'exemple le plus représentatif d'une telle constatation est la similitude des valeurs des indices de gonflement de MC et NP, charbons qui sont pourtant de comportement opposé du point de vue de la poussée.

# I.2 Analyse Pétrographique

Ce type de mesure confirme les résultats de l'analyse élémentaire en ce qui concerne le rang. Il y est nettement mis en évidence que les charbons poussants sont tous de haut rang (PRV de l'ordre de 1.5%) (Tableau II.1).

On peut également noter que d'après les résultats des analyses macérales, le charbon non poussant de bas rang ME est le plus riche en exinite. Les quantités de ce groupe macéral, déterminées dans les autres charbons, sont beaucoup plus faibles voire nulles (cas des charbons poussants). I.3 <u>Dilatométrie et Plastométrie – Définition du</u> <u>Domaine de Température de la Couche</u> <u>Plastique</u>

Les paramètres déterminés par dilatométrie et plastométrie nous ont permis de bien définir les températures correspondant au domaine d'existence de la couche plastique, à savoir :

- température de ramollissement : Ts au dilatomètre Arnu, Tl au plastomètre Gieseler
- Tc : température de contraction maximale (Arnu) et T2 : température de fluidité maximale (Gieseler)
- Te : température de fin de gonflement (Arnu) et
  T3 : température de resolidification (Gieseler)

L'intervalle de températures définissant la couche plastique est situé respectivement entre T1 et T3 en plastométrie Gieseler et entre Ts et Te en dilatométrie Arnu.

Une constatation qu'il convient de relever, concerne la température T2 de maximum de fluidité qui se déplace vers les hautes températures à rang croissant.

En considérant les valeurs de fluidité (Gieseler) ou de dilatation (Arnu) (Tableau II.1), aucune tendance permettant une différenciation des échantillons par rapport à la poussée ou au rang ne peut être dégagée. En effet, si on compare les valeurs de fluidité ou de dilatation du charbon non poussant ME à celles des charbons poussants, et d'autre part, à celles du charbon non poussant MC, il en ressort que d'après de tels critères, le charbon ME se rapproche plus des charbons poussants (fluidité et dilatation faibles) que d'un charbon non poussant. Il faut néanmoins remarquer que les valeurs de fluidité et de dilatation des charbons MC et PKD se différencient nettement de celles des charbons dangereux NP et PI.

# I.4 Mesures de Contraction

# I.4.1 Dilatométrie Haute Température (DHT) - Contraction du Semi-Coke

Les coefficients de contraction  $\alpha$ , déterminés en DHT, sont exprimés en K<sup>-1</sup>. Ils permettent de quantifier la vitesse de contraction du semi-coke (pour le calcul du coefficient de contraction  $\alpha$  voir Chapitre 1, § I.4). Un autre paramètre, également mesuré en DHT, est la température de resolidification. Il s'agit en fait de la température à partir de laquelle la contraction du semi-coke devient mesurable. En examinant les valeurs de  $\alpha$ , on note une différence sensible entre charbons non poussants et charbons poussants. Ainsi, les charbons non poussants présentent les coefficients de contraction les plus importants (Tableau III.1).

Du point de vue des **températures de resolidification**, on ne peut établir de différences de tendances nettes entre charbons poussants et non poussants. Cependant. en comparant ces températures aux températures T3, déterminées en plastométrie Gieseler, une évolution similaire peut être relevée à de faibles écarts près.

#### I.4.2 Mesures de contraction de la charge au four plan

Les résultats des essais effectués sur les cinq charbons sont rassemblés Figure III.1.

Remarque :

On peut observer deux phénomènes communs à tous les échantillons :

- un premier tassement à basse température (inférieure à 150°C) lié au départ de l'humidité
- une forte réduction de contraction au-delà de 700°C. Celle-ci a pour origine la courbure de la galette de coke liée à l'existence de gradients thermiques dans cette dernière.

Afin de tenir compte de ces observations, également relevées au cours d'études précédentes (195), seul le domaine de températures compris entre 150°C et 650°C sera utilisé.

On pourra également remarquer, qu'à l'exception des charbons MC et PKD, aucune dilatation de charge n'est observée dans la gamme des charbons étudiés.

A partir de ces résultats (Figure III.1), il apparaît clairement que les charbons poussants NP et PI présentent, contrairement aux charbons non poussants ME et MC, une faible contraction au cours de la carbonisation. Le comportement anormal du charbon moyennement poussant PKD reste cependant à interpréter.

	· · · ·	MERLEBACH	MACCUPE	PE MIL	NO PART	PHANACLE
DHT	coefficient de contraction (.10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	1.02	0.63	0.43	0.55	0.56
	Température de resolidification (°C)	469	500	515	500	509
P G	Température T3 de resolidification (°C)	461	496	504	498	503

Tableau III.1 : Résultats des mesures de dilatométrie haute température (DHT).Parallèle entre les températures de resolidification en DHTet en plastométrie Gieseler (PG).



Figure III.1 : Phénomène de contraction-dilatation de charge mesuré au four plan sur les différents échantillons.

#### I.4.3 Discussion

Les évolutions des mesures de DHT, en fonction de la poussée des charbons, sont comparables à celles obtenues au four plan. A l'exception du PKD, à coefficient de contraction faible, une faible contraction de charge en cours de carbonisation au four plan est associée et inversement. Ceci suggère une participation effective de la contraction du semi-coke, selon une part relative qui déterminer, à la contraction de la charge reste à carbonisée et par extension, au phénomène de retrait latéral. Cet de fait est d'ailleurs connu en exploitation industrielle. état Cependant, au niveau de la poussée, le rôle joué par la faible contraction du semi-coke est occulté du fait de l'intervention prépondérante d'autres paramètres tels la pression interne.

# II <u>Etude des Phénomènes déterminant les Chemins</u> <u>de Migration des Matières Volatiles.</u>

# II.1 Mesures de Perte de Charge au Four Plan

Pour l'interprétation des résultats obtenus, on assimile une perte de charge importante (exprimée en millibars) à une faible perméabilité de la charge de charbon dans le domaine de température concerné.

Les courbes de perte de charge, exprimées en fonction de la température de carbonisation (Figure III.2), permettent de comparer les étendues et les amplitudes des domaines de faible perméabilité des échantillons étudiés.

De plus, les valeurs des températures T1, T2 et T3 Gieseler, ainsi que celles de croissance de perte de charge (Tinit), de maximum de perte de charge (Tmax) et de retour de perméabilité (Tfin), rassemblées Tableau III.2, amènent aux observations suivantes :

- les intensités des pertes de charges peuvent être classées en ordre décroissant suivant selon la séquence : MC - PI - NP - PKD - ME
- -les charbons non poussants ME et MC présentent des minima de perméabilité respectivement au niveau de T1 et entre T1 et T2
- -le charbon moyennement poussant PKD a une faible perméabilité se situant au niveau du maximum de fluidité T2
- -les charbons poussants NP et PI sont peu perméables après resolidification (peu après T3).

	, <u> </u>		MERLEBACH	MACCULIRE	PENTIE	NOPARH	PHMACLE
	T1	(°C)	408	399	413	455	445
P G	T2	(°C)	437	453	467	477	478
	T3	(°C)	461	496	504	498	503
	Tinit	(°C)	320	320	420	360	480
P (	Tmax	(°C)	360	420	460	600	660
	Tfin	(°C)	700	640	680	740	740

Tableau III.2 : Températures relatives aux domaines plastiques (T1, T2 et T3 Gieseler) et températures caractéristiques des domaines de perte de charge (PC) :

- Tinit : perte de charge > 1 mbar
- Tmax : perte de charge maximale
- Tfin : fin de détection de perte de charge



Figure III.2 : Evolution des zones de faible perméabilité en fonction de la température pour les charbons étudiés.

## II.2 <u>Températures de Dévolatilisation – Analyses</u> <u>Thermo-Gravimétriques (ATG)</u>

Les valeurs des températures (T(Vmax)) associées aux vitesses maximales de perte de masse enregistrées (Vmax) sont données Tableau III.3, ainsi que les températures T1, T2 et T3 Gieseler permettant de situer les dégagements de matières volatiles par rapport au domaine de plasticité.

On peut relever les constatations suivantes :

- les charbons non poussants ME et MC, ainsi que le charbon moyennement poussant PKD, possèdent leur maximum de vitesse de dévolatilisation entre T2 et T3
- les charbons poussants NP et PI ont une vitesse maximale de perte de masse à la resolidification (T3)
- au delà de 600°C, les vitesses de perte de masse sont quasi identiques quel que soit l'échantillon étudié.

Si on compare les différentes courbes dérivées des pertes de masse des charbons en fonction de la température de carbonisation rassemblées Figure III.3, on peut remarquer qu'au niveau des maxima les courbes des charbons poussants NP et PI ont tendance à s'élargir.

## II.3 Discussion

Si on se réfère aux résultats représentés Figure III.4, dans laquelle imperméabilité (perte de charge), perte de masse et domaine de plasticité sont exprimés en fonction de la température, la formulation des hypothèses sur le cheminement des matières volatiles générées dans la couche plastique est facilitée. En effet, en considérant que ces matières volatiles vont se dégager majoritairement par la voie opposant le moins de résistance (faible perte de charge), on peut faire les suppositions suivantes :

- pour le charbon ME, non poussant, la zone de faible perméabilité se situe à une température plus basse (charbon non transformé et en cours de ramollissement) que celle de la zone de dévolatilisation. De ce fait, les matières volatiles devraient se dégager majoritairement vers les régions portées à plus hautes températures, en l'occurence le semi-coke et le coke.

- dans le cas des charbons non poussant MC et moyennement poussant PKD, les zones de faible perméabilité et de dévolatilisation coïncident. Ceci laisse supposer que les migrations de matières volatiles vont s'effectuer de part et d'autre de la couche plastique vers le semi-coke et vers le charbon non transformé. On ne peut *a priori* faire aucune évaluation sur les participations relatives de chacunes des voies.

- chez les charbons poussants NP et PI, de faibles perméabilités sont mesurées dans des domaines de températures

			MERLEBACH	WAC CLURE	PEON NY	NO PART	PHANACIE
	T1	(°C)	408	399	413	455	445
ט	T2	(°C)	437	453	467	477	478
Ч	Т3	(°C)	461	496	504	498	503
ΓĊ	T(Vmax)	(°C)	440	480	480	480	500
A <sup>7</sup>	Vmax	(mg/h)	67.5	44.0	28.0	17.0	13.3

Tableau III.3 : Températures relatives aux domaines plastiques (T1, T2 et T3 Gieseler) et paramètres d'analyse thermogravimétrique (ATG) :

- T(Vmax) : température de maximum de perte de masse

- Vmax : vitesse maximale de perte de masse



Figure III.3 : Résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les cinq charbons.



Figure III.4 : Domaines de températures de la phase plastique, de la zone de faible perméabilité et de la dévolatilisation de chacun des charbons étudiés.

51

supérieurs (phase de resolidification et semi-coke) à ceux de la dévolatilisation. Dans un tel cas de figure, les voies de migration utilisées par les matières volatiles seraient situées principalement dans le charbon non transformé.

Si on prend en considération le gradient thermique négatif existant dans le domaine du charbon non transformé, il en découle que les vapeurs de goudrons empruntant cette voie vont se recondenser et générer ce qu'on nomme communément le **charbon imprégné**. On peut ainsi supposer que les charbons MC (non poussant), PKD (poussant moyen), NP et PI (poussants) provoquent une imprégnation du charbon non transformé. Le phénomène serait plus marqué chez les charbons poussants.

En ce qui concerne le charbon non poussant ME, la voie de dégagement des matières volatiles étant majoritairement dirigée vers le semi-coke, une faible imprégnation devrait être constatée dans le charbon non transformé.

# III <u>Voies de Circulation des Matières Volatiles :</u> <u>Approche Physico-Chimique par l'Analyse des</u> <u>Différentes Phases de Carbonisation</u>

En considérant les hypothèses proposées sur les chemins de migration empruntés par les matières volatiles, une démonstration peut en être apportée en analysant chacune des phases susceptibles d'avoir été traversée par un flux de vapeurs et de gaz. Par l'utilisation de méthodes analytiques adéquates, appliquées aux phases concernées, nous espérons obtenir des informations mettant en évidence aussi bien des traces de passage que des résidus de matières piégées. C'est avec une telle méthodologie expérimentale que les paramètres analytiques décrits dans ce paragraphe ont été déterminés.

**Remarque** : une grande partie des données a été exprimée sous forme de rapports relatifs  $\mathbf{r}$  où le résultat de la mesure sur une phase définie est rapporté au résultat obtenu sur le charbon initial. Par cet intermédiaire, la comparaison des mesures entre les différents types d'échantillons est facilitée puisque celles-ci sont exprimées par rapport à une référence commune (r=1).

## III.1 <u>Matières Volatiles Résiduelles dans les</u> <u>Semi-Cokes</u>

Ce travail préparatoire a été réalisé sur 30 g de chacun des échantillons carbonisés sous un courant d'azote. Trois essais ont été menés avec des carbonisations interompues respectivement à 550, 600 et 650 °C. Ces températures ont été choisies comme étant représentatives d'un domaine de température où l'on est en présence de semi-coke.

Les échantillons récupérés après refroidissement ont été soumis par la suite à des déterminations d'indices de matières volatiles.

Les résultats sont représentés dans l'histogramme de la Figure III.5 A. On y retrouve les indices de matières volatiles totaux, mesurés sur les charbons, ainsi que ceux mesurés après carbonisations partielles jusqu'aux températures définies plus haut.

On peut remarquer une tendance générale qui va pour un charbon donné dans le sens d'une diminution de l'indice de matières volatiles avec l'augmentation de température. Les variations à une température donnée, selon l'échantillon, semblent conditionnées par la quantité de matières volatiles présente dans le charbon initial, avec des écarts qui diminuent à température croissante.

A 650 °C, le pourcentage de matières volatiles résiduelles est quasi identique pour tous les types de charbon.

Si on exprime les indices de MV mesurés à une température donnée par rapport aux indices obtenus sur le charbon initial (Figure III.5 B), l'évolution à température croissante indépendamment des échantillons est la même que celle relevée Figure III.5 A, c'est à dire qu'une diminution globale y est constatée. Cependant, en ce qui concerne l'évolution à température donnée en fonction du type d'échantillon, la tendance est inversée. On observe une augmentation des rapports d'indices de MV avec le rang dans le sens ME < MC < PKD < NP < PI.

#### Discussion

A partir des résultats représentés Figure III.5 A, aucune information concernant une migration éventuelle de matières volatiles à travers le semi-coke n'est apportée.

Si l'on tient compte des valeurs des rapports d'indices de MV, tels qu'ils apparaissent Figure III.5 B, on pourrait en conclure que des résidus de matières volatiles sont présents en plus grandes quantités dans les semi-cokes des charbons poussants (NP et PI) que dans ceux des charbons non poussants (ME et MC). Cependant,


Figure III.5 A : Histogramme des matières volatiles résiduelles dans les échantillons après carbonisations partielles.



Comparaison avec les indices de MV des charbons initiaux.

l'origine de ces résidus reste incertaine. Si ceux-ci proviennent de vapeurs de goudrons ayant migré de la couche plastique vers le semi-coke, on est en contradiction avec les hypothèses qui stipulent que le dégagement de matières volatiles se fait majoritairement vers le semi-coke, dans le cas des charbons non poussants, et vers le charbon non transformé chez les charbons poussants.

Par ailleurs, si on admet que ces résidus sont des goudrons non évaporés dans le domaine de températures étudié, la nature de ces goudrons reste à déterminer et nécessite leur analyse physico-chimique pour tenter d'avoir des informations.

### III.2 Analyses des Phases de Carbonisation

A la lumière des travaux préparatoires axés sur la mise en évidence des chemins de migration des matières volatiles, on constate que l'analyse d'une phase unique de carbonisation (ici le semi-coke) n'est pas suffisante. Pour pallier un défaut de critères de comparaison, l'utilisation de trois phases issues d'essais de trempes de charges au four plan, en plus du charbon initial, est la solution qui a été envisagée.

Les quatre phases ainsi disponibles sont les suivantes :

le charbon initial ou charbon brut : CB le charbon imprégné : CI la couche plastique : CP le semi-coke : SC

**Remarque :** La désignation charbon imprégné a été préférée à celle de charbon non transformé en raison des constatations faites au § II.3 sur les chemins de dégagement des matières volatiles.

De plus, afin de tenir compte des domaines de températures variables dans lesquels la couche plastique est caractérisée en plastométrie Gieseler, une température spécifique a été assignée à chaque phase de carbonisation :

– 20 °C pour CB

- T1 Gieseler pour CI ; à cette température l'imprégnation est maximale puisque le charbon jouxte directement la phase plastique
- T2 Gieseler pour CP
- 600 °C pour SC

### III.2.1 Extractions à la N-Méthyl-2-Pyrrolidinone (NMP)

A partir des masses des échantillons initiaux  $m_E$ , des masses de résidus d'extraction  $m_R$  et des pourcentages d'eau  $^{H_2O}$  et de cendres %c contenus dans les échantillons, le calcul des pourcentages d'extrait %E obtenus se fait de la façon suivante :

$$%E = \frac{mE - mR}{mE} \times 100 \times \left| 1 - \frac{%c + %H2O}{100} \right|^{-1}$$

Les rendements d'extraction obtenus sur les différentes phases de chacun des charbons sont regroupés Tableau III.4.

Si on considère les évolutions des taux d'extraits selon les types de charbons, on constate que les valeurs mesurées sur les charbons ayant les rangs les plus bas (ME, MC et PKD) sont les plus élevées indépendamment des phases.

En ce qui concerne les évolutions des taux d'extraits en fonction de la nature des phases, différentes tendances sont mises en évidence :

- chez les charbons non poussants (ME et MC) et moyennement poussant (PKD) les taux d'extrait obtenus ne varient pas ou très peu en passant de CB à CI.
- chez les charbons poussants (NP et PI) les taux d'extraits augmentent brutalement au cours de la transition CB - CI.
- lors du passage CI CP, à l'exception du charbon PKD qui accuse une baisse d'extrait, il y a peu de variations des quantités d'extrait mesurées.
- la transition CP SC marque une chute des taux d'extraits quel que soit le type d'échantillon étudié.

### Discussion

En s'appuyant sur les données représentées Figure III.6, où les valeurs des r(NMP) (quantités d'extraits de chacune des phases rapportées à celles obtenues dans le charbon CB) sont portées en fonction de chacune des phases de la carbonisation, **une des hypothèses concernant les voies de migration des matières volatiles est confirmée**.

En effet, la brusque augmentation des rapports r(NMP)lors de la transition CB – CI chez les charbons poussants prouve qu'il y a une imprégnation du charbon non transformé. Cette imprégnation est sans aucun doute due à la recondensation des goudrons évaporés au cours de la phase plastique.

	MERLERACH	MAC CLIPPE	per anna	NO PART	PHENACIE
CHARBON BRUT	22.0	36.0	32.0	02.0	00.5
CHARBON IMPRÉGNÉ	24.0	34.0	32.0	13.0	09.0
COUCHE PLASTIQUE	22.0	38.0	22.7	12.0	09.0
SEMI-COKE	04.0	06.0	05.0	00.5	00.3

Tableau III.4 : Valeurs des quantités d'extraits NMP obtenues dans les phases de carbonisation.



De ce fait, la voie de migration majoritaire semble bien dirigée de la couche plastique vers le charbon non transformé chez les charbons poussants.

Par ailleurs, la quasi invariance des rapports r(NMP), lors de la transition CB – CI, chez les **charbons non poussants** démontre une imprégnation faible, voire inexistante, chez ce type de charbons.

La voie de transit des matières volatiles, dans ce dernier cas, ne serait pas dirigée majoritairement vers le charbon non transformé.

Pour ce qui concerne le dégagement de matières volatiles vers le semi-coke, il est encore peu justifié d'affirmer, au seul vu des valeurs d'extraits obtenues dans cette phase (cf. Tableau III.4), qu'il est majoritaire chez les charbons non poussants. Il faut se rappeler dans ce dernier cas que le domaine de température dans lequel se forme le semi-coke est trop élevé pour que des condensats de goudrons puissent exister dans cette phase.

En effet, si on se réfère au protocole opératoire de récupérations des phases, la trempe d'une charge n'est pas brutale en ce sens que toutes les phases ne sont pas amenées à une même température au même moment. De ce fait, jusqu'à refroidissement à température ambiante de la totalité d'une charge, la phase la plus chaude, en l'occurence le coke, demeure celle ayant été la plus proche de la source de chaleur.

Or, pour qu'il y ait imprégnation, il est nécessaire que la phase où les vapeurs de goudrons sont produites (en l'occurence CP) soit à une température supérieure à celle de la phase de recondensation. Ce n'est pas le cas ici. L'origine des extraits obtenus dans le semi-coke reste donc à déterminer.

On constate également que les valeurs de r(NMP) obtenues en CP sont voisines de celles de CI. Ce fait est d'autant plus marqué chez les charbons poussants.

Les interprétations que l'on peut proposer concernent deux phénomènes que l'on peut relier.

D'une part, peut intervenir la dépolymérisation des structures macromoléculaires. qui entraîne la formation d'entités de masses moléculaires plus faibles susceptibles d'être solvatées.

D'autre part, il peut s'agir de goudrons ayant une pression de vapeur trop faible pour pouvoir être évacués, ce qui les maintiendrait à un état plus ou moins proche du liquide (selon leur viscosité) en CP. Il n'est également pas exclu que ces goudrons proviennent de dépolymérisations de structures macromoléculaires.

### III.2.2 Variations du Rapport Atomique H/C des Différentes Phases

Les rapports atomiques H/C (Tableau III.5) sont représentatifs du degré d'aromatisation (H/C faible) ou d'hydrogénation (H/C important) des composés étudiés.

Si on suit l'évolution des **rapports H/C des charbons indépendamment des phases**, on observe une décroissance allant des charbons de bas rang (non poussants) vers les charbons de haut rang (poussants).

En considérant les variations des rapports H/C en allant des phases de basses températures (CB) vers les phases de hautes températures (SC), une décroissance globale est mise en évidence. Cependant, toutes ces décroissances ne sont pas monotones. Dans le cas des charbons non poussants (ME et MC) et moyennement poussant (PKD), une inversion de tendance est constatée pour la transition CI - CP.

Ces inversions sont clairement visualisées si on exprime les résultats sous forme normalisée, en rapportant les H/C des phases aux H/C des charbons initiaux CB (Figure III.7).

Si on examine les pentes des droites représentant la transition CI - CP, celles-ci diminuent progressivement avec l'augmentation de rang du charbon considéré, pour s'annuler au niveau du charbon poussant NP et finalement atteindre une valeur négative pour PI (poussant). Les points représentatifs des valeurs r(H/C) de la phase CI semblent être l'axe de révolution autour duquel gravitent les valeurs des r(H/C) de CP (cf. le tableau résumé plus bas).

Charbons	Valeurs des H/C
ME, MC PKD, NP PI	$CP \ CI$ $CP = CI$ $CP \ CI$

### Discussion

Les variations de tendances, observées lors de la transition CI – CP, viennent étayer les conclusions établies précédemment lors des identifications de domaines de faible perméabilité et des extractions NMP. En effet, les évolutions des rapports H/C semblent être liées aux sens de migration des goudrons.

Si on considère que les goudrons forment, de par leurs propriétés de donneur d'hydrogène (H/C élevés), la composante fondamentale de la phase de ramollissement des charbons (à T1 Gieseler), on peut s'attendre à ce que l'augmentation des rapports

	WERLERACH	MACOLURE	0 and the second	NO PARTY	PHANACIE
CHARBON BRUT	0.82	0.74	0.67	0.68	0.61
CHARBON IMPRÉGNÉ	0.71	0.55	0.50	0.52	0.59
COUCHE PLASTIQUE	0.97	0.66	0.51	0.32	0.50
SEMI-COKE	0.49	0.44	0.41	0.38	0.39

Tableau III.5 :Valeurs des rapports atomiques H/C des différentes phases<br/>de carbonisation.



H/C suive le parcours des goudrons.

Les valeurs plus élevées des rapports r(H/C) mesurées en CP par rapport à celles mesurées en CI, chez les charbons non poussants, confirment que la voie d'évacuation des goudrons est dirigée vers la partie la plus chaude.

Du côté des charbons poussants, lors de la même transition, la tendance inverse observée renforce l'hypothèse d'un chemin de migration des goudrons orienté majoritairement vers le centre de la charge (domaine de CI).

### III.2.3 Déterminations des Indices de Matières Volatiles Résiduelles dans les Phases de Carbonisation

D'après les résultats des mesures (Tableau III.6), les tendances suivantes peuvent être constatées :

- les indices de MV résiduelles, pris phase par phase (lignes du Tableau III.6), accusent d'un charbon à l'autre une décroissance globale (exceptée pour le semi-coke) des charbons de bas rang (non poussants) au charbons de haut rang (poussants).

- type de charbon (colonnes du Tableau III.6), ces mêmes indices diminuent progressivement dans l'ordre CB - CI - CP - SC, ce qui peut aussi se traduire comme une diminution des indices de MV résiduelles avec l'augmentation de température.

Par ailleurs, si on exprime les résultats suivant une base commune, en les rapportant aux résultats obtenus dans les charbons bruts (r(MV) : Figure III.8), une tendance allant dans le sens d'une décroissance globale avec l'augmentation de température est également observée.

### Discussion

Les similarités d'évolution des indices de matières volatiles résiduelles de chacune des phases de carbonisation ne permettent pas de constater une différence entre charbons non poussants et charbons poussants.

Cette méthode d'étude ne semble donc pas être appropriée au suivi des chemins de migration des matières volatiles dans les phases de carbonisation.

	MERLERACH	MAC CLUPPE	PEOMIS	NOP PART	PHANACIE
CHARBON BRUT	38.10	28.26	23.13	19.00	17.45
CHARBON IMPRÉGNÉ	36.80	25.90	22.30	17.70	15.30
COUCHE PLASTIQUE	25.40	23.70	18.40	14.80	10.30
SEMI-COKE	07.30	05.90	05.00	06.90	06.90

Tableau III.6 : Indices de matières volatiles mesurés sur les différentes phases de carbonisation.



### III.2.4 Mesures du Pouvoir Accepteur d'Hydrogène des Phases de Carbonisation

D'après les valeurs rassemblées Tableau III.7, si on considère les **évolutions par charbons**, on constate que les variations du pouvoir accepteur d'hydrogène sont similaires quel que soit le type de l'échantillon. Elles se résument en une augmentation du pouvoir accepteur d'hydrogène lors de la transition CB – CI, suivie d'une décroissance en allant de CI à SC.

En observant les variations phase par phase, aucune tendance globale ne peut être mise en évidence. On peut néanmoins remarquer qu'au niveau de CP, une diminution du pouvoir accepteur d'hydrogène semble pouvoir être reliée à l'augmentation de rang. Par ailleurs, les valeurs de transfert d'hydrogène les plus fortes sont mesurées en CI. Une constatation intéressante concerne les valeurs comparées des transferts d'hydrogène de CB et SC. En effet, les écarts de valeurs entre ces deux phases sont les plus élevés pour le charbon non poussant ME. Pour les charbons MC, PKD, NP et PI, ces écarts peuvent être considérés comme négligeables.

Si la valeur de pouvoir accepteur d'hydrogène dans une phase donnée est supérieure à celle du charbon initial CB, on peut admettre que cette phase est enrichie en composés du type goudrons (ou appauvrie dans le cas contraire). C'est pour confirmer cette hypothèse que les rapports r(HT) correspondants ont été calculés (Figure III.9).

En suivant les évolutions de ces rapports par type de charbon, on constate que les décroissances des r(HT) sont quasi linéaires lors de la transition CI – SC chez les charbons pas ou peu dangereux ME, MC, PKD, alors que chez les charbons dangereux NP et PI, une rupture de pente est constatée au niveau de CP. Cette rupture est d'autant plus prononcée que le charbon est dangereux.

On peut également noter qu'au niveau de SC, le charbon le plus dangereux a la valeur de r(HT) la plus importante.

### Discussion :

Les résultats observés confirment la mobilisation, au niveau de CI et CP, des goudrons pour le transfert d'hydrogène.

Si on examine, au stade CI, les évolutions des r(HT), il semble qu'à l'exception de ME (non poussant) tous les charbons ont été fortement imprégnés (r(HT) > 1), le niveau le plus élevé étant atteint par les charbons poussants NP et PI. Ceci vient corroborer les hypothèses émises lors des mesures de perméabilité de charge au four plan. **Ces charbons étaient susceptibles de** 

	MERLEBACH	WACCILLARE	PERMIT	NORMEN	PREMACIE
CHARBON BRUT	3.4	1.9	1.7	1.3	1.5
CHARBON IMPRÉGNÉ	3.8	3.6	2.9	3.3	3.0
COUCHE PLASTIQUE	3.4	2.8	2.3	2.0	1.7
SEMI-COKE	0.9	1.6	1.4	1.1	1.6

Tableau III.7 : Valeurs des transferts d'hydrogène (HT en mg H/1000 mg) mesurées dans les différentes phases de carbonisation.



présenter une voie de migration des matières volatiles orientée de CP vers le charbon non transformé et CB.

Pour ce qui concerne le stade CP, la décroissance des r(HT) relativement à CI (très marquée chez les charbons poussants) peut être interprétée si on se réfère aux procédures de trempe des charges et de mesure de transfert d'hydrogène.

En effet, après défournement, ces charges sont refroidies lentement jusqu'à température ambiante. Dans de telles conditions, les composés chimiquement déstabilisés par voie thermique sont susceptibles de se réassocier au cours du refroidissement pour former des entités plus stables.

Lors de mesures de transfert d'hydrogène, la température maximale à laquelle est soumis un échantillon se situe à 310 °C. On peut supposer que les goudrons d'imprégnation présents dans CI sont plus accepteur d'hydrogène que ceux restés en CP et sont de ce fait plus facilement sujets à une interaction avec la tétraline à 310 °C. Ceci peut rendre compte partiellement des écarts de r(HT) mesurés entre CP et CI, ces écarts reflètant toutefois principalement la migration plus importante de goudrons dans le sens CP  $\rightarrow$  CI, dans le cas des charbons poussants.

Par ailleurs, si on suit l'évolution du pouvoir accepteur d'hydrogène en CP, sa décroissance avec l'augmentation de rang semble être révélatrice d'une stabilité accrue des goudrons de charbons de haut rang.

Quant aux résultats des transferts d'hydrogène mesurés dans les semi-cokes, il est encore prématuré de proposer des hypothèses. Si des goudrons sont impliqués, leur origine demeure incertaine puisqu'une recondensation dans cette zone est peu probable pour les raisons invoquées plus haut (§ III.2.1).

## III.2.5 Analyse Infra Rouge en Mode DRIFT des Phases de Carbonisation et de leurs Produits d'Extraction NMP

### III.2.5.a Analyse des Phases

Les zones infra rouge que nous avons utilisées pour la caractérisation des phases de carbonisation sont décrites au Chapitre 1 de ce fascicule (Tableau II.2). Un exemple de spectre en mode DRIFT est visualisé Figure III.10, il s'agit du charbon poussant NORWICH PARK.

Les spectres déconvolués des zones caractéristiques que nous avons étudiées sont représentées Figure III.10.



Figure III.10 : Spectre Infra Rouge en mode DRIFT du charbon poussant NORWICH PARK zone spectrale 3200 - 2750 cm<sup>-1</sup> A : spectre brut B : spectre déconvolué

۰.



Figure III.10 : Spectre Infra Rouge en mode DRIFT du charbon poussant NORWICH PARK zone spectrale 2000 - 600 cm-1 C : spectre brut D : spectre déconvolué des zones caractéristiques : - 1800 - 1520 cm-1 - 920 - 680 cm-1

### i) Rapports VC=O / VC=C :

L'évaluation de ces rapports dans chacune des phases de carbonisation est destinée principalement à suivre l'évolution du phénomène d'oxydation. Une telle méthodologie peut également s'avérer utile si, comme dans le cas de la pyrolyse, l'activation thermique du matériau carboné s'accompagne d'un déplacement de composants, tels les goudrons, susceptibles d'interagir sur la nature chimique des phases avec lesquelles ils sont en contact.

Pris phase par phase en fonction des types de charbon (lignes du Tableau III.8), une évolution quasi similaire, matérialisée par une diminution selon la séquence ME -MC - PKD suivie d'une augmentation selon PKD -NP - PI, est constatée dans toutes les phases. A l'exception de CP, on peut noter que les valeurs les plus fortes sont mesurées chez le charbon non poussant ME.

Si par ailleurs, on observe les variations par charbon en fonction des phases de carbonisation (colonnes du Tableau III.8), une croissance globale de CB à SC est mise en évidence mais cette croissance n'est pas régulière. Ainsi, au niveau de la transition  $CI \rightarrow CP$  des différences de tendances liées au type des charbons sont constatées.

Si on évalue les écarts de valeurs entre les phases CI et CP (valeurs CP – valeurs CI), on remarque que ceux-ci demeurent négatifs pour les charbons non dangereux avec une décroissance des valeurs absolues dans le sens ME – MC – PKD. Pour les charbons dangereux NP et PI, cette évolution est inversée (écart nul pour NP et positif pour PI).

Pour mieux apprécier les évolutions relatives des valeurs VC=O/VC=C de chacune des phases en fonction du type des charbons, celles-ci ont été rapportées aux mêmes valeurs calculées dans CB (rV1, Figure III.11).

Les variations des valeurs, phase par phase, correspondent à celles observées plus haut à savoir :

- croissance globale de CB à SC
- différences de tendances entre CI et CP en fonction du type de charbon.

La caractéristique la plus intéressante se situe au niveau de la transition CI - CP où les valeurs des pentes des droites augmentent avec le rang (pentes négatives ME ( MC ( PKD, s'annulent pour NP et deviennent positives pour PI).

On peut également noter que dans le cas du charbon MC (non poussant), les écarts par rapport à CB sont les plus importants indépendamment de la nature des phases.

	WERLERACH	MACCULINE	or and the second	NO PARA	PHENACIE
CHARBON BRUT	0.47	0.23	0.27	0.31	0.38
CHARBON IMPRÉGNÉ	0.56	0.41	0.33	0.36	0.42
COUCHE PLASTIQUE	0.44	0.35	0.31	0.36	0.47
SEMI-COKE	0.57	0.41	0.44	0.42	0.50

Tableau III.8 : Valeurs des rapports carbonisation.



 $\frac{C=O}{C=C}$  de chacune des phases de



### Discussion

Pour l'interprétation des résultats obtenus, il est intéressant de comparer les évolutions des rapports VC=O / VC=C, notamment rV1, à celles des rapports r(H/C) (Figures III.7 et III.11). Une correspondance remarquable peut être mise en évidence, les tendances observées allant systématiquement en sens inverse.

Ainsi, entre CB et CI, les augmentations de rV1 associées aux diminutions de r(H/C) semblent correspondre à un phénomène d'oxydation sous l'action de l'eau de déshydratation issue des composés oxygénés présents dans les couches les plus chaudes de la charge. Cette hypothèse quant à l'origine de l'eau est la plus vraisemblable étant donné que l'humidité du charbon a déjà été éliminée à la température associée à CI.

Cependant, si durant la transition CP – SC, la diminution des r(H/C) peut être attribuée à une aromatisation, l'augmentation des rV1 peut également signifier une oxydation.

Par ailleurs, si on se réfère aux résultats obtenus lors des mesures de transfert d'hydrogène sur les charbons non poussants (HT, Tableau III.7), il semble que les structures carbonyles majoritaires en CI soient les sites accepteur d'hydrogène (valeurs de HT supérieures en CI).

Dans le domaine CI – CP, en se référant aux conclusions tirées des évolutions des rapports atomiques H/C (§ III.2.2), on peut également considérer qu'une diminution de VC=O / VC=C dans CI par rapport à CP est liée à la présence de goudrons recondensés. Ceci nécessite cependant une caractérisation spectroscopique des goudrons pour être confirmé.

# ii) Rapports VCHaromatiques / VCHaliphatiques

Le calcul de ces rapports d'aires est une approche qui contribue à évaluer le degré d'aromatisation. Appliqué aux phases de carbonisation, il permet un suivi des modifications du caractère aromatique au cours de la pyrolyse.

D'après les données rassemblées Tableau III.9, on constate, hormis de rares exceptions non significatives, que le degré d'aromatisation augmente d'une part avec le rang (cf. lignes de gauche à droite) et d'autre part avec le degré d'avancement de la carbonisation (cf. colonnes de haut en bas).

A l'examen des rapports rV2 (Figure III.12), on remarque que cette croissance du degré d'aromaticité n'est pas continue mais se fait en deux temps.

Dans le cas des charbons non poussants ME et MC, la croissance est faible et linéaire de CB à CP puis s'accélère brusquement.

	WERLEBACH	MACCLIFFE	peaning	NO PARA	PHENACIE
CHARBON BRUT	0.19	0.23	0.31	0.40	0.42
CHARBON IMPRÉGNÉ	0.21	0.30	0.34	0.50	0.43
COUCHE PLASTIQUE	0.22	0.31	0.44	0.61	0.59
SEMI-COKE	0.73	0.66	0.74	1.32	1.29





Chez les charbons poussants NP et PI, l'aromatisation augmente dès le stade CI (voir le détail de la zone CI-CP dans l'encadré Figure III.12).

Le charbon moyennement poussant PKD se situe à une position intermédiaire. Si son aromaticité augmente également au niveau de CI, elle n'est cependant pas aussi marquée.

Il faut néanmoins noter que les températures auxquelles les charbons non poussants se trouvent au stade CP sont proches de celles où les charbons poussants (excepté PKD) sont au stade CI.

### Discussion

D'un point de vue global, on peut considérer que l'aromatisation observée coïncide avec le dégagement de matières volatiles (tendances opposées, cf. Tableau III.6 et Tableau III.9). Il s'agit donc principalement d'un appauvrissement en composés de faible aromaticité ou essentiellement aliphatiques.

Il convient cependant de remarquer que si on assimile la phase CP à un stade où la totalité des matières volatiles les plus légères a pratiquement été évacuée, le degré d'aromaticité des CP des charbons non poussants ME et MC n'est pas supérieur à celui de CB de l'échantillon le moins poussant (et de moindre aromaticité) PKD (Tableau III.9).

Si on tient compte de cette dernière remarque, on peut supposer que les charbons poussants sont riches en matières volatiles à haut degré d'aromaticité ce qui est en accord avec leur rang.

Les différences de comportement observées Figure III.12, à savoir : croissance brusque du degré d'aromaticité au stade CI chez les charbons poussants et au stade CP chez les charbons non poussants, peuvent être interprétées de deux manières :

- comme remarqué plus haut, elles peuvent être imputées aux faibles écarts entre les températures de CP des charbons non poussants et les températures de CI des charbons poussants, ce qui confirme le rôle principal joué par l'évacuation des matières volatiles dans le phénomène d'aromatisation.

- une autre hypothèse fait appel à une imprégnation du CI des charbons poussants par des goudrons à forte aromaticité.

# iii) Rapports $\Upsilon_i$ / $\Sigma\Upsilon$ (i=1,2,3)

Le calcul des rapports d'aires  $\Upsilon_i / \Sigma \Upsilon$  (i=1,2,3) permet de caractériser le degré de substitution et/ou de condensation des noyaux aromatiques. Leurs évolutions au cours de la carbonisation apporte des informations sur les types de structures qui sont modifiées.

Si on examine les valeurs des rapports rassemblées

$\gamma_1$ 1 H isolé	WEILEBACH	MACCLURE	PERMIT	NO PARTY	PHINACLE
CHARBON BRUT	0.35	0.33	0.32	0.34	0.32
CHARBON IMPRÉGNÉ	0.27	0.31	0.31	0.32	0.31
COUCHE PLASTIQUE	0.30	0.32	0.30	0.31	0.30
SEMI-COKE	0.29	0.31	0.26	0.30	0.32

$\Upsilon_2$ 3 H adjacents	MERLEBACH	MAC CLUPPE	PERMIS	NOPARIA	PHENACLE
CHARBON BRUT	0.38	0.38	0.40	0.39	0.37
CHARBON IMPRÉGNÉ	0.37	0.40	0.41	0.40	0.37
COUCHE PLASTIQUE	0.40	0.38	0.41	0.40	0.37
SEMI-COKE	0.39	0.39	0.45	0.40	0.37

$\gamma_3$ 4 H adjacents	MERLERACH	MACCLURE	and a star	NO PARTY	PROMACIE
CHARBON BRUT	0.26	0.28	0.27	0.27	0.30
CHARBON IMPRÉGNÉ	0.35	0.30	0.28	0.28	0.32
COUCHE PLASTIQUE	0.29	0.29	0.29	0.29	0.32
SEMI-COKE	0.31	0.30	0.28	0.30	0.31

Tableau III.10 : Valeurs des rapports $\widetilde{\chi_i}$ de chacune des phases de la<br/>carbonisation.



en fonction de la nature des phases de carbonisation j.

Tableau III.10 pour i=1, 2, 3, aucune tendance ne peut être dégagée, que ce soit par rapport aux phases de carbonisation ou aux types de charbons

On peut noter que les charbons poussants NP et PI présentent très peu de variations. Cette constatation est la plus évidente pour i=2.

Si on observe les évolutions des r $\Upsilon$  représentées Figure III.13, des remarques identiques à celles formulées pour les variations des valeurs dans les Tableaux III.10 peuvent être faites.

Par comparaison des valeurs des r $\Upsilon$  à i=1 et i=3 et celles obtenues respectivement pour r(H/C) (Figure III.7) et rV1 (Figure III.10) une similitude de tendances peut être observée et ceci plus particulièrement lors de la transition CI  $\rightarrow$  CP.

### Discussion

Les variations des rapports d'aires  $\Upsilon i / \Sigma \Upsilon$  sont révélatrices des modifications subies par les structures aromatiques au niveau de leur degré de condensation (réactions de cyclisation) et de substitution (oxydation des chaînes alkylées ou oxydation directe de certains cycles aromatiques).

D'après ces considérations, l'examen des résultats obtenus met en évidence que les structures à 1 H isolé (Figure III.13,  $\Upsilon$ 1) et à 4 H adjacents (Figure III.13,  $\Upsilon$ 3) sont les plus perturbées.

Si on tient compte des analogies que présentent l'évolution des  $\Upsilon_1$ avec celle des r(H/C) (et *a contrario* avec celle des r(V1)) lors de la transition CI  $\rightarrow$  CP, les réactions de transfert d'hydrogène et d'oxydation semblent être favorisées à ce stade de la carbonisation.

Par ailleurs, la quasi invariance des structures que l'on peut remarquer chez les charbons poussants NP et PI amène à penser que le squelette aromatique de ces derniers demeurerait inchangé au cours de la pyrolyse. Cette dernière hypothèse est en accord avec des observations similaires effectuées par l'intermédiaire de la microscopie électronique en transmission (ref. (86), Fascicule I). Pour le charbon NP, une préorganisation des structures polyaromatiques du charbon initial semblable à celle retrouvée au niveau de la couche plastique a été mise en évidence au cours de cette étude.

## III.2.5.b Analyse Infra Rouge des Extraits NMP des Phases de Carbonisation

Les extractions NMP menées sous atmosphère contrôlée en boite à gants ont révélé, après analyses élémentaire (%N) et spectroscopique infra rouge, une pollution des échantillons (extraits et résidus) due à une condensation de vapeurs de NMP dans l'enceinte. De ce fait, l'exploitation des données analytiques (rapports H/C) et spectroscopiques (VC=O / VC=C en particulier) n'a pu être réalisée.

Cependant, certains résultats d'études antérieures (251) ont pu être confirmés :

- analogie entre les variations des rapports (VC-H aromatique / VC-H aliphatique) des charbons et des résidus NMP

- oxydation importante des produits d'extraction conduisant à une augmentation de toutes les fonctions carbonylées, principalement entre 1710 et 1650 cm<sup>-1</sup>. Mais la bande caractéristique de la NMP (1670 cm<sup>-1</sup>) perturbe l'interprétation de cette zone.

Ainsi, du fait de cette contamination des échantillons, les seules données spectroscopiques qui ont pu être exploitées concernent l'évolution du degré d'aromaticité des extraits de chacune des phases de carbonisation.

# Rapports VC-H aromatique / VC-H aliphatique

D'après les résultats représentés Tableau III.11 et Figure III.14 les observations suivantes peuvent être relevées :

# i) évolution phase par phase

Les rapports VC-H aromatique / VC-H aliphatique calculés dans CB permettent de faire une séparation des valeurs en deux groupes distincts : les charbons non poussants ME et MC à faible degré d'aromaticité et les charbons poussants à degré d'aromaticité élevé.

Dans CI et CP les rapports calculés semblent augmenter avec le rang. On pourra également noter que les extraits des charbons dangereux NP et PI présentent un accroissement du degré d'aromaticité de CI par rapport à CB plus important que celui mesuré chez les charbons non dangereux ME, MC et PKD.

De plus, une augmentation d'aromatisation très prononcée est visible lors de la transition CI  $\rightarrow$  CP chez PI.

Lors de la transition  $CP \rightarrow SC$ , une diminution globale indépendamment du type de charbon est constatée. On ne peut cependant pas faire de distinction évidente entre les catégories de charbon en ce qui concerne l'aromaticité mesurée au niveau SC. On peut tout au plus remarquer que le charbon non poussant ME a la valeur la plus faible et le charbon poussant PI la valeur la plus forte.

### ii) évolution par type de charbon

Cette évolution ne permet pas de mettre en relief de différences de tendances entre les différents charbons.



Tableau III.11 : Valeurs des rapports de carbonisation.





### Discussion

Les calculs des rapports d'aires, pour l'évaluation du degré d'aromaticité des extraits NMP des phases de carbonisation, est un moyen d'accéder à une caractérisation structurelle des goudrons générés au cours de la pyrolyse.

Globalement, en se référant aux mesures effectuées sur les phases de carbonisation (Tableau III.9), on peut noter que l'aromaticité des extraits NMP est inférieure à l'aromaticité des phases avant traitement.

Par comparaison des types de charbons, la constatation la plus remarquable est que le degré d'aromaticité des goudrons (extraits) de charbons poussants est plus élevé que celui des charbons non poussants (Figure III.14).

Si on s'intéresse au cheminement dans la charge en cours de carbonisation des goudrons formés en CP, on peut trouver des traces de leur passage en suivant l'évolution de l'aromaticité des extraits NMP dans une phase située dans un domaine de température évitant toute modification du degré d'aromaticité initial : le charbon non transformé (ou CI) est la phase qui se prête le mieux à une telle étude.

En suivant cette méthodologie, la croissance d'aromaticité des extraits de CI, plus forte chez les charbons dangereux NP et PI, peut effectivement résulter d'une recondensation de goudrons produits en CP. Cette hypothèse est d'autant plus justifiée que les goudrons présents en CP ont un caractère aromatique très prononcé chez ces charbons et *a fortiori* chez PINNACLE.

La forte aromaticité des goudrons de CP est également en accord avec une hypothèse formulée à propos des taux d'extraction NMP (Figure III.6), où la présence de goudrons ayant une pression de vapeur trop faible pour être évacués était soupçonnée (cf. § III.2.1).

On pourra remarquer que le charbon moyennement poussant PKD, bien qu'ayant une aromaticité initiale élevée, est plus faiblement touché par l'imprégnation de goudrons en CI.

D'après ces différentes hypothèses, il semble qu'une caractéristique structurale liée au degré d'aromaticité des goudrons circulant dans **1**a de pyrolyse charge en cours soit un facteur intervenant dans la poussée. On peut supposer qu'à des goudrons à forte aromaticité puissent être associées une taille moléculaire élevée ainsi qu'une faible pression de vapeur, ce qui peut d'une part favoriser une recondensation rapide et d'autre part générer des difficultés de circulation.

### IV <u>Etude de la Porosité des Semi-Cokes et des</u> <u>Cokes</u>

En se référant à des résultats antérieurs de mesures de perméabilité (ref. (195), Fascicule I), résultats également confirmés par nos essais, les charbons poussants présentent des zones de faible perméabilité situées au niveau de la resolidification.

Ceci nous a amené à étudier un des phénomènes pouvant être à la source d'une difficulté de circulation des gaz dans le semi-coke, en l'occurence la porosité de celui-ci.

### IV.1 <u>Porosimétrie au Mercure – Mesures sur les</u> <u>Cokes et les Semi-Cokes</u>

Les porosités macro et méso des cokes sont représentées Figure III.15 en fonction des types de charbon classés par rang décroissant.

Nota : Pour des questions d'échelle de représentation, les valeurs données en abscisse font référence aux pourcentages de matières volatiles mesurés dans les différents charbons. Cette échelle présente l'avantage de classer les charbons selon une progression qui suit celle du rang.

Deux valeurs de granulométrie (8 et 10 mm) ont été étudiées et donnent des résultats similaires.

On peut constater pour les semi-cokes une tendance moyenne allant dans le sens d'une diminution de porosité à rang décroissant.

Pour les cokes aucun sens d'évolution particulier ne peut être mis en évidence.

#### **Discussion** :

En ce qui concerne les mesures effectuées sur les semi-cokes, les résultats semblent indiquer que la porosité est plus développée chez les charbons poussants que chez les charbons non poussants. Ceci va à l'encontre des hypothèses selon lesquelles, en tenant compte du seul critère de porosité, les phases resolidifiées des charbons poussants sont de faible perméabilité.

Si on considère les résultats obtenus sur les cokes, il semble que la porosimétrie au mercure ne soit pas une méthode adaptée à notre étude.



Figure III.15 : Volumes poreux (macropores + mésopores) déterminés au porosimètre à mercure sur les semi-cokes et cokes.

## IV.2 <u>Méthode BET : Volume Microporeux et</u> <u>Surface Spécifique des Semi-Cokes</u>

Par mesure du volume gazeux (ici CO<sub>2</sub>) adsorbé sur la surface accessible des semi-cokes, la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER) donne accès à la surface spécifique de ceux-ci et permet ainsi d'en quantifier le volume poreux. Une distinction par catégories de pores peut également être obtenue par cette méthode. C'est notamment le volume microporeux qui peut être calculé grâce à une adaptation mathématique adéquate : l'équation de DUBININ - POLANYI (cf. Partie Expérimentale, Chapitre 1).

### Volume Microporeux :

Les résultats des déterminations BET du volume microporeux de chaque semi-coke sont rassemblés Figure III.16 et Tableaux III.12.

Les courbes représentées Figure III.16, où le Log du volume de gaz adsorbé est donné en fonction du carré de Log ( $P_s/p$ ) ( $p_s$ : pression de vapeur saturante de CO<sub>2</sub>, p: pression d'équilibre), permettent l'évaluation du volume microporeux d'un échantillon (Tableau III.12) grâce à l'ordonnée à l'origine de chacune des courbes.

Si on se référe aux valeurs figurant Tableau III.12, on constate que les volumes microporeux diminuent à rang croissant. Le pourcentage relatif du volume microporeux reste cependant faible par rapport aux volumes totaux de gaz adsorbé : 0.23 % en moyenne et ce quelque soit le type de charbon.

Le volume total adsorbé diminue également à rang croissant.

## Surface spécifique :

Rappel sur le calcul de la surface spécifique par la méthode BET :

L'équation de BET est définie sous la forme:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}$$

où : V est le volume adsorbé à la pression d'équilibre p p<sub>0</sub> la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température d'adsorption

V<sub>m</sub> le volume de la monocouche

et C =  $\exp[(E_1 - E_1)/RT]$ , où  $E_1$  est l'énergie libre d'adsorption dans la première couche et  $E_1$  l'énergie libre de liquéfaction de l'adsorbat. C représente la chaleur "nette" d'adsorption.



Figure III.16 : Courbes de détermination du volume microporeux des semi-cokes selon l'équation de DUBININ-POLANYI.

	MERLEBACH	MACCLIFFE	PENNE	NO PARA	PARAMOLE
Volume microporeux du Semi-coke (.10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> /g)	6.89	5.81	5.69	5.19	4.97
Volume adsorbé total (cm <sup>3</sup> /g)	29.66	24.77	23.14	21.70	19.22

Tableau III.12 : Valeurs des volumes microporeux et des volumes gazeux totaux adsorbés sur la surface des semi-cokes.

Pour un système donné Vm et C sont des constantes. L'équation de BET peut alors être exprimée sous la forme suivante :

$$\frac{p}{V.(p_0-p)} = \frac{a.p}{p_0} + b (1)$$

où m et p sont des constantes définies par :

$$a = \frac{C - 1}{V_{m} \cdot C}$$
(2)  
$$b = \frac{1}{V_{m} \cdot C}$$
(3)

D'après ces expressions l'équation (1) est linéaire et d'après (3) on peut exprimer C sous la forme :

C = 
$$\frac{1}{V_{\rm m} \cdot b}$$
 qui substituée dans (2)

aboutit à : a =  $\frac{1}{V_{m}} - b$ 

d'où:  $V_m = \frac{1}{a+b}$  (4)

Il suffit ainsi de déterminer la pente a et l'ordonnée à l'origine b pour calculer la valeur de Vm.

 $V_m$  représentant le volume gazeux d'une couche monomoléculaire, on peut accéder, par conversion du volume en aire monomoléculaire, à la surface spécifique de l'échantillon.

Figure III.17, sont tracées les isothermes d'adsorption. Ce type de représentation permet d'évaluer le volume adsorbé V ce qui permet de calculer les valeurs de a et b, introduites plus haut.

Par ce biais, on a accès à la valeur de  $V_m$  et ainsi à la surface spécifique de l'échantillon.

Pour chaque semi-coke, les valeurs des surfaces spécifiques sont données Tableau III.13.

On constate que la surface spécifique des semi-cokes diminue à rang croissant.

#### **Discussion** :

Les résultats des mesures BET sont en accord avec les hypothèses stipulant que la faible perméabilité des semi-cokes des charbons poussants (haut rang) pouvait être attribuée à un réseau poreux moins développé.



Figure III.17 : Représentation des isothermes d'adsorption déterminés par la méthode BET au dioxyde de carbone.

	MERLEARCH	MACCULAR	PENNES	NOPARH	PHENCIE
Surface spécifique du Semi-coke (m²/g)	209	177	173	158	151

Tableau III.13 : Valeurs des surfaces spécifiques des semi-cokes déterminées par BET.

84

Il reste cependant à déterminer si la porosité des semi-cokes est propice à la circulation des matières volatiles.

En effet, certains pores ouverts (bulles emprisonnées partiellement rompues) forment des voies sans issue qui, bien que comptabilisées par des mesures de surface spécifique, ne sont pas des voies de passage pour la circulation gazeuse.

## IV.3 <u>Microscopie Electronique à Balayage (MEB) –</u> <u>Visualisation de la Porosité</u>

Les essais réalisés à l'aide de la MEB n'ont pu, pour des raisons de temps dépasser le stade exploratoire. Les premiers résultats obtenus, visualisés sur les clichés fournis en Annexe 1, sont représentatifs de chacune des techniques de visualisation des pores, à savoir :

- par imprégnation de résine chargée en iodoforme :

seuls les contours des pores pénétrés (ouverts) sont soulignés (Photo B).

- par imprégnation de résine non chargée suivie d'un polissage à la silice :

les pores fermés ayant des diamètres faibles (mésopores) sont visualisés, mais la macroporosité est mal déterminée (Photo C).

- par imprégnation de résine non chargée suivie d'un polissage au sulfate de baryum :

la porosité fermée, incluant les méso- et macropores, est visualisée (Photo D).

Les résultats des déterminations de porosité, effectuées à l'aide de l'analyse d'image, n'ont pu être exploités en raison d'un nombre insuffisant de clichés disponibles pour une analyse statistique.

Si on se réfère à des travaux répertoriés dans la littérature (ref. (234), Fascicule I), une technique d'imagerie en microscopie optique a montré que l'étendue de la porosité (exprimée en %) des cokes de charbons poussants était plus importante que celle des charbons non poussants. Bien que ces résultats ne puissent être comparés à ceux, encore incomplets, que nous avons obtenus sur les semi-cokes, ils démontrent cependant que l'analyse d'image est une voie de recherche possible si elle est appliquée à la porosité.

# IV.4 <u>Diffusion X aux Petits Angles pour les</u> <u>Systèmes Poreux (DPAX)</u>

La Figure III.18 montre les résultats de la DPAX obtenus sur les semi-cokes des charbons MC et PKD respectivement non poussant et moyennement poussant.

Les courbes de diffusion sont enregistrées avec une ordonnée correspondant à l'intensité de diffusion exprimée en unité arbitraire. L'abscisse correspond au vecteur de diffusion, exprimé en log q (q =  $4\pi \sin \vartheta / \lambda$ , l'angle de diffusion  $\lambda$  = 1.5405 angströms). Il faut remarquer que le vecteur de diffusion peut être représenté sous deux formes différentes,  $\overline{q}$  ou  $\overline{S}$ , avec une relation directe entre les deux :  $\overline{q} = 2\pi \overline{S}$ .

 $\vec{S}$  est inversement proportionnel à la taille des pores (1/d).

L'amplitude diffusée, log I, dépend uniquement des fluctuations de la densité électronique par rapport à une densité moyenne

Les courbes de diffusion enregistrées (Figure III.18) sur les deux semi-cokes étudiés correspondent à deux parties principales, différentes au niveau de leur aspect et de leur pente d'évolution :

- pour les valeurs faibles de log q (partie gauche de la courbe), une décroissance strictement linéaire de l'intensité de diffusion (pente = -3) peut être due à la présence de macropores dont l'analyse est inaccessible dans notre cas, à cause de la limite imposée par l'angle de diffusion.

- par la suite, pour des valeurs de log q comprises entre 0.1 et 0.8, on observe un palier plus ou moins horizontal  $(0.1 \langle \log q \langle 0.4 \rangle)$ , suivi d'une nouvelle décroissance de l'intensité diffusée.

Le palier, qui correspond à un épaulement, est lié à la présence de pores (ouverts et/ou fermés), dont la taille peut varier de 10 à 60 angströms.

La décroissance de log I qui suit l'épaulement devrait avoir théoriquement une pente égale à -4, mais celle-ci est perturbée doublement par des fluctuations de distances interlamellaires des unités structurales d'une part, et par l'intervention de la diffraction à ce niveau.

La comparaison des deux courbes de diffusion amène un certain nombre de remarques :

- les deux courbes sont assez voisines

- elles présentent toutes deux un épaulement entre les valeurs 0.1 et 0.4 de log q.

- le semi-coke du charbon MC se distingue par un palier plus régulier lié à une diffusion plus importante et de ce fait une porosité plus développée, se caractérisant également par une distribution en tailles de pores plus serrée. On peut estimer le diamètre des pores à des valeurs situées entre 40 et 60 angströms (contre 30 à 35 angströms pour PKD)



Figure III.18 : Courbes de diffusion X aux petits angles (DPAX) enregistrées sur les semi-cokes des charbons MAC CLURE (mac) et PEAK DOWNS (peak).

Des études antérieures de DPAX, effectuées sur les cokes, ont montré qu'une porosité importante pouvait mieux absorber une dilatation thermique des couches carbonés et ainsi diminuer la dilatation macroscopique du solide, ce qui semble être le cas ici si on compare les courbes de dilatométrie haute température des charbons MC et PKD.

Comparées aux résultats des mesures de surface spécifique par la méthode BET, les déterminations DPAX présentent des tendances similaires. D'après cette dernière remarque, il semblerait donc que l'hypothèse affirmant que la porosité du semi-coke, trop réduite chez les charbons poussants, serait à l'origine de la faible perméabilité de cette zone puisse être vérifiée.

Cependant, on ne peut encore porter de jugement définitif en se basant uniquement sur deux résultats de mesures. De même, des contradictions entre les différentes techniques utilisées (cf. également référence (234), Fascicule I) soulignent la difficulté de trouver une méthode de quantification de porosité fiable.

## VI <u>Influence des Modifications Structurales</u> <u>effectuées sur les Charbons par Prétraitement</u> <u>Chimique</u>

Nous avons montré que les phénomènes physico-chimiques qui se développent au sein de la phase plastique durant la carbonisation lui confèrent un rôle clé dans le problème de poussée. Nous envisageons ici comment les modifications que l'on peut apporter à une pâte à coke et/ou aux charbons qui la constituent peuvent agir sur les phénomènes physico-chimiques et influencer de ce fait les propriétés de la phase plastique et, par voie de conséquence, le développement de la poussée.

Les principales réactions décrites dans la littérature concernent l'oxydation et l'hydrogénation dont les rôles respectifs sur les températures de resolidification (T3 Gieseler) et de ramollissement (T1 Gieseler) ont été démontrés (ref. (126), Fascicule I), l'oxydation conduisant à une diminution de fluidité, l'effet inverse étant obtenu par hydrogénation sous l'effet de l'augmentation de la teneur en hydrogène "transférable".

Pour notre part nous avons envisagé l'alkylation de réductrice mise en oeuvre sur un charbon non poussant, MAC CLURE, et un charbon poussant PINNACLE. Ce choix résulte d'une part de l'intérêt intrinsèque de ce type de

réaction dans l'objectif proposé et d'autre part de la collaboration à

Metz avec I. NOSSYREV (Institut de Chimie Organique Physique et de Carbochimie de Donetsk – Ukraine) engagé dans une étude générale sur l'alkylation réductrice des charbons (dans le cadre du PICS "Matériaux Carbonés pour l'Environnement et Carbochimie". France/Ukraine).

Nous rappelons que les réactions d'alkylation (C-alkylation et O-alkylation) ont été souvent mises en oeuvre dans le but de "dépolymériser" le charbon et d'en augmenter la solubilité tout en perturbant peu sa structure initiale. L'application des méthodes physico-chimiques classiques (exemple : RMN) en permet alors l'étude structurale.

En dehors de ces études, **qui n'impliquent pas** l'utilisation de températures élevées, l'influence de l'introduction de radicaux alkyles sur les propriétés rhéologiques (plasticité, dilatation, contraction) a par contre été moins étudiée.

Les travaux cités dans la littérature portent sur des charbons de bas rang O-alkylés ( $R = C_1, C_2, C_8$ ) soumis à une flash pyrolyse (10 °C/sec.) (252) et sur des charbons bitumineux cokéfiants, alkylés selon Friedel-Crafts et pyrolysés à 600 °C (253).

Dans le premier cas, l'alkylation conduit à une augmentation des rendements en matières volatiles, les groupes alkylés introduits agissant comme donneurs de radicaux et inhibiteurs de la réticulation.

Dans le second cas, toute propriété cokéfiante disparaît, les radicaux générés au cours de la pyrolyse ayant contribué à la formation d'une structure fortement réticulée **avant que la fluidité puisse apparaître**.

Comparée à ces deux méthodes, l'alkylation réductrice présente l'avantage d'introduire les radicaux alkylés tout en assurant une certaine hydrogénation favorable *a priori* à une augmentation de la fluidité (cf. (126), Fascicule I).

## VI.1 <u>Rappel sur l'Obtention de Charbons Modifiés</u> <u>par Alkylation Réductrice – Cas des Charbons</u> <u>MAC CLURE et PINNACLE</u>

L'étape clé consiste en la formation à partir du charbon et du potassium soit d'un polyanion (PA), si on utilise les conditions de la réaction de STERNBERG (254) avec un solvant et en présence d'un agent de transfert d'électrons, le naphtalène, soit d'un adduct charbon-potassium (PCA) dans les conditions de LAZAROV (255), sans solvant et sans agent de transfert d'électrons.

Les schémas réactionnels engagés sur les charbons PINNACLE et MAC CLURE sont indiqués ci-dessous :
STERNBERG			
CHARBON	$K^{s}$ , Np, THF $\longrightarrow$ PA	EtI	Et(NpK)CHARBON
LAZAROV			
CHARBON	K <sup>s</sup> PCA	EtI	→ Et(K)CHARBON
K <sup>s</sup> : Potassium	n solide		······································

Np : Naphtalène THF : Tétra hydrofurane

Selon les données de la littérature, les modifications suivantes sont attendues dans les conditions de STERNBERG :

- abstraction de protons, clivage de liaisons éther et de certaines liaisons carbone-carbone, donnant lieu à un mélange d'anion-radicaux aromatiques Ar<sup>-</sup>, de dianions Ar<sup>2-</sup>, de carbanions Ar<sup>-</sup>, d'oxydes d'aryle Ar-O<sup>-</sup>, d'alkoxyde RO<sup>-</sup>, de kétyls R<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>, à côté d'espèces neutres telles que des arènes alkylées ou non.

- diminution des interactions  $\pi - \pi$  entre systèmes aromatiques suite à leur hydrogénation partielle et à l'alkylation

- diminution des interactions par liaisons hydrogène suite à l'alkylation

Ces effets contribuent à la simplification de la structure initiale du charbon et à la suppression des associations intermoléculaires. Toutes ces modifications influent sur les propriétés physico-chimiques du charbon (solubilité, gonflement dans les solvants, plasticité, dilatation).

L'absence d'agent de transfert d'électrons et de solvant dans les conditions de LAZAROV, moins couramment utilisées, laisse supposer, a priori, une différence dans les sites d'attaque de la matrice carbonée. Peu de données figurent dans la littérature sur le comportement de substances modèles.

Pour notre étude, les modifications chimiques subies par les structures des charbons initiaux ont été suivies à l'aide de la spectroscopie infra rouge en mode DRIFT. Pour une caractérisation de l'influence de l'alkylation sur la phase plastique et éventuellement sur le développement de la poussée, des essais en plastométrie et en dilatométrie ont été effectués.

### VI.2 <u>Résultats</u>

## VI.2.1 Mise en Evidence des Modifications Structurales à l'aide de la Spectroscopie Infra Rouge en Mode DRIFT

En sélectionnant certaines régions des spectres obtenus (exemple de PINNACLE, Figure III.19 A, B, C, D), on peut mettre en évidence :

- les modifications de squelette aromatique (hydrogénation, condensation, substitution) :  $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$  (VC-H aromatiques) ;  $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$  (VC-H aliphatiques) ;  $900-700 \text{ cm}^{-1}$  (YC-H aromatiques)

- le clivage des ponts éthers et l'alkylation (ou l'arylation) des fonctions phénols et alcools : région 1300-1100 cm<sup>-1</sup> (VC-O, YO-H), région 3600-3000 cm<sup>-1</sup> (O-H liés).

Par rapport au charbon initial, on constate :

- la diminution du rapport VC-Har / VC-Ha1 (Figures III.19 A et III.19 B) et l'augmentation du rapport H/C atomique (0.56 à 0.78 pour PI, 0.74 à 0.92 pour MC) en accord avec l'hydrogénation de certains systèmes aromatiques et l'introduction des groupes alkyles

- peu de modification des bandes carbonyles, à l'exception d'une réduction partielle des quinones

- la disparition des bandes VOH traduisant l'alkylation totale des fonctions O-H initiales ou formées par clivage des liaisons éther

- une profonde modification de la zone 1300 - 1100 cm<sup>-1</sup>, avec apparition d'une bande à 1242-1247 cm<sup>-1</sup> (Ar-O-Ar)

- une grande modification du squelette carboné au niveau des  $\Upsilon$ C-H (Figures III.19 C et III.19 D) qui montre une différence dans les sites d'attaque selon les conditions de STERNBERG ou de LAZAROV.

# VI.2.2 Influence de l'Alkylation sur la Fluidité des Charbons

L'influence de l'alkylation réductrice, sur les propriétés rhéologiques, a déjà été mise en évidence, par analyse thermomécanique (sous haute pression) (TMA), sur un charbon alkylé DONBASS (Ukraine) (256).

Elle a montré :

- un abaissement de l'énergie d'activation d'écoulement visqueux U



Figure III.19 : Spectres Infra Rouge en mode DRIFT caractérisant les modifications chimiques induites par les alkylations réductrices selon STERNBERG et LAZAROV (B) sur le charbon PINNACLE initial (A). Région spectrale 3800 - 2400 cm<sup>-1</sup>.

92



Figure III.19 : Spectres Infra Rouges en mode DRIFT avec déconvolution zone spectrale 920 - 660 cm<sup>-1</sup>

 un abaissement de la température T<sub>s</sub> (assimilable au T1 de plastométrie Gieseler).

Il était donc intéressant de suivre par plastométrie Gieseler et dilatométrie Ruhr l'influence de l'alkylation sur la formation de la couche plastique

Ces méthodes ont été retenues en raison des faibles prises d'essais qu'elles requièrent.

En effet, la quantité de charbon alkylé obtenue, de l'ordre de 40 g. dans chaque cas, ne permettait pas une série d'évaluations en utilisant l'échantillon pur pour des essais de cokéfaction au four plan. Il a donc été décidé d'utiliser le charbon modifié par adjuvage en quantités croissantes (de 40 à 50 %, voire au-delà) au charbon initial et de soumettre ces mélanges aux deux techniques citées ci-dessus.

Les variations des différents paramètres en fonction des pourcentages d'additifs sont visualisées Figure III.20 A, B, C.

- cas du charbon PINNACLE (PI) : la présence de charbon modifié (PIM) se traduit par une diminution progressive de la fluidité (Figure III.20 A). Celle-ci disparait dès l'addition d'environ 1 % de PIM (mélange 0.99 PI + 0.01 PIM). Si la contraction augmente (Figure III.20 B) pour les faibles additions de PIM, la dilatation est pratiquement supprimée dans tous les cas.

- cas du charbon MAC CLURE (MC) : l'addition de MAC CLURE modifié (MCM) se traduit par une faible modification de la contraction et par un abaissement de la dilatation, abaissement augmentant avec la concentration en MCM (Figure III.20 C). Néanmoins, les quantités de charbon modifié à ajouter pour avoir un effet comparable à celui observé dans le cas du PINNACLE, sont nettement plus importantes.

### VI.3 Discussion

Il semblerait que l'addition de charbon modifié augmente les réactions de réticulation au cours du chauffage. Le charbon modifié se comporterait comme un donneur de radicaux pouvant capter les hydrogènes transférables nécessaires à l'établissement de la plasticité. Cet effet serait différemment ressenti selon les propriétés intrinsèques de chaque charbon et leur fluidité initiale. On peut considérer que l'alkylation d'un charbon, en modifiant les interactions moléculaires, influe sur le phénomène physique du ramollissement (cf. analyses en TMA) de ce charbon modifié, mais qu'en mélange avec le charbon parent il intervient au cours de la décomposition thermique comme donneur de radicaux. Cette interprétation rejoint celle formulée par d'autres auteurs (252, 253).



Figure III.20 B : Evolution des courbes de dilatométrie Arnu en fonction du taux d'addition de PINNACLE Modifié (PIM) à PINNACLE (PI).



Figure III.20 C : Evolution des courbes de contraction - dilatation en fonction du pourcentage d'additif MAC CLURE alkylé (MCM).

Si l'effet de l'alkylation dépend de la teneur en hydrogène transférable du charbon, on peut avancer les interprétation suivantes :

- avec PINNACLE : peu d'hydrogène transférable est disponible, de ce fait il y a réticulation car les radicaux alkyles produits piègent ce peu d'hydrogène.

- avec MAC CLURE : la teneur en hydrogène transférable de ce charbon très fluide est plus importante. La quantité de radicaux alkyles nécessaire est de ce fait plus élevée. La réticulation est ainsi retardée.

# VII <u>Vérifications des Résultats - Essais</u> <u>Complémentaires</u>

Dans l'optique d'une évaluation de la validité de nos mesures précédentes ainsi que d'une discrimination des paramètres influents, des essais supplémentaires, mettant en oeuvre d'une part, des trempes de charge au four pilote, et d'autre part des expérimentations sur des mélanges de charbons au four plan ont été réalisés.

# VII.1 <u>Essais de Trempe de Charge au Four à Paroi</u> <u>Mobile</u>

Ces essais ont été réalisés sur deux charbons (un non poussant MAC CLURE et un poussant NORWICH PARK) par rapport aux objectifs suivants :

- dans un premier temps, il s'agissait de caractériser les phases de carbonisation par une description morphologique, ceci afin de relever d'éventuelles spécificités d'aspect pouvant conduire à une meilleure compréhension des phénomènes liés à la pyrolyse et également à la poussée.

- dans un deuxième temps, des tests d'extraction à la mêmes phases de sur ces menés étaient NMP vérifier si de une le but dans carbonisation l'échelle industrielle de nos transposition à laboratoire étaient de expérimentations envisageable.

# VII.1.1 Etude Morphologique

Cette étude s'est portée sur deux points :

- d'une part, sur la description de l'aspect global d'une charge "figée" en cours de carbonisation, avec les différentes phases qui la composent

- d'autre part, sur une observation plus approfondie de la couche plastique en passant de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

# VII.1.1 a Aspect Général des Charges

En Annexe 2, un cliché de charge issue d'une trempe effectué en cours de carbonisation (photo Défournement Four Pilote) visualise les différentes phases de carbonisation et leur localisation relative. La Figure III.21 (Annexe 2) en donne une représentation schématique annotée qui permet l'identification de chaque phase.

Quel que soit le charbon considéré, on remarque que la couche plastique forme une enveloppe en forme de disque renfermant du charbon non transformé. On pourra noter que la surface de cette enveloppe n'est pas plane, mais plutôt constituée d'une succession de concavités lui donnant un aspect plissé.

Le semi-coke, directement en contact avec la couche plastique, a une épaisseur de 20 à 25 mm. Sa couleur noire et son aspect mat permettent de le distinguer assez nettement du coke. De plus, son épaisseur est constituée de strates parallèles à la surface de la couche plastique.

Le coke se reconnaît aisément à sa couleur grise ayant tendance à devenir plus claire lorsqu'on se rapproche du plan de chauffe. Sa masse est également parcourue de fissures.

Si une observation plus approfondie des différentes phases est réalisée, notamment en dégageant soigneusement chacune des parties de la charge, des différences d'aspects sont constatées selon le type de charbon étudié.

Pour le charbon MAC CLURE (Figures III.22 A), la différence la plus significative se situe au niveau de l'interface couche plastique-charbon non transformé. En fait, il est difficile de séparer ces deux phases à ce niveau. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le prochain paragraphe.

Pour le charbon NORWICH PARK (Figure III.22 B), la séparation couche plastique-charbon non transformé est bien marquée. On notera également un point très particulier concernant le charbon non transformé, au sein duquel on peut distinguer deux zones de charbon différentes :



Figure III.22 : Représentation schématique d'une charge de charbon partiellement cokéfiée après trempe au four 400 kg CPM. (Température à coeur 200℃).
A : Charbon MAC CLURE (non poussant)
B : Charbon NORWICH PARK (poussant)

- la première, directement en contact avec la couche plastique, d'une épaisseur d'environ 6 cm, est plus ou moins cohérente du point de vue mécanique. Elle semble avoir subi un léger compactage.

- la seconde, formant la zone de charbon la plus interne, se présente au contraire sous la forme d'une masse pulvérulente d'un aspect identique à celui du charbon non transformé de MAC CLURE.

# VII.1.1 b Caractérisation de la Phase Plastique

## i) Etude Macroscopique

Dans leur globalité, les couches plastiques se présentent comme des structures d'aspect grisâtre plus ou moins poreuses selon le type de charbon utilisé.

La couche plastique issue de la pyrolyse du charbon poussant NORWICH PARK se distingue par sa compacité et sa densité se rapprochant de celle du semi-coke. Si on considère cette couche en se référant aux phases pré- et postplastiques (charbon non transformé et semi-coke), la caractérisation d'étapes transitoires, comme par exemple le ramollissement et l'agglutination de grains de charbon lors de la transition charbon non transformé-phase "fluide", n'est pas aisée. Le passage d'une phase à l'autre semble être discontinu, chaque étape étant nettement différenciée de la précédente.

Chez le charbon non poussant MAC CLURE, la couche plastique se caractérise par une structure bulleuse très développée qu'on peut comparer à celle d'une "mousse" solidifiée.

Cette couche plastique est très fragile, friable et de faible densité.

La séparation des phases qui lui sont contiguës n'est pas facilitée étant donné que la transition du charbon non transformé vers le semi-coke via la phase plastique est continue. Cette constatation est clairement illustrée par les clichés SAUMON 1 et SAUMON 2 fournis en Annexe 1.

En SAUMON 1, une vue globale permet la visualisation des différentes phases de la carbonisation en allant de l'agglutination de grains de charbon au coke.

Par SAUMON 2, un aggrandissement des zones : charbon agglutiné, couche plastique et semi-coke (de haut en bas) est obtenu. Ce dernier cliché démontre la continuité de la transition des phases.

# ii) Aspect Microscopique

Quatre clichés, à raison de deux par charbon, sont donnés en Annexe 2. Ils illustrent les observations effectuées sur des fragments de couche plastique à l'aide de la microscopie optique à lumière polarisée. Sur les clichés de phase plastique de MAC CLURE, deux étapes de transition sont visualisées :

- phase de ramollissement d'un grain de charbon (photo du haut).
- phase d'agglutination des particules avec formation d'une zone anisotrope (photo du bas).

Des photos supplémentaires, non représentées ici, prises dans les zones les plus fluides à bullosités importantes ont montré une anisotropie généralisée synonyme de forte fluidité.

**Pour le charbon NORWICH PARK**, (cliché du haut), une particule de vitrinite commence à réagir en développant un début d'anisotropie à sa périphérie, ce qui démontre que l'on est bien en phase plastique malgré la présence de nombreuses zones anisotropes qui pourraient faire penser à du coke.

Le cliché du bas, pris dans une zone où l'on se rapproche du semi-coke, illustre un développement d'anisotropies très prononcé avec une orientation des domaines tangentiellement à la surface des pores (bulles resolidifiées).

## VII.1.2 Extractions NMP sur les Phases de Carbonisation

Le protocole de récupération des phases a été modifié afin de tenir compte des différences morphologiques constatées au niveau de la couche plastique (CP) et du charbon imprégné (CI) chez chacun des charbons.

Ainsi dans le cas de NORWICH PARK, deux types de charbon imprégné ont été recueillis. Le premier, directement en contact avec la couche plastique, représente la fraction compactée du charbon imprégné, nous l'avons désigné CIc. Le deuxième, qui correspond à la fraction pulvérulente la plus interne de la charge, a été désigné CIp (cf. VII.1.1 a).

Pour MAC CLURE, c'est la couche plastique qui a été subdivisée en deux composantes :

- la composante interne, CPi

MAC CLURE :

- la composante externe formée de grains de charbon fondus et agglomérés, CPa

Nous rassemblons ci-dessous les différentes phases ainsi récupérées et qui ont été soumises à l'extraction par la NMP pour l'évaluation des bilans massiques :

> charbon brut CB charbon imprégné CI couche plastique CPi et CPa semi-coke SC

101



Figure III.23 A : Variations des pourcentages d'extrait NMP dans les phases de carbonisation de deux charbons pyrolysés au four pilote CPM.



Figure III.23 B : Evolution des r(NMP) dans les phases de carbonisation de deux charbons pyrolysés au four pilote CPM.

#### NORWICH PARK : charbon brut CB charbon imprégné CIc et CIp couche plastique CP semi-coke SC

Des valeurs moyennes pour les fractions de couche plastique et de charbon imprégné ont également été calculées, nous les désignerons ici respectivement CIm et CPm.

Les évolutions des rendements en extraits par phase de carbonisation sont représentés Figure III.23 A.

On constate que les rendements en extraction les plus importants sont obtenus chez le charbon non poussant MAC CLURE une exception pouvant néanmoins être relevée dans le semi-coke (SC).

Si on suit les variations des taux d'extraits en fonction des phases, on remarque une première augmentation de CB à CI qui se poursuit jusqu'à CP dans le cas de NORWICH PARK, alors que pour MAC CLURE une décroissance s'amorce à ce dernier niveau.

Lors de la transition CP-SC, une diminution attendue des rendements en extrait est constatée chez les deux charbons, celle-ci est cependant plus importante dans le cas de MAC CLURE.

Si on examine les évolutions des valeurs des rapports r(NMP) représentées Figure III.23 B, on peut noter les tendances suivantes :

- pour NORWICH PARK, l'ensemble des valeurs r(NMP) sont plus importantes que celles calculées dans MAC CLURE, alors qu'on avait observé l'inverse pour les pourcentages absolus d'extraits (Figure III.23 A).

- si on s'intéresse au phénomène d'imprégnation, notamment en considérant les valeurs de r(NMP) des CI, on constate qu'il est le plus important chez NORWICH PARK.

- toutes les valeurs de r(NMP) calculées chez NORWICH PARK sont supérieures à 1, quelle que soit la phase considérée. Le plus remarquable étant que la valeur obtenue dans le semi-coke soit proche de celles mesurées dans les CI.

- chez MAC CLURE, mises à part de légères augmentations au niveau de CI et du charbon aggloméré de la couche plastique (CPa), les r(NMP) sont inférieurs à 1.

#### VII.1.3 Discussion

En faisant la synthèse des observations réalisées sur les phases de carbonisation, aussi bien au niveau morphologique qu'au niveau de la teneur en goudrons (extractions NMP), les informations que nous avons obtenues sont d'un grand intérêt.

Le résultat le plus important et le plus encourageant, a été de pouvoir vérifier la validité de nos expérimentations au four plan en la confirmant au four pilote.

Les voies de cheminement des matières volatiles, dirigées majoritairement vers le charbon non transformé dans le cas d'un charbon poussant (ici NORWICH PARK), ont ainsi été démontrées en mesurant les valeurs des r(NMP) dans CI pour NORWICH PARK (imprégnation du charbon non transformé).

Une autre confirmation de la recondensation de vapeurs de goudrons nous est fournie par l'aspect "compact" du charbon non transformé directement en contact avec la couche plastique. En fait, il serait plus judicieux ici de parler d'agglomération de grains de charbon et non de "compactage", bien qu'a priori ce phénomène n'est pas à exclure si on se réfère à la bibliographie (cf. Fascicule I, § III.4).

De plus, une gradation de l'imprégnation du charbon non transformé (r(NMP) de CI pulvérulent ( r(NMP) de CI compact) semble indiquer que la durée de vie des goudrons à l'état de vapeurs (ou avant recondensation) est courte. On peut également rappeler à ce propos qu'une proportionnalité entre pression de vapeur et vitesse de dévolatilisation a pu être établie (cf. Fascicule I, § II.3.3 c). Ceci peut nous amener à établir un lien avec la pression de vapeur de ces goudrons et, par extrapolation, à leur taille moléculaire.

Par ailleurs, si on suit l'évolution des r(NMP) de NORWICH PARK (Figure III.23 B), on constate que les valeurs les plus élevées se situent dans les phases les plus proches de CP. Ceci est également en accord avec l'hypothèse attribuant à des goudrons de basse pression de vapeur un rôle de matériau d'imprégnation privilégié.

Contrairement à ce qui avait été observé au cours des essais mettant en oeuvre le four à chauffage plan, le taux d'extrait NMP mesuré dans le semi-coke d'un charbon poussant est loin d'être négligeable et peut être expliqué par des procédures de trempes différentes. Au four pilote, la charge est aspergée d'eau, ce qui a pour effet de provoquer un refroidissement plus rapide des différentes phases et de favoriser ainsi la recondensation de vapeurs. C'est en tenant compte de ces précisions qu'on peut

apporter une explication partielle à la valeur élevée de r(NMP) obtenue dans le semi-coke de NORWICH PARK. A cela peut également s'ajouter la présence à proximité de la couche plastique de goudrons de forte viscosité (poids moléculaire élevé et basse pression de vapeur, voir plus haut).

La forte teneur en goudrons mesurée dans le semi-coke de NORWICH PARK, révélée par r(NMP) et expliquée précédemment, va provoquer un colmatage de la porosité de ce semi-coke avec augmentation de la densité du coke résultant (Fascicule I, ref. (95), § II.3.4 b vi)).

Ce phénomène de colmatage de porosité peut également agir sur le développement de la poussée en générant une difficulté de migration de matières volatiles vers le coke, et de ce fait augmenter la proportion de gaz et goudrons se dégageant vers le centre de la charge.

En ce qui concerne les observations relevées sur les phases du charbon MAC CLURE, on ne peut *a priori* parler d'effets d'imprégnation par des goudrons.

En effet, la forte fluidité de sa couche plastique, constatée aussi bien par des mesures plastométriques que par des caractérisations morphologiques, semble favoriser la formation et la coalescence de bulles ("mousse" solidifiée) et de ce fait le transport de matière.

De plus, les goudrons générés dans la couche plastique de ce charbon, étant donné qu'ils ne provoquent pas de recondensation notable (r(NMP) faibles), ne devraient pas être des composés chimiques de masse moléculaire importante.

De ce fait, la circulation des matières volatiles ne rencontrant pas d'obstacle majeur, le développement de pressions internes excessives est absent.

## VII.2 Applications au Cas des Mélanges

des différentes phases de caractérisation La certaines évolutions que évidence mis en carbonisation a significatives semblaient liées au rang des charbons. Les charbons poussants étant tous de haut rang, une distinction entre l'influence de la poussée et celle du rang doit être formellement établie.

Pour s'affranchir du paramètre de rang, une série de tests appliquée à des mélanges binaires charbon non poussant – charbon poussant, a été effectuée en ajoutant des quantités croissantes de charbon MERLEBACH (ME, non poussant, 0.82 % PRV) au charbon PINNACLE (PI, poussant, 1.47 % PRV).

Afin de suivre d'éventuelles déplacements du domaine de températures de la couche plastique, chaque mélange a été testé au dilatomètre Ruhr.

De même, chaque mélange a été enfourné au four plan et des trempes de charge ont été menées dans des conditions identiques à celles utilisées lors de défournements de charbons carbonisés seuls.

Chacune des phases de carbonisation récupérée (CB, CI, CP, SC) a par la suite été soumise aux caractérisations suivantes :

- détermination des matières volatiles résiduelles

- extraction à la N-Méthyl-2-Pyrrolidinone NMP

## VII.2.1 Essais au Dilatomètre Ruhr

Les résultats donnés Figure III.24, montrent que les températures caractéristiques Ts, Tc et Te (respectivement ramollissement, maximum de contraction et resolidification) semblent diminuer linéairement à taux d'addition croissant du ME au PI.

Ce phénomène est particulièrement visible pour Ts et Tc, où les écarts par rapport aux droites de régression sont minimes.

D'après ces mesures, une additivité des températures de ramollissement d'une part, et des températures de maximum de contraction d'autre part, semble se confirmer dans les mélanges de charbons PI et ME.

En ce qui concerne les variations des températures de resolidification, une telle tendance n'est pas aussi évidente. Des travaux antérieurs (ref. (64), Fascicule I), également effectués sur des mélanges de charbons, avaient montré, lors de mesures plastométriques, que les températures de resolidification ne variaient pas selon une loi linéaire (Figure III.25). Les charbons utilisés lors de ces tests étaient de rangs très différents et de ce fait, avaient des températures de resolidification assez éloignées.

#### VII.2.2 Tests sur les Phases de Carbonisation

#### VII.2.2 a Matières Volatiles Résiduelles

Les indices de matières volatiles résiduelles, déterminés sur chacune des phases de carbonisation des mélanges sont rassemblés Tableau III.15.

Dans CB, avec l'augmentation du pourcentage de charbon ME dans le mélange ME/PI, on constate la croissance linéaire attendue des indices de matières volatiles (Figure III.26).



Figure III.24 : Evolution des températures caractéristiques de la dilatométrie Arnu en fonction de la composition du mélange MERLEBACH (ME) / PINNACLE (PI).



Figure III.25: Température de resolidification d'un mélange de deux charbons fusibles en fonction des proportions, la granulométrie étant inférieure à 0.2 mm (d'après ref. (64), Fascicule I).

% PI-% ME	CHARBON BRUT	CHARBON IMPRÉGNÉ	COUCHE PLASTIQUE	SEMI-COKE
100 - 00	16.86	15.30	10.30	6.90
95 - 05	18.12	17.50	14.30	9.30
90 - 10	19.16	18.80	14.00	8.70
85 - 15	20.23	18.40	15.60	8.70
80 - 20	21.11	17.90	17.10	7.30
75 - <b>25</b>	22.06	20.10	17.80	8.40
70 - 30	23.06	19.40	19.40	7.60
65 - 35	24.21	20.40	20.70	7.80
60 - 40	25.42	21.90	19.20	
55 - 45	26.29	23.70	20.70	8.10
0 - 100	38.10	36.80	25.40	7.30

 

 Tableau III.15 : Indices de matières volatiles mesurés dans les différentes phases de carbonisation des mélanges MERLEBACH / PINNACLE.



fonction du pourcentage de MERLEBACH (ME) dans le mélange ME/PI.

Dans les phases CI et CP, une augmentation globale des indices de matières volatiles avec le pourcentage de ME dans les mélanges peut également être observée. Cependant, la corrélation entre pourcentage de ME et pourcentage de matières volatiles est moins précise.

Dans le semi-coke SC, les valeurs des indices de matières volatiles en fonction du taux de ME dans les mélanges oscillent autour d'une valeur moyenne de 8 %. Aucune relation ne semble lier le pourcentage de ME ajouté à l'indice de matières volatiles dans ce cas.

En rapportant les valeurs mesurées à celles obtenues sur le charbon brut CB, aucune tendance remarquable n'a pu être relevée. En effet, les rapports r(MV) (cf. § III.2.3), non donnés ici, ont montré que les valeurs calculées dans les phases CI, CP et SC étaient invariablement inférieures à 1, avec CI  $\rightarrow$  CP  $\rightarrow$  SC, quel que soit le taux d'addition de ME.

#### VII.2.2 b Extractions à la NMP

Les résultats des extractions NMP réalisées sur les différentes phases de carbonisation sont donnés Tableau III.16.

Les bilans massiques des extractions NMP exprimés en fonction du pourcentage de ME incorporé à la charge sont représentés Figure III.27. La progression linéaire qui est mise en évidence confirme l'additivité des mesures et par la même leur précision.

Dans le charbon imprégné CI de même que dans la couche plastique CP, l'évolution des quantités d'extraits à pourcentage de ME croissant (Tableau III.16) est très irrégulière et ne permet de distinguer aucune tendance particulière.

Dans les semi-cokes, les quantités d'extraits NMP obtenues sont, dans la plupart des cas, si faibles que certaines valeurs n'ont pu être retenues.

Afin de mettre en évidence le phénomène d'imprégnation tel qu'il avait pu être identifié au cours de la carbonisation de charbons seuls, nous avons eu recours au calcul des rapports des taux d'extraits dans les phases r(NMP), selon :

> r(NMP) = <u>% d'extrait dans la phase i</u> % d'extrait dans le mélange brut CB

% PI-% ME	CHARBON BRUT	CHARBON IMPRÉGNÉ	COUCHE PLASTIQUE	SEMI-COKE
100 - 00	0.42	8.80	9.02	1.02
95 - 05	1.21	19.23	23.70	0.90
90 - 10	1.47	12.26	11.28	0.90
85 - 15	3.80	12.21	13.75	0.15
80 - 20	5.04	10.16	12.12	0.03
75 - 25	7.71	16.54	15.84	
70 - 30	7.46	15.80	19.20	
65 - 35	9.28	14.51	21.79	
60 - 40	11.19	18.13	15.66	
55 - <b>45</b>	11.20	17.58	22.68	
0 - 100	21.80	24.10	22.20	3.90





Figure III.27 : Variations des pourcentages d'extrait NMP dans les mélanges de charbons bruts (CB) ME/PI en fonction du pourcentage de ME.

Deux types de calculs ont été effectués :

- d'une part, en utilisant les valeurs expérimentales du Tableau III.16 (voir courbes Figure III.28 A et Figure III.28 B)
- d'autre part, par détermination de rapports théoriques, en admettant une additivité des valeurs d'extraction mesurées dans les phases en fonction de la quantité de charbon ME intégrée à la charge.

D'après cette hypothèse, la quantité d'extrait évaluée en fonction du pourcentage de ME ([%ME]) dans une phase est une fonction linéaire du type :

%extrait = a [%ME] + b

De même, les quantités d'extraits obtenues dans les mélanges de charbons bruts suivent une progression analogue :

%extrait = c [ME] + d

Cette dernière relation a d'ailleurs été confirmée (Figure III.27).

Les valeurs a, b, c et d ont été calculées à partir des valeurs expérimentales obtenues avec [ME] = 0 % (PINNACLE seul) et [ME] = 100 % (MERLEBACH seul).

	[%ME] = 0 %	[%ME] = 100 %
CB	0.42	21.80
CI	8.80	24.10
CP	9.02	22.20

Ces paramètres a, b, c et d déterminés, on peut calculer les valeurs théoriques des rapports de taux d'extrait r(NMP).

Figures III.28 sont représentées les valeurs théoriques et expérimentales des rapports r(NMP) dans CI (Figure III.28 A) et dans CP (Figure III.28 B).

Des tendances similaires sont observées dans les deux phases.

Lorsqu'on compare les valeurs théoriques aux valeurs expérimentales, on constate qu'à de faibles taux d'addition de ME (5 et 10 %) des écarts relativement importants existent. On peut parler de valeurs théoriques sous évaluées.

Au delà de 10 % de ME dans le mélange, les valeurs théoriques et expérimentales se confondent.



Figure III.28 A : Evolution des valeurs théoriques et experimentales des rapports r(NMP) dans CI des mélanges ME/PI.



Figure III.28 B : Evolution des valeurs théoriques et experimentales des rapports r(NMP) dans CP des mélanges ME/PI.

#### VII.2.2 c Discussion

Les écarts que l'on mesure par rapport aux valeurs théoriques suggèrent l'existence d'interactions entre les charbons lors de la pyrolyse. Si on considère les domaines touchés par ces interactions (CI et CP), on peut supposer que la circulation des goudrons dans la charge en est responsable. Ceci est d'autant plus justifié qu'une imprégnation du charbon non transformé est mise en évidence (pourcentages d'extrait de CI très nettement supérieurs à ceux de CB à 0, 5 et 10 % [ME], voir Tableau III.16).

A partir de 20 % [ME], les valeurs expérimentales des r(NMP) sont pratiquement constantes. Il semblerait donc qu'au dessus de 20 % de [ME] une charge se comporte, au niveau de l'imprégnation, comme si du charbon ME était carbonisé seul.

Par contre en dessous de 20 % [ME], la présence de charbon PI exerce une influence dominante qui irait en faveur d'une imprégnation de charge.

Des observations intéressantes peuvent être faites si on compare les courbes des r(NMP) que nous avons obtenues et les courbes de poussée mesurées en conditions industrielles (Figure I.39) sur des mélanges de charbons.

Ces courbes de poussée, déjà citées au paragraphe III.2.1 e vi du Fascicule I, montrent les variations de poussée mesurées en ajoutant des quantités croissantes de divers charbons (des maigres aux riches en matières volatiles) à un charbon poussant Drocourt.

Une analogie remarquable entre les deux types de courbes est constatée, surtout si on se réfère aux mesures de poussée résultant de l'incorporation des charbons La Houve et Simon qui sont de type Merlebach ME.

Les valeurs des r(NMP) étant le reflet du degré d'imprégnation du charbon non transformé (CI), leur évolution parallèle à celle des courbes de poussée semble traduire un lien direct entre poussée et imprégnation de charge. En outre, les extractions NMP effectuées sur les phases des charbons

pyrolysés individuellement viennent étayer cette dernière hypothèse. Nous rappelons que les charbons les plus dangereux, Norwich Park (NP) et Pinnacle (PI), ont les r(NMP) les plus importants dans CI (Figure III.6 et tableau de valeurs ci-dessous).

	PKD	NP	PI
Poussée équivalente (kPa) :	12	130	200
r(NMP) dans CI :	1	6.5	18



Figure I.39: Addition de charbons divers à un charbon poussant Drocourt (d'après (64)).

D'après ces dernières constatations (proportionnalité entre niveau de poussée et degré d'imprégnation), il semble possible d'utiliser les valeurs d'extraction NMP, obtenues dans les phases CI ou CP et dans CB de charbons pyrolysés individuellement, pour simuler des courbes d'évolution du degré d'imprégnation (r(NMP)) de mélanges de ces charbons.

On aurait ainsi accès à une évaluation indirecte du niveau de danger que peut présenter la pyrolyse de ces mélanges. Il reste cependant à déterminer le facteur de proportionnalité liant poussée et imprégnation.

Un des avantages de ce type de manipulation est de ne pas nécessiter la préparation de mélanges, avec tous les problèmes que cela comporte aussi bien au niveau de l'homogénéité des charges, que de la difficulté d'analyse de mélanges multicomposants au four plan.

# CHAPITRE 3 Synthèse -

Synthèse -Conclusion Cette dernière partie fait la synthèse des résultats experimentaux. Ceux-ci nous ont permis de préciser les différents paramètres qui interviennent dans le phénomène de la poussée et de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques de sa genèse.

Dans un premier temps (Fascicule I), nous avons présenté une étude bibliographique qui recouvre de façon exhaustive les données actuelles parues sur le développement de la carbonisation, et liées plus particulièrement au phénomène de poussée. Cette mise au point, qui comprend environ 240 références (arrêt de la bibliographie en 1994), nous a permis de relever les principaux paramètres susceptibles d'intervenir dans ce phénomène.

Leur nombre montre la grande complexité de l'étude du problème, d'autant qu'ils agissent de façon interdépendante. Ainsi ces paramètres sont liés :

- au charbon lui-même (rang, composition macérale, indice de matières volatiles, propriétés rhéologiques)

- à la préparation de la charge (formulation de la pâte à coke, taux d'humidité, granulométrie, densité de chargement)

coke, taux d'humane, grandiometric, constitue et transfer de four à coke, – aux conditions de carbonisation (type de four à coke, vitesse de chauffe, température des piédroits).

La question se pose de déterminer lesquels de ces paramètres interviennent de façon prépondérante dans la poussée.

Les mesures mises en oeuvre pour suivre l'évolution de la carbonisation au sein d'une charge concernent essentiellement

- a) la perméabilité
- b) la plasticité
- c) le départ des matières volatiles (gaz et goudrons)
- d) l'extractibilité aux solvants
- e) la morphologie de la couche plastique
- f) la porosité des phases resolidifiées

Les résultats de ces différentes mesures ont mis en évidence l'importance de la circulation des matières volatiles - et plus particulièrement des goudrons - ainsi que le rôle primordial de la couche plastique.

S'appuyant sur cette observation, l'apport de notre travail (Fascicule II) a consisté à aborder le problème de la poussée par une **approche physico-chimique**, voie originale et peu utilisée à notre connaissance.

La carbonisation a été conduite au stade laboratoire sur une gamme de charbons couvrant plusieurs niveaux de poussée au moyen du four plan, prototype du CPM.

Quelques essais ont de plus été réalisés au stade pilote du four à paroi mobile (capacité 400 kg) du CPM.

Dans un premier stade, nous avons confirmé certaines données de la littérature, à savoir que les valeurs de (plastométrie Gieseler) et fluidité de dilatométrie (contraction-dilatation) ne peuvent être corrélées au caractère poussant. Par contre, les mesures de perméabilité (ou perte de charge) et de contraction-dilatation réalisées au four plan, confirment les travaux cités dans la littérature :

les charbons poussants ont un minimum de perméabilité lors de la resolidification (formation du semi-coke) et une faible contraction.

En ce qui concerne la **porosité des semi-cokes**, les méthodes de mesure utilisées, par BET ou par des méthodes plus sophistiquées comme la diffusion des rayons X aux petits angles (DPAX) ou la microscopie électronique à balayage (MEB), ne nous ont pas conduit à des résultats assez significatifs. En effet, nous n'avons pu attribuer la faible perméabilité des semi-cokes de charbons poussants à une porosité suffisamment faible pour s'opposer au dégagement des matières volatiles. Néanmoins, les premiers résultats obtenus en DPAX et BET devraient susciter des études ultérieures plus approfondies.

A l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et par la détermination des domaines de plasticité et de faible perméabilité, nous avons montré une nette différence de comportement, selon le caractère poussant des charbons. Ceci permet de confirmer les hypothèses avancées sur les voies de cheminement des matières volatiles. A ce propos, nous rappelons la figure III.4 présentée au chapitre 2.

De façon à mettre encore mieux en évidence cette différence de cheminement, nous avons, dans un deuxième stade, établi une méthodologie mettant à profit un ensemble d'analyses physico-chimiques appliquées aux différentes phases de la carbonisation (charbon brut CB, charbon imprégné CI, couche plastique CP et semi-coke SC).

Parmi les méthodes utilisées pour l'analyse de ces phases, obtenues après la mise au point de la technique délicate de trempe ou "défournement précoce" au four plan, l'extraction à la NMP et la spectroscopie Infra Rouge (IR-DRIFT) nous ont apporté les informations les plus significatives.

**Remarque** : lors des récupérations des phases de carbonisation d'un charbon poussant au four plan, il a été constaté que les tuyères d'évacuation des fumées, situées au dessus de la charge (Figure II.3), étaient colmatées par un matériau pâteux très visqueux ayant les caractéristiques physiques des goudrons.



Figure III.4 : Domaines de températures de la phase plastique, de la zone de faible perméabilité et de la dévolatilisation de chacun des charbons étudiés.

Dans le cas de défournement de charges de charbons non poussants, ces tuyères, bien qu'enduites d'un film huileux, n'étaient pas obstruées. Par contre, la plupart des orifices, percés dans la plaque sur laquelle repose la charge en cours de carbonisation, étaient bouchés par de la matière carbonée ressemblant à du coke. Cette dernière observation concernant la partie inférieure du creuset n'a pu être relevée chez les charbons poussants.

L'extraction à la NMP a montré, de façon évidente, une recondensation des goudrons sur le charbon non transformé ("imprégnation") dans le cas des charbons poussants.

L'évolution, en cours de carbonisation, des paramètres spectroscopiques et analytiques (H/C atomique, VCH ar./ VCH al., VC=O / VC=C, indices de matières volatiles) schématisée ci-après, a mis nettement en évidence un cheminement préférentiel des goudrons, différent selon le caractère poussant ou non du charbon.



	Non poussants ME, MC		Poussants NP, PI		
CB			1	СВ	
CI	r(H/C) r(νC=O/νC=C)/		CI		
CP		Γ(Π/C)/ Γ(VC=C)\	СР		
sc Į			SC		



Il est à noter que cette différence doit être influencée par les propriétés physico-chimiques des goudrons (viscosité, tension de vapeur, masse moléculaire) ainsi que le laissent prévoir certaines de nos discussions (cf. Chapitre 2). Ce dernier point mériterait d'être vérifié dans une étude ultérieure consacrée à "l'isolement *in situ*" de ces goudrons et à leur caractérisation structurale. **Dans un troisième stade**, nous avons étudié, au four plan, la carbonisation de mélanges de charbons poussants et non poussants. En effet, les résultats de l'ensemble de nos mesures effectuées sur chaque charbon individuellement – ou sur leurs phase de carbonisation – ont montré le parallèlisme entre le rang et la poussée sans permettre une discrimination de ces critères.

Les taux d'extraction à la NMP de mélanges du charbon non poussant ME (additif) ajouté en quantité variables au charbon poussant PI ont été déterminés afin de s'affranchir du paramètre de rang.

Nous avons constaté l'additivité des rendements d'extraction dans le cas des mélanges de charbons bruts avant carbonisation. Ceci nous a suggéré l'idée de postuler l'existence – a priori – de cette additivité dans les phases CI et CP.

# Nous avons ainsi établi la courbe théorique reliant les pourcentages relatifs d'extraits (r(NMP)) à la composition des mélanges.

De plus, les résultats expérimentaux (r(NMP) des phases CI et CP) nous ont permis de construire la courbe expérimentale pouvant rendre compte de l'imprégnation effective d'un certains nombre de mélanges de charbons.

Ces deux courbes se sont révélées similaires et conduisent à **définir un "seuil limite" d'addition du charbon non poussant au charbon poussant**, seuil à partir duquel les pourcentages d'extraits ne varient plus quelle que soit la composition des mélanges.

Ces courbes correspondent en outre à celles établies au stade industriel, et reportées dans la littérature à propos de mélanges d'autres charbons que ceux étudiés ici, et reliant l'intensité de la poussée à la quantité de charbon non poussant ajoutée à un charbon poussant.

Cette analogie nous a amené à proposer un test de détermination "a priori" de la quantité de charbon non poussant devant être ajoutée à un charbon poussant pour rendre le mélange non dangereux. Ce test nécessiterait quatre mesures de taux d'extraction à la NMP dans le cas d'un mélange binaire.

En conclusion, l'intérêt de notre travail est d'avoir montré la cause de la migration préférentielle des goudrons d'un charbon poussant vers le côté froid. Elle serait due au colmatage de la porosité du semi-coke. La viscosité et la forte aromaticité des goudrons favoriseraient un tel phénomène plutôt qu'une trop faible porosité du semi-coke. Un test utilisable pour la prédiction de l'intensité de la poussée dans une pâte à coke, intensité liée au degré d'imprégnation, est proposé mais demanderait à être confirmé sur un nombre significatif de mélanges et nécessiterait un étalonnage préalable des mesures de poussée au stade pilote.

# Références Bibliographiques

- (238) RENGANATHAN K., ZONDLO J. W., STILLER A. H., PHILLIPS G. and MINTZ E. A., "Extraction Studies on Bituminous Coals using N-Methyl-2-Pyrrolidone", 1987 International Conference on Coal Science, ed. Moulijn J. A. et al., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p. 367 (1987).
- (239) CAGNIANT D., GRUBER R., LACORDAIRE C., JASIENKO S., MACHNIKOWSKA H., SALBUT P. D., BIMER J. and PUTTMANN W., "Solvolysis of Three Polish Coal Samples by Treatment with N-Methyl-2-Pyrrolidinone and an NaOH/CH<sub>3</sub>OH Mixture", Fuel, 69, p. 902 (1990).
- (240) PAJAK J., "H Transfer from Tetralin to Coal Macerals Reactivity of Macerals", Fuel Processing Technology, 23, p 39 (1989).
- (241) FULLER M. P. and GRIFFITHS P. R., "Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry", Analytical Chemistry, 50, 13, p. 1905 (1978).
- (242) FULLER M. P., HAMADEH I. M., GRIFFITHS P. R. and LOWENHAUPT D. E., "Diffuse Reflectance Infrared Spectrometry of Powdered Coals", FUEL, 61, p. 529 (1982).
- (243) SOLOMON P. R., HAMBLEN D. G. and CARANGELO R. M., "Applications of Fourier Transform IR Spectroscopy in Fuel Science", "Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques", ed. Fuller E. J. Jr., ACS Symposium Series 205, Washington D.C., p. 77 (1982).
- (244) GUILIANO M., MILLE G., KISTER J. et DOU H. J.-M., "Etudes Spectroscopiques de Charbons – Analyses Qualitatives Infrarouge et Raman", Analusis, 12, 4, p. 201 (1984).
- (245) GUILIANO M., MILLE G., KISTER J. et DOU H. J.-M., "Application de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier à l'Analyse de Charbons", Spectra, Technologie Appliquée, 13, 103, p. 35 (1985).
- (246) PERKINS W. D., "Fourier Transform-Infrared Spectroscopy: Part I. Instrumentation", Topics in Chemical Instrumentation, ed. Settle F. A. Jr., 63, 1, p. A5 (1986).
- (247) PERKINS W. D., "Fourier Transform-Infrared Spectroscopy: Part II. Advantages of FT-IR", Topics in Chemical Instrumentation, ed. Settle F. A. Jr., 64, 11, p. A269 (1987).
- (248) MAHAJAN O. D. and WALKER P. L., "Porosity of Coal and Coal Products", "Analytical Methods for Coal and Coal Products", 1, ed. Karr C. Jr, p. 140 (1978).

- (249) CHAMPIGNY M. et RUSTE J., "Optique Electronique, Principes et Règlages Pratiques", "Pratique du Microscope Electronique à Balayage", eds. Benoit D., Bresse J. F., Grillon F., Maurice F., Meny L., Pouchou J. L., Roinel N. et Ruste J., Dunod Paris, p. B.1 (1985).
- (250) EBERHART J. P., "20. Microscopie Electronique à Balayage", "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", Dunod, p. 513 (1989).
- (251) GUET J. M., "Characterization of French Coals by Small Angle X Ray Scattering", Coal Science and Technology, ed. Charcosset H., 15, "Advanced Methodologies in Coal Characterization", Elsevier, Amsterdam, p. 103 (1990).
- (252) HAYASHI J. I., KAWAKAMI T., KUSKAB K. and MOROOKA S., "Physical and Chemical Modification of Low Rank Coals with Alkyl Chains and the Roles of Incorporated Groups in Pyrolysis", Energy & Fuels, 7, p. 1118 (1193).
- (253) SCHLOSBERG R. H., GORBATY M. L. and LANG R. S., "Effect of Friedel-Crafts Alkylation on the Coking Properties of Bituminous Coals", Fuel, 57, p. 424 (1978).
- (254) STOCK L. M. "The Reductive Alkylation Reaction", Coal Science, Academic Press, 1, p. 161 (1982).
- (255) LAZAROV L., RASHKOV I and ANGELOV S., "Direct Preparation of Ionic Potassium and Adducts", Fuel, 57, p. 637 (1978).
- (256) PROKOP'EVA T. L., NOSSYREV I. E., CAGNIANT D., GRUBER R., BESSARABOV V. I. and POPOV A. F., "The Influence of the Chemical Modification of a Subbituminous Coal upon Its Behaviour during Thermochemical Analysis", à paraître dans Fuel (publication acceptée).
# ANNEXES

.

## ANNEXE 1

Microscopie Electronique à Balayage Visualisation de la Porosité Planches Photographiques

### ERRATA :

Une erreur s'est glissée dans le commentaire de la photo B.

Il faut lire :

Semi-coke NORWICH PARK imprégné

de résine chargée en iodoforme

Grossissement X 50.

Seuls les contours des pores sont soulignés.



PHOTO A : Semi-coke MERLEBACH échantillon brut sans polissage. Grossissement X100.



PHOTO B : Semi-coke NORWICH PARK résine non chargée, polissage à l'iodoforme. Grossissement X 50. Seuls les contours des pores sont soulignés.



PHOTO C : Semi-coke MERLEBACH résine non chargée, polissage à la silice, face perpendiculaire. Grossissement X40.



PHOTO D : Semi-coke MAC CLURE résine non chargée, polissage au sulfate de baryum, face parallèle. Grossissement X40.

## **ANNEXE 2**

Caractérisation Morphologique des Phases de Carbonisation d'une Charge Trempée



Figure III.21: Représentation graphique annotée d'une charge obtenue par trempe au four pilote CPM.



## **DEFOURNEMENT FOUR PILOTE**

### PHASES DE CARBONISATION





MAC CLURE : particules de charbons en phase de ramollissement.



MAC CLURE : couche plastique avec coalescence de particules et naissance de domaines anisotropes.



#### **NORWICH PARK** :

Détail de la couche plastique avec une particule de vitrinite (sombre) en phase de ramollissement . La formation de domaines anisotropes (claires) sur les bordures de la particule sont révélateurs de cette phase.



NORWICH PARK : couche plastique, zones anisotropes dans une phase plus avancée

### RÉSUMÉ

La poussée est un phénomène connu dans l'industrie cokière pour les dommages occasionnés sur les réacteurs de pyrolyse avec les graves répercussions économiques que cela entraîne.

Ce phénomène trouve son origine dans le développement de pressions internes au sein de la charge carbonisée, ces pressions étant liées à des difficultés de circulation des matières volatiles produites au stade caractéristique de la phase plastique.

En étudiant une somme considérable de travaux parus dans la littérature (objet du fascicule I), nous avons pu définir des axes de recherches focalisés sur deux aspects essentiels :

- les différents stades d'évolution du matériau carboné au cours de la pyrolyse avec notamment le passage par la phase plastique
- la circulation des matières volatiles (gaz et goudrons)

Dans un tel objectif, cinq charbons cokéfiables couvrant une gamme de différents pouvoirs poussants (non poussant, poussant moyen, poussant) ont été utilisés (fascicule II).

Par des trempes de charges réalisées aussi bien à l'échelle laboratoire (four plan CPM) qu'au stade pilote (four 400 kg CPM), les chemins privilégiés pour la circulation des matières volatiles ont pu être identifiés par analyse de chacune des phases de carbonisation (charbon brut, charbon non transformé, couche plastique et semi-coke).

Au moyen de l'extraction par solvant (N-Méthyl-2-Pyrrolidinone), une importante imprégnation du charbon non transformé contigue à la couche plastique a pu être constatée chez les charbons poussants. En plus des renderments d'extraction, cette imprégnation, due à la condensation de vapeurs de goudrons circulant dans la charge en cours de pyrolyse, a également été confirmée par différentes techniques (spectroscopie Infrarouge, transfert d'hydrogène, analyse élémentaire).

Ainsi, un cheminement préférentiel des goudrons, orienté majoritairement vers le semi-coke chez les charbons non poussants et majoritairement vers le charbon non transformé chez les charbons poussants, a pu être mis en évidence. Ce sens de migration pourrait être dù, chez les charbons poussants dangereux, à un colmatage de la porosité du semi-coke par des goudrons à forte viscosité.

Une étude complémentaire, menée sur des mélanges de charbons non poussants et poussants, a permis de montrer l'existence d'un lien direct entre taux d'imprégnation et niveau de poussée.

Par ce moyen, un test utilisable pour la prédiction de l'intensité de la poussée a pu être proposé.

MOTS CLÉS : CHARBON, COKÉFACTION, POUSSÉE, PHASE PLASTIQUE, IMPRÉGNATION, GOUDRONS, PERMÉABILITÉ, EXTRACTION PAR SOLVANT.

#### ABSTRACT

Coking pressure is known in coke industry as a phenomenon responsible for coke oven damages and consequently for having serious economic repercussions.

This phenomenon is due to the development of internal gas pressures during carbonization of coal, these pressures being induced by difficulties in volatile matter circulation.

By studying numerous papers (fascicle I), research axis were defined, these being focused on two essential aspects :

the different evolution stages undergone by carbonaceous material during pyrolysis, and especially the plastic phase stage

- the circulation of volatile matter (gases and tars)

In this way, five coals representative of a series of different coking pressures (safe, fairy dangerous and dangerous) were selected (fascicle II).

By quenching of coal charges at laboratory as well as at pilot scale (Centre de Pyrolyse de Marienau), the preferential ways taken by circulating volatile matter during coking were identified. This was achieved by analysing each of the carbonization phases.

By using solvent extraction (N-methyl-2-pyrrolidinone), impregnation of non coked coal contiguous to the plastic layer was noted in the case of dangerous coal. Besides extraction yields, this impregnation, due to condensation of tar vapors circulating in the charge during coking, was also confirmed by other analytical techniques (Infrared spectroscopy, hydrogen transfer, elemental analysis).

Thus, tar circulation is mainly directed from the plastic layer to semi-coke in the case of safe coals, and from the plastic layer to non coked coal in the case of dangerous coals. This way of circulation could be due, for dangerous coals, to the choking of porous media (semi-coke) by tars of high viscosity.

Complementary studies carried out on blends of safe and dangerous coals have shown a direct relation between impregnation level and coking pressure intensity.

By this means, a predictive test for coking pressure was proposed.

COAL, COKING, COKING PRESSURE, PLASTIC PHASE, IMPREGNATION, TARS, KEYWORDS: PERMEABILITY, SOLVENT EXTRACTION.