

CHAPITRE IV

ETUDE CRITIQUE DE LA SIGNIFICATION DES PARAMETRES

INDUSTRIELS DE QUALITE DES CHARBONS

ET LES RELATIONS ENTRE CES PARAMETRES

CHAPITRE IV

ETUDE CRITIQUE DE LA SIGNIFICATION DES PARAMETRES INDUSTRIELS DE QUALITE DES CHARBONS ET RELATIONS ENTRE CES PARAMETRES

1 - INTRODUCTION

Les paramètres industriels servant à caractériser la qualité des charbons ont été présentés dans le chapitre II, paragraphe 2. Actuellement, les chercheurs s'intéressent beaucoup aux composants chimiques et aux propriétés physico-chimiques des charbons, en utilisant des méthodes modernes (différents types de spectroscopie par exemple). L'observation microscopique et macroscopique est aussi largement pratiquée. La micro-structure complexe du charbon est de plus en plus abordée par des analyses modernes. Dans la pratique des besoins industriels, ces analyses modernes sont cependant coûteuses et moins efficaces pour connaître la qualité générale d'un charbon. Les paramètres industriels, normalisés en 1949, sont alors souvent utilisés.

Ce chapitre étudie la signification des paramètres industriels de qualité des charbons, les relations entre ces paramètres, ainsi que les facteurs qui les déterminent.

2 - LES PARAMETRES DES ANALYSES IMMEDIATES

2.1 - L'indice de matières volatiles

L'indice de matières volatiles est un des paramètres importants dans les études de qualité des charbons. Il permet d'évaluer rapidement le rang et la qualité d'un charbon; sa détermination est aussi rapide et simple. Dans la classification internationale de 1956, ainsi que celles de nombreux pays (surtout les Etats Unis), l'indice de matières volatiles représente le premier paramètre utilisé.

Le taux de matières volatiles varie toutefois fortement suivant la nature des constituants organiques. Les bogheads et les cannel-coals par exemple ont des taux de matières volatiles beaucoup plus élevés que ceux des charbons humiques.

Dans les charbons humiques, les différents macéraux fournissent aussi des taux de matières volatiles différents (fig.98). Dans l'exinite, à caractère fortement aliphatique, l'indice de MV est très élevé. Par contre, l'inertinite présente un caractère fortement oxydé et aromatique, qui lui confère un faible indice de MV. On constate que la différence des taux de MV entre l'exinite, l'inertinite et la vitrinite, est plus élevée dans les charbons moins houillifiés que dans les charbons plus houillifiés.

Dans les charbons lorrains, l'influence macérale sur les indices de MV est importante, en raison de leur faible rang. Quelques analyses macérales ont été effectuées au siège de Reumaux dans les "Flambants Supérieurs", dont une partie est présentée dans le tableau 11. Les résultats sont présentés dans la figure 99 dans laquelle on distingue deux groupes de charbons séparés par la teneur en inertinite inférieure (groupe 1) et supérieure (groupe 2) à 20%. On constate aussi que les teneurs en exinite sont semblables dans les deux groupes de charbons,

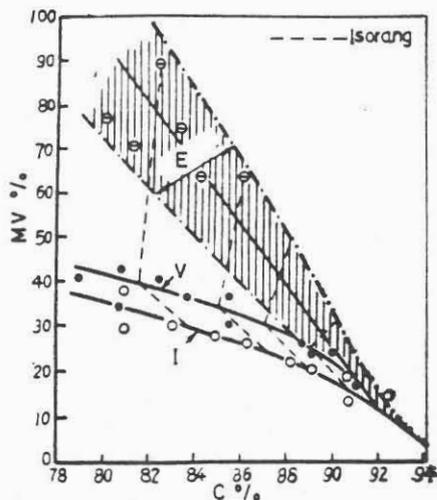


Fig. 98 - Les taux de matières volatiles dans les différents macéraux (Van Krevelen 1957).
 ○ exinite ● vitrinite ○ inertinite

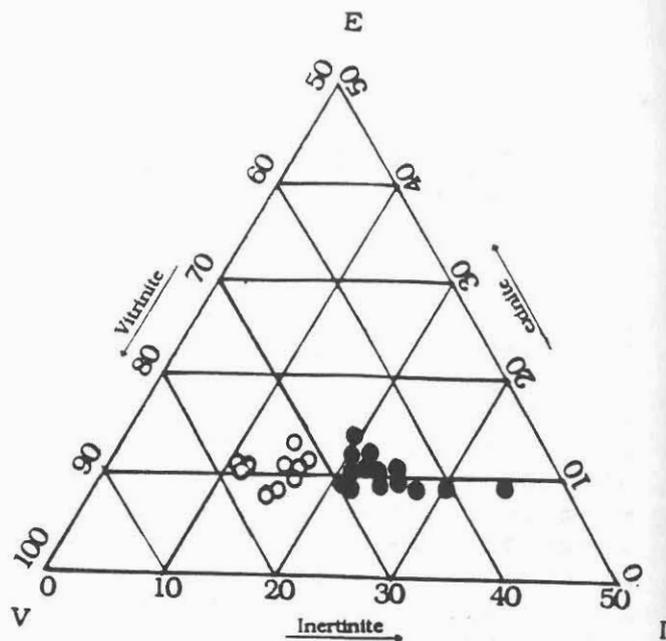


Fig. 99 - Composition macérale de quelques veines des "Flambants Sup." au Reumaux
 ○ groupe 1 ● groupe 2

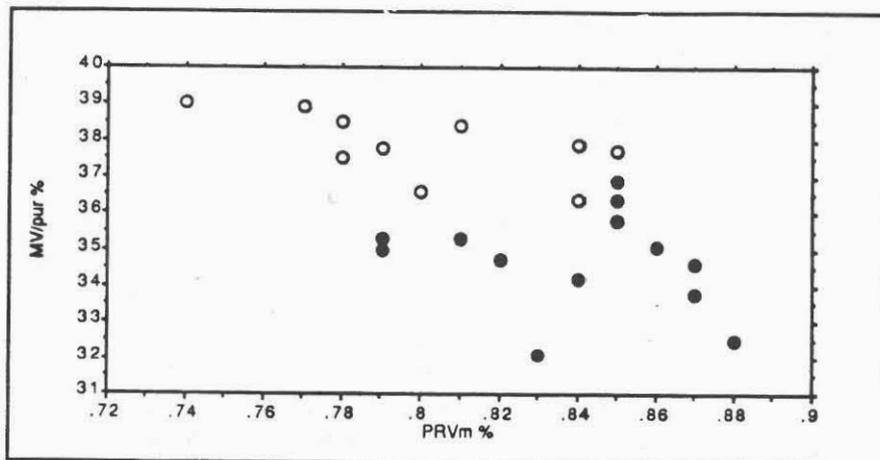


Fig. 100 - Relation entre les indices de MV et le PRVm des charbons lorrains
 ○ groupe 1 ● groupe 2

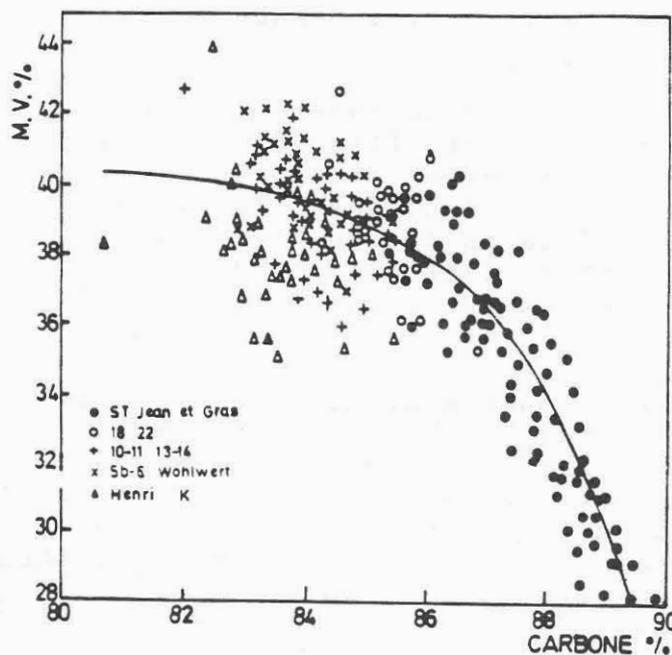


Fig. 101 - Variation des indices de MV avec la teneur en carbone dans les charbons lorrains.

avec une valeur autour de 10%. Dans le groupe 1, la teneur en vitrinite est comprise entre 72 et 78%, par contre, cette teneur du groupe 2 est comprise entre 55 et 70%.

La figure 100 présente la relation entre les indices de MV et le rang des charbons dans ces deux groupes de charbons. On note que les charbons du groupe 2 ont des indices de MV plus faibles que ceux des charbons du groupe 1 à rang égal. Les charbons du groupe 2 présentent une variation très dispersée entre ces indices de MV et le rang des charbons. Ceci s'explique par une plus grande influence de la composition macérale que du rang sur ces indices de MV dans les charbons lorrains qui ont des degrés de houillification relativement faible.

Le rang des charbons lorrains va des Flambants secs aux Gras à coke B; leurs indices de matières volatiles sont assez élevés (>33% en général). Ces indices varient en fonction de la teneur en carbone du charbon de manière plus ou moins irrégulière (fig.101). On constate que dans la veine St Jean et la veine Désiré (Gras A et Gras à coke B), la diminution de ces indices avec la teneur en carbone est régulière et rapide. Ceci est dû au saut de houillification de l'exinite qui fait converger La vitrinite et l'exinite lorsque le rang augmente. Par contre, dans les autres veines ayant des teneurs en carbone inférieures à 86%, la dispersion de ces indices de MV est importante. Cette irrégularité de la variation des indices de MV dans les charbons lorrains limite l'utilisation de ce paramètre pour désigner le rang du charbon. Dans cette figure, on constate aussi que les indices de MV de la veine K et de la veine Henri sont plus faibles que ceux des veines Wohlwert et 5b-6 à teneur en carbone égale. Il s'agit de la composition macérale qui est plus riche en inertinite dans les deux premières veines que dans les deux dernières veines.

Les mesures de PRVmoyen sont peu nombreuses dans les "Gras", qui sont les charbons les plus houillifiés au bassin houiller de Lorraine. La variation des indices de MV en fonction du PRVm est présentée dans la figure 102. On note que ces indices de MV sont aussi plus dispersés dans les charbons moins houillifiés (PRVm < 1,0%) que dans les charbons à rang plus élevé.

Dans les charbons lorrains, les indices élevés de MV correspondent aux fortes teneurs en hydrogène. Par contre, les faibles teneurs en hydrogène sont toujours associées avec des faibles indices de MV. Ceci est dû aussi à la composition macérale du charbon: l'exinite qui est riche en hydrogène a des indices de MV plus élevé que ceux de l'inertinite qui est pauvre en hydrogène.

2.2 - Le pouvoir calorifique supérieur sur pur

Le pouvoir calorifique est parmi les paramètres les plus importants dans la détermination du rang des charbons et dans le domaine de leur utilisation en centrale ou dans les fours. En fonction des différents besoins, plusieurs types de pouvoir calorifique sont utilisés: pouvoir calorifique supérieur sur pur (PCS/pur); pouvoir calorifique inférieur sur pur (PCI/pur); pouvoir calorifique supérieur sur sec (PCS/sec); ... (voir chapitre II paragraphe 2). Dans l'étude de la houillification des charbons, le PCS/pur est le plus souvent utilisé.

La quantité de chaleur dégagée par la combustion d'un charbon dépend essentiellement des éléments combustibles: le carbone, l'hydrogène, le

soufre,... Un kg de carbone pur peut produire 8140 kcal de chaleur. Un kg d'hydrogène pur peut dégager environ 34188 kcal de chaleur, ce qui est 4,2 fois plus qu'un kg de carbone pur (YangQi 1979). L'oxygène est généralement considéré comme un élément négatif dans la combustion du charbon en raison de la formation d'eau avec l'hydrogène. Les formules de calcul du pouvoir calorifique à partir des analyses élémentaires sont établies dans les différents pays par différents auteurs. Nous en citons une qui a été publiée par David M. Mason et Kiran N. Gandhi (1983):

$$Q = 146,58xC + 568,78xH + 29,4xS - 6,58xAsh - 51,53x(O+N)$$

avec: Q----- PCS/pur, en kJ/kg
C, H, S, O, N,---- les teneurs sur pur en carbone, en hydrogène, en soufre, en oxygène et en azote
Ash---- -----taux de cendres sur sec (%)

C'est une formule statistique et expérimentale établie par ces auteurs pour un bassin américain. En réalité, chaque bassin a ses particularités et pour les charbons lorrains, je propose, en analysant un grand nombre de données acquises par la Station Expérimentale de Marienau, la formule expérimentale suivante:

$$PCS/pur = 93,9xC + 115,3xH + 75,2xS - 3,48xCendres - 31,2xO$$

avec: PCS/pur en kcal/kg
C, H, S, O,---- les teneurs sur pur en carbone, en hydrogène, en soufre, en oxygène
Cendres ----- taux de cendres sur sec (%)

Cette formule a un coefficient de corrélation élevé de 0,90.

En réalité, il n'est pas très utile de calculer le pouvoir calorifique à partir des composants élémentaires, parce que la mesure du pouvoir calorifique est plus rapide et plus simple que la détermination de la composition chimique d'un charbon.

Le pouvoir calorifique augmente avec la progression du rang des charbons en raison d'un enrichissement de carbone et d'un épuisement d'oxygène. La figure 103 présente la variation du PCS/pur en fonction du PRV dans les charbons lorrains. On constate que le PCS/pur augmente assez rapidement de 7900 à 8600 kcal/kg en fonction du PRVm entre 0,60 et 1,00%. La dispersion de variation est aussi importante dans cette gamme de rang, du fait que le PCS/pur est influencé par plusieurs facteurs. Pour les charbons plus houillifiés (PRVm > 1,00%), l'augmentation du PCS/pur est quasi nulle dans la gamme de PRVm entre 1,00 et 1,20%. Ceci semble être dû à l'augmentation sensible du PRV dans les charbons à rang élevé.

Le carbone est l'élément majeur productif de la chaleur dans les charbons. La figure 104 présente la relation entre le PCS/pur et la teneur en carbone dans les charbons lorrains. Dans ces charbons à teneur en hydrogène relativement constante (entre 4,60 et 5,60%), l'augmentation du PCS/pur est due à l'enrichissement en carbone et à l'élimination d'oxygène au cours de la houillification. La relation est assez étroite et le PCS/pur augmente linéairement avec la teneur en carbone entre 81 et 89%.

En fait, le PCS/pur est lié non seulement au rang des charbons, mais

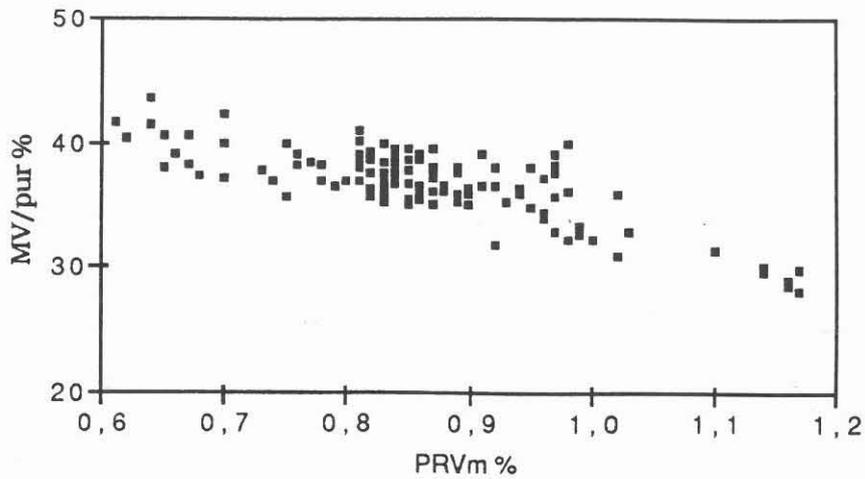


Fig. 102 - Variation des indices de MV en fonction du PRVm des charbons lorrains.

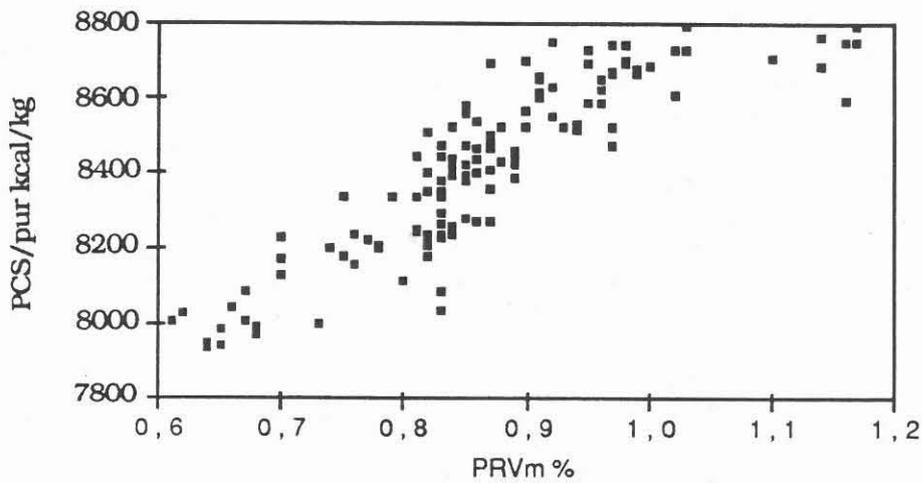


Fig.103 - Augmentation des PCS/pur en fonction du PRVm des charbons lorrains.

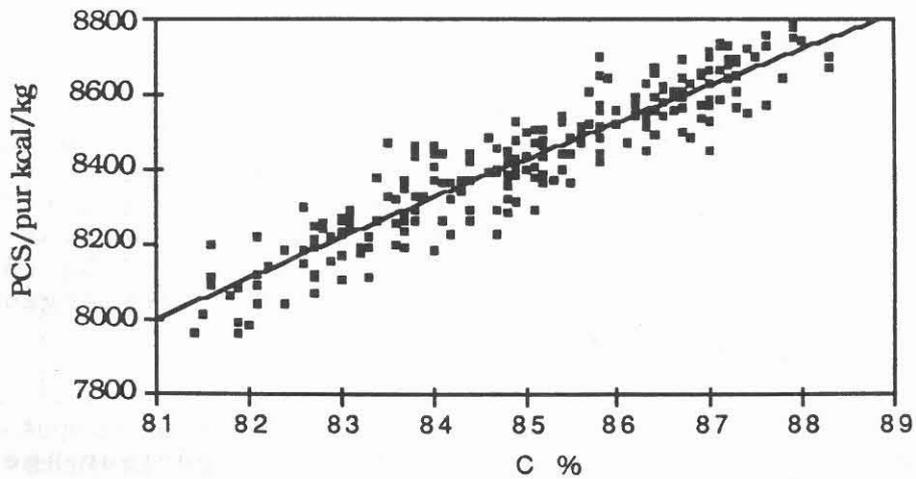


Fig.104 - Relation entre le PCS/pur et la teneur en carbone dans les charbons lorrains.

aussi influencé par plusieurs facteurs plus ou moins importants, citons:

---- la composition macérale

Les différents macéraux qui ont des compositions élémentaires différentes influencent sans doute le pouvoir calorifique des charbons. A teneur en carbone égale, l'exinite qui est plus riche en hydrogène a un pouvoir calorifique plus élevé que celui de l'inertinite qui est plus pauvre en hydrogène. Dans les charbons lorrains, ce phénomène est bien illustré par la comparaison entre les veines riches et pauvres en inertinite (fig.105). On note que la veine Louise, qui est riche en inertinite, a des PCS/pur plus faibles que ceux de la veine Jacqueline qui est moins riche à teneur en carbone égale.

Sachant que, pour les charbons à rang égal, l'exinite est plus riche en hydrogène mais plus pauvre en carbone et l'inertinite est plus pauvre en hydrogène et plus riche en carbone. On peut se demander laquelle produit le plus de chaleur à la combustion. Une étude intéressante, effectuée sur les charbons de la Ruhr, permet de répondre à cette question(fig.106). Dans cette figure, les veines R, Z, A, W se trouvent de haut en bas dans leur superposition normale et le rang des charbons progresse de la veine R à la veine W. On note que, dans une même veine, l'exinite et la vitrinite ont des pouvoirs calorifiques plus importants que ceux de l'inertinite. Cette différence de PCS/pur entre les macéraux diminue de la veine R à la veine W en raison d'une diminution en valeur absolue de PCS/pur dans l'exinite avec la progression de la houillification. Il s'agit sans doute de la diminution de la teneur en hydrogène dans l'exinite au cours de l'aromatization du charbon. L'augmentation de la teneur en carbone dans l'exinite n'arrive pas à compenser la perte de chaleur due à au départ de l'hydrogène.

Dans le cas des charbons lorrains, les degrés de houillification sont généralement inférieurs à celui de la veine R de la Ruhr. La différence de PCS/pur entre les différents macéraux devrait donc être plus importante que dans le cas de la veine R. On reprend les deux groupes de charbons à composition macérale différente présentés dans la figure 99, pour un pointage des PCS/pur contre le PRVm (fig.107). On note que les charbons du groupe 2, ayant une richesse en inertinite ont des PCS/pur plus faibles que ceux des charbons du groupe 1 à rang égal. Ceci indique que, dans les charbons lorrains, l'exinite produit une chaleur plus importante que l'inertinite à rang égal.

---- l'influence des taux de cendres

Quand on parle du pouvoir calorifique sur pur, il est difficilement concevable que les cendres influencent ce PCS/pur. En réalité, le PCS/pur n'est pas mesuré sur un charbon véritablement "pur", il est déduit d'une mesure de PCS/brut sur un charbon contenant une certaine quantité de matières minérales (<10% en général). Avec une formule de calcul, on ramène le pouvoir calorifique aux matières organiques pures. Cette formule est la suivante:

$$\text{PCS/pur} = \text{PCS/brut} \times 100 / (100 - h_2 - \text{Cen})$$

avec: PCS/brut---- le pouvoir calorifique supérieur mesuré sur le charbon sec à l'air.

h2----- la deuxième fraction d'humidité (%)

Cen----- taux de cendres (%)

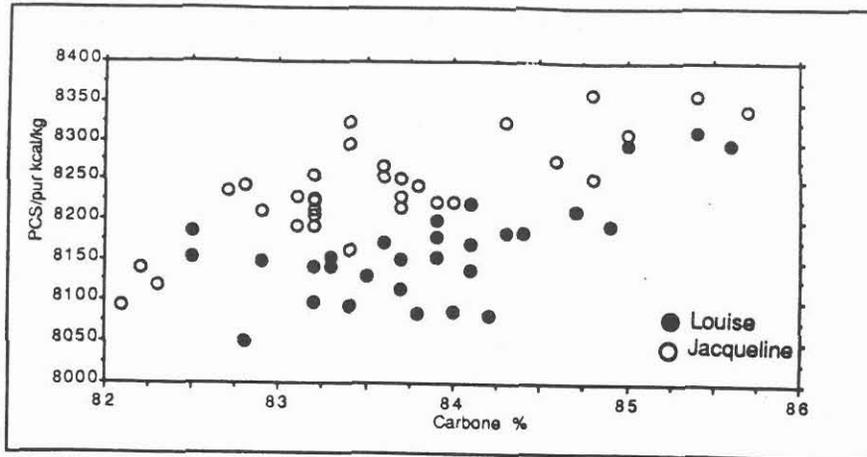


Fig. 105 - Relation entre le PCS/pur et la teneur en carbone des veines Jacqueline et Louise.

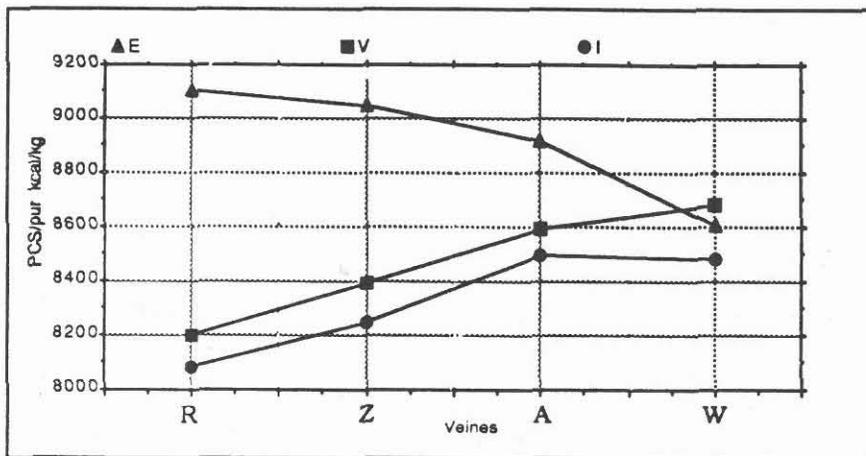


Fig. 106 - Variation des PCS dans les différents macéraux avec le rang dans les charbons de la Rhour (données auprès de Othmer, in Prudhon 1981).

Les teneurs en carbone de la vitrinite des veines: R=85,5% Z=87,4% A=89,1% W=89,3%

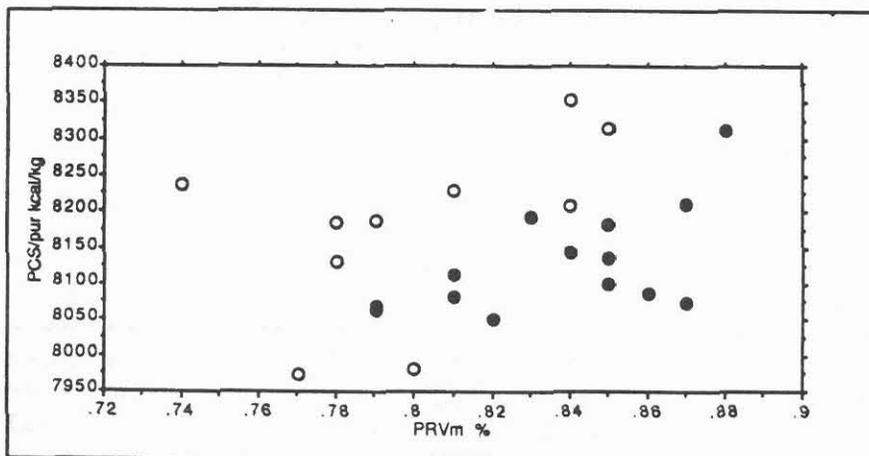


Fig. 107 - Augmentation des PCS/pur avec le rang dans charbons à composition macérale différente. o groupe 1 ● groupe 2

Théoriquement, le PCS/pur est indépendant du taux de cendres mais, en réalité, le taux de cendres pris en compte dans la formule est généralement inférieur à la teneur en matières minérales contenues dans le charbon au départ. Ce phénomène est dû à la décomposition des matières minérales et à l'évaporation de certains produits sous forme de matières volatiles au cours de la combustion du charbon. Le PCS/pur calculé en tenant compte du taux de cendres résiduelles est donc inférieur à celui de la matière organique pure (si l'on ne tient pas compte de la chaleur produite par les matières minérales). Pour les charbons présentant un taux de cendres relativement bas (<5% environ), le pouvoir calorifique supérieur rapporté au charbon pur est considéré comme mesure du pouvoir calorifique supérieur de la substance organique du charbon. Comme la détermination de la teneur en matières minérales exige beaucoup de temps, de travail et d'attention, on se contente des valeurs rapportées aux charbons purs. Pour les charbons à taux de cendres élevé, la différence entre le taux de cendres et la teneur en matières minérales ne peut plus être négligée. Le PCS/pur calculé en tenant compte du taux de cendres diminue lorsque celui-ci croît (fig.108). On constate que, dans les charbons lorrains, l'effet du taux de cendres sur le PCS/pur n'est sensible qu'à partir de 5% du taux de cendres. Dans ce cas là, il est conseillé de calculer le PCS/pur par une formule modifiée qui est la suivante:

$$\begin{aligned} \text{PCS/pur} &= \text{PCS/brut} \times 100 / (100 - h_2 - M) \\ &= \text{PCS/brut} \times 100 / (100 - h_2 - f \times \text{Cen}) \end{aligned}$$

avec: M---- la teneur en matières minérales (%)
f---- le facteur minéral qui est le rapport de M/Cen

En général, Cen est inférieur à M; le facteur minéral f est donc supérieur à 1. Dans les charbons lorrains, ce facteur f est de 1,125 (G. Leyendecker 1981).

Les pouvoirs calorifiques peuvent enfin être calculés à partir des autres paramètres de qualité (MV, IG, etc), mais la précision est moins grande que celle du calcul basé sur les analyses élémentaires. Dans les charbons lorrains, la fluctuation des indices de MV avec le rang est très importante; le calcul des pouvoirs calorifiques à partir des indices de MV est donc déconseillé. En ce qui concerne le calcul des PC à partir des indices de gonflement, il est convenable dans les charbons moins houillifiés (des Flambants secs aux Flambants gras A). Dans les charbons plus houillifiés, l'incertitude est grande, car les indices de gonflement de ces charbons sont peu sensibles à la progression du degré de houillification.

2.3 - Les cendres

Les cendres sont constituées de matières minérales dont le taux est mesuré après une calcination. La quantité de cendres résultant de cette calcination est toutefois le plus souvent inférieure à celle des matières minérales contenues dans le charbon, en raison des diverses réactions de dissociation des minéraux au cours de la calcination.

Les matières minérales, intégrées dans le charbon au cours de sa formation et de sa diagenèse, sont des impuretés gênantes pour les utilisateurs du charbon et pour les analyses des charbons au laboratoire. Pour les charbons qui servent aux différents analyses de qualité, la teneur en matières minérales ne doit pas excéder 10% en

général, pour que l'influence du taux de cendres sur les analyses de qualité soit négligeable.

Dans les charbons lorrains, les taux de cendres sont très variables selon les veines et selon les zones différentes dans une même veine. Il semble que ces taux de cendres ont une relation inverse avec la puissance des veines (fig.109). Ces taux de cendres augmentent aussi avec la dichotomie de la veine.

La fusibilité des cendres est une caractéristique très importante en ce qui concerne la qualité du charbon. Une étude détaillée est réalisée plus loin, dans le chapitre V.

2.4 - La teneur en eau de rétention

La teneur en eau de rétention d'un charbon est la capacité maximale d'adsorption d'humidité; elle dépend du rang de charbon, plus précisément de la microporosité du charbon et de la richesse en groupements hydrophiles (-OH surtout).

Dans les lignites, la teneur en eau de rétention est très élevée (jusqu'à 30%) et elle diminue rapidement avec l'enfouissement par une exclusion de l'eau sous l'effet du poids des couches sus-jacentes et de la perte des groupements hydrophiles. Dans les Flambants et les Gras, la diminution de cette teneur en eau de rétention en fonction de la progression de la houillification est beaucoup moins rapide que dans le cas des lignites, entre 5 et 1%. Dans les Gras à coke, cette teneur est assez constante, avec une valeur minimale de 1% environ. Dans les maigres et les anthracites, la teneur en eau de rétention a une tendance à augmenter légèrement, en raison d'une augmentation de la microporosité spécifique au sein du charbon.

Dans les charbons lorrains, les degrés de houillification vont des Flambants secs aux Gras; la diminution de la teneur en eau de rétention avec la teneur en carbone est présentée dans la figure 110. On constate qu'elle diminue de 4,5 à 1% suivant une teneur en carbone de 82 à 88%.

Le caractère fortement polaire des groupements oxygénés favorise l'adsorption d'eau dans le charbon (Prhudon 1981). L'abondance de ces groupements oxygénés varie régulièrement avec la teneur en oxygène; c'est la raison pour laquelle on a établi la relation entre l'eau de rétention et la teneur en oxygène dans les charbons lorrains (fig.111). On note que cette relation est meilleure que celle de la figure 110.

La composition macérale influence aussi la teneur en eau de rétention dans les charbons lorrains. On prend toujours l'exemple des deux groupes de charbons de la figure 99. La variation des teneurs en eau de rétention en fonction du rang de ces deux groupes de charbons est présentée dans la figure 112. On note que les teneurs en eau de rétention sont plus élevées et plus dispersées dans les charbons du groupe 2 que dans les charbons du groupe 1 à rang égal. Il semble que les charbons lorrains, riches en inertinite sont aussi riches en eau de rétention du fait que les inertinites possèdent une plus grande porosité et une richesse en oxygène.

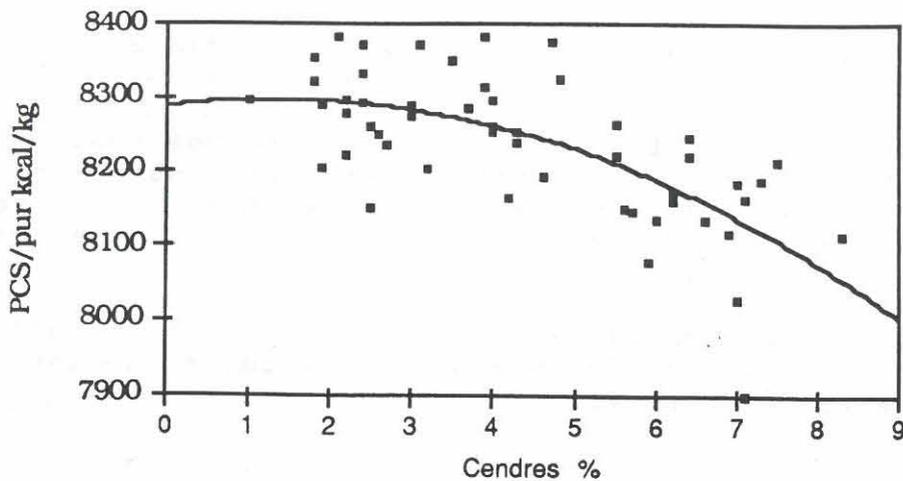


Fig. 108 - Influence des taux de cendres sur le PCS/pur dans les charbons lorrains.

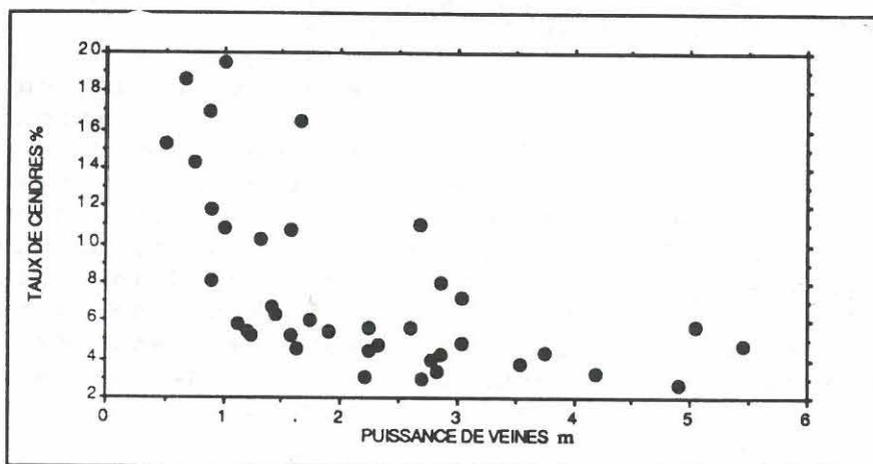


Fig.109 - Relation entre le taux de cendres et la puissance des veines d es charbons lorrains (données prises dans les sondages Ma 3, Ma 8 et SC 7)

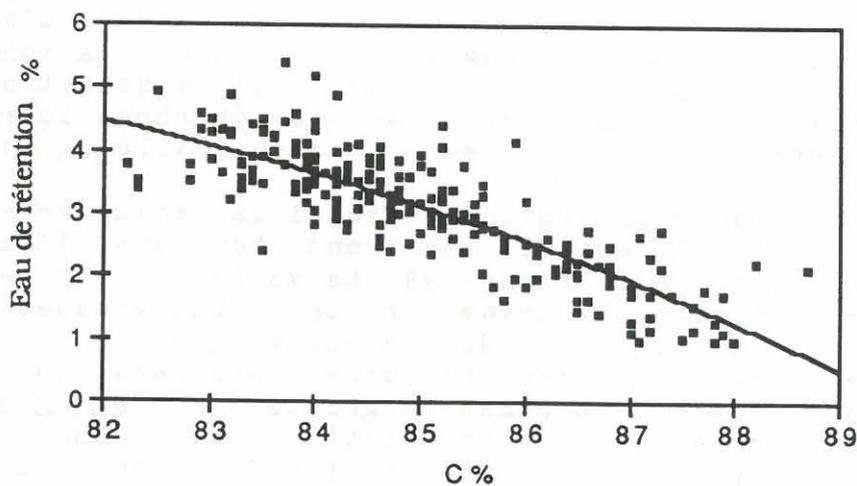


Fig. 110 - Diminution de l'eau de rétention avec l'augmentation de la teneur en carbone dans les charbons lorrains.

3 - LES PARAMETRES DES PROPRIETES COKEFIANTES

3.1 - Généralités

Les propriétés cokéfiantes ont une grande importance dans la qualité des charbons à coke du fait de leur valeur marchande et industrielle. Un charbon cokéfiable est caractérisé par le fait qu'il est capable, au cours de son chauffage à l'abri de l'air, de fondre dans une zone de température dite <<zone plastique>>, puis de se resolidifier en un système vacillaire, le semi-coke, qui, chauffé audessus de 1000°C, donnera finalement le coke industriel. La zone plastique se situe en général entre 360 et 410°C. Le produit est alors visqueux et les matières volatiles ont tendance à s'échapper. La poussée des gaz inclus dans la masse fondue aboutit au phénomène du gonflement. Ce gonflement est le plus intense pour les charbons Gras à coke, qui ont un indice de matières volatiles d'environ 20 à 25%. De part et d'autre de ce maximum, le gonflement diminue :

---- les charbons de rang faible sont trop riches en oxygène, et en particulier en groupes hydroxyles OH. L'hydrogène libéré pendant la pyrolyse se lie plus facilement avec l'oxygène pour une formation d'eau, qu'avec le carbone. Par ailleurs, les petites molécules à noyaux cycliques craquées au cours de la pyrolyse se condensent par formation de nouvelles liaisons carbone-carbone, en raison du manque d'hydrogène disponible. Cette condensation favorise la solidification des semi-cokes et diminue le rendement du gaz produit; le gonflement du charbon est donc faible.

----les charbons de rang élevé (maigres et anthracites) sont trop pauvres en matières volatiles et la pousse de gaz dans la masse fondue est aussi faible.

Il existe plusieurs paramètres pour exprimer les propriétés cokéfiantes d'un charbon. En France, on adopte généralement l'indice de gonflement, l'indice Arnu et l'indice Roga. L'essai de Gray King est parfois aussi effectués à la Station Expérimentale de Marienau.

3.2 - Les paramètres des propriétés cokéfiantes dans les charbons lorrains

3.2.1 - Indice de gonflement

Les charbons lorrains ont des rangs des Flambants secs aux Gras A; leurs indices de gonflement augmentent assez rapidement avec la progression du rang exprimé par le PRVm (fig.113). On constate que dans les charbons de faible rang (PRVm < 0,90%), dans les Flambants secs, les Flambants gras B et les Flambants gras A, les indices de gonflement augmentent rapidement avec la progression du rang des charbons. Par ailleurs, ces indices présentent une forte dispersion à rang égal dans ces charbons moins houillifiés.

Dans cette figure, on remarque aussi que dans les charbons plus houillifiés (PRVm entre 0,90 et 1,20%), les indices de gonflement sont assez élevés (8 environ) et stables en fonction de la progression du rang. Ceci est dû à une insensibilité des indices de gonflement avec le rang des charbons et à une augmentation sensible du PRVm dans cette gamme de rang.

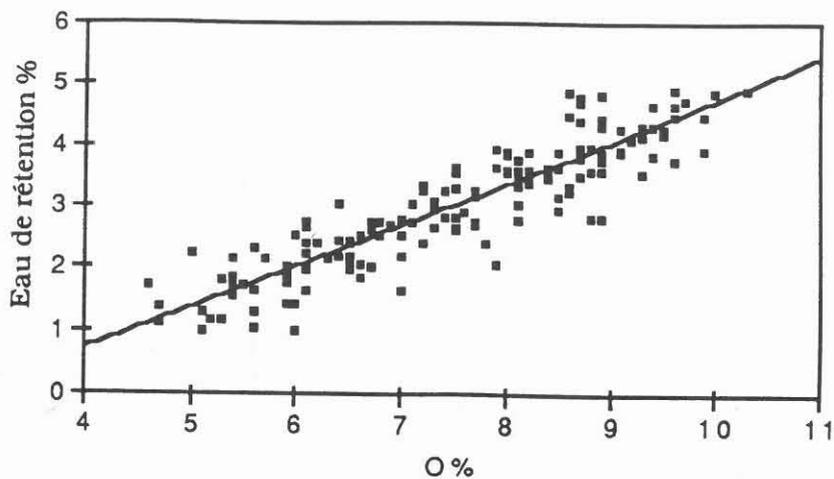


Fig. 111 - Relation entre la teneur en eau de rétention et la teneur en oxygène dans les charbons lorrains

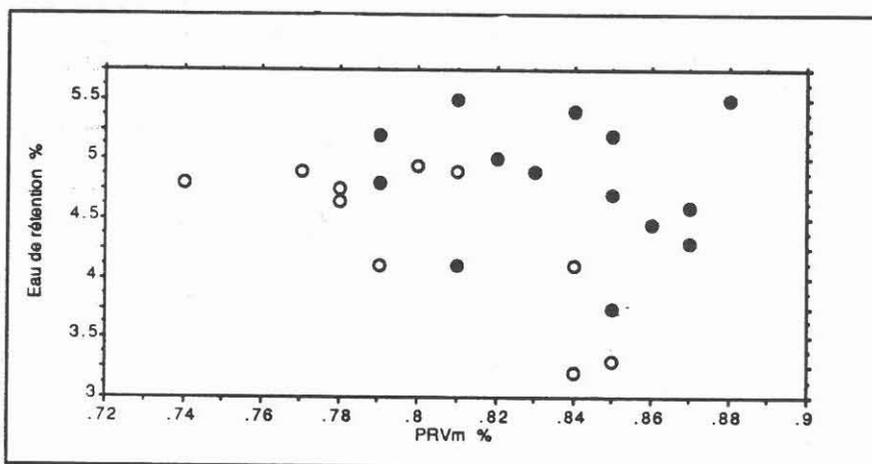


Fig.112 - variation des teneurs en eau de rétention en fonction du PRVm des charbons à composition macérale différente. o groupe 1 ● groupe 2

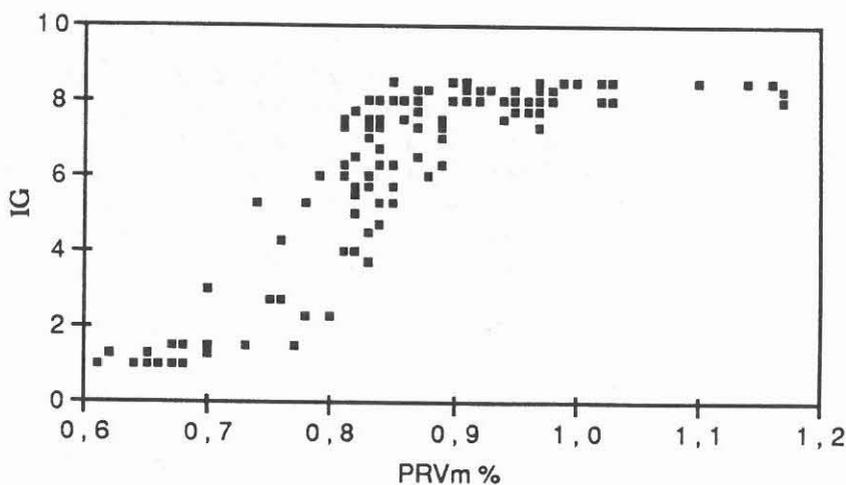


Fig. 113 - Relation entre les indices de gonflement le PRVm des charbons lorrains.

La variation sensible des indices de gonflement dans les charbons moins houillifiés fait de ce paramètre un bon critère des propriétés cokéfiantes des charbons. Par contre, dans les charbons Gras, les indices de gonflement sont très peu variables et ils renseignent alors mal sur le rang des charbons. Cependant, les indices élevés de gonflement dans ces charbons de Gras indiquent une bonne propriété cokéfiante.

3.2.2 - Indice Arnu

Dans les charbons lorrains, les Flambants secs et la plupart des Flambants gras B ne se ramolissent pas au test d'Arnu, ce qui s'exprime par des indices Arnu nuls. A partir des Flambants gras A (y compris quelques charbons de Flambants gras B), les charbons commencent à se contracter (indice Arnu négatif) et passent à des dilatations de plus en plus importantes (indice Arnu positif) suivant la progression du rang (fig.114). On constate que dans les charbons à teneur en carbone inférieure à 84,5%, les indices Arnu sont généralement négatifs ou très faiblement positifs. Ils augmentent très faiblement avec la teneur en carbone dans ces charbons moins houillifiés. Par contre, dans les charbons à teneur en carbone supérieure à 84,5% (Flambants gras A et Gras), les indices Arnu sont positifs et ils augmentent sensiblement avec la progression de la houillification. La dispersion des indices dans ces charbons plus houillifiés est cependant importante.

La variation sensible des indices Arnu avec le rang dans les charbons plus houillifiés rend ce paramètre un bon indicateur des propriétés cokéfiantes. Ce-ci est le contraire de ce qui a été décrit dans le cas du paramètre de l'indice de gonflement qui est plus efficace dans les charbons moins houillifiés.

3.2.3 - Indice Roga

Dans les charbons lorrains, les indices Roga sont assez dispersés en fonction de la teneur en carbone (fig.115), avec une relation semblable à celle de l'indice de gonflement. Dans les charbons moins houillifiés ($C < 85\%$), ces indices augmentent assez rapidement en fonction de la teneur en carbone, mais avec une dispersion des valeurs aussi importante (de 30 à 80 pour une même teneur en carbone de 84%).

Dans les charbons plus houillifiés ($C > 85\%$), les indices Roga sont plus constants et peu sensibles à la progression de la teneur en carbone. Dans ce cas là, les valeurs sont élevées et proches de la valeur maximale de 90.

Afin de valoriser le paramètre de l'indice Roga, certains auteurs ont modifié la formule de calcul de ce paramètre (Hamaker 1958), mais il reste toujours des difficultés pour caractériser les propriétés cokéfiantes des charbons en utilisant ce paramètre.

3.2.4 - Relation entre les 3 paramètres des propriétés cokéfiantes

Les relations entre ces 3 paramètres ont déjà été établies par des études antérieures (fig.116). On constate qu'à indice de gonflement égal, l'indice Arnu est plus élevé dans les charbons à $MV > 28\%$ que dans les charbons à $MV < 28\%$. Ceci est aussi valable pour les indices Roga. Cette figure montre que pour définir les propriétés cokéfiantes d'un charbon, il est nécessaire de prendre 2 ou 3 paramètres.

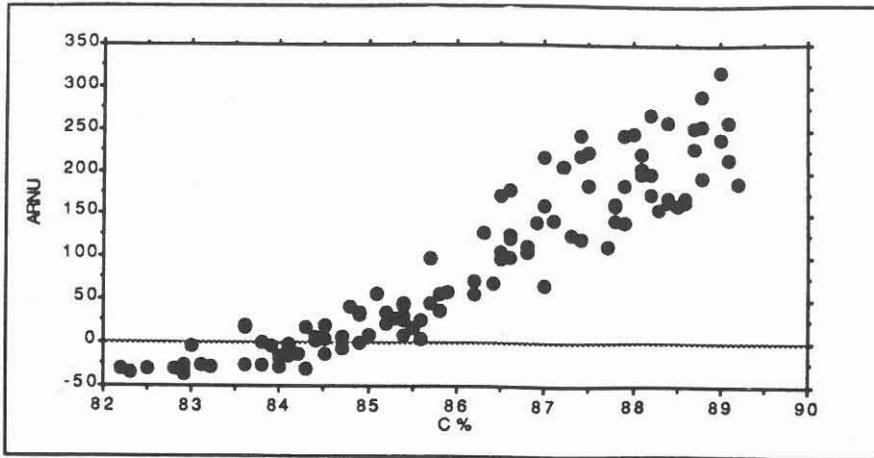


Fig. 114 - Variation des indices Arnou en fonction de la teneur en carbone des charbons lorrains

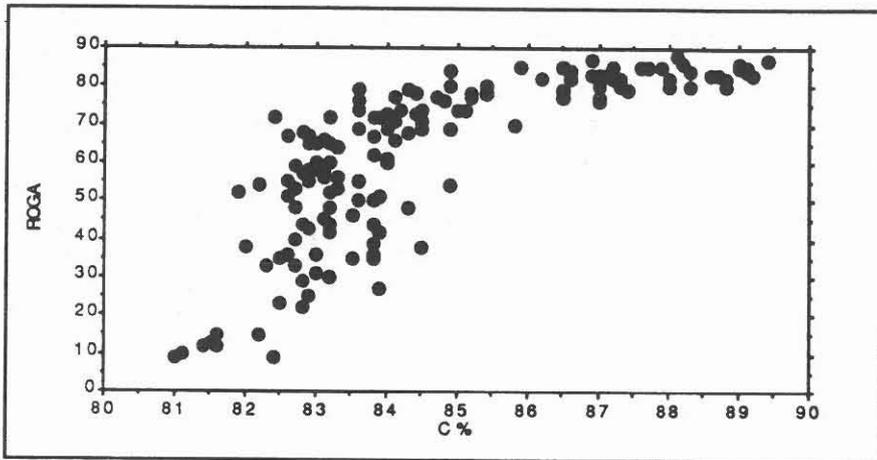


Fig. 115 - Variation des indices Rogo en fonction de la teneur en carbone dans les charbons lorrains.

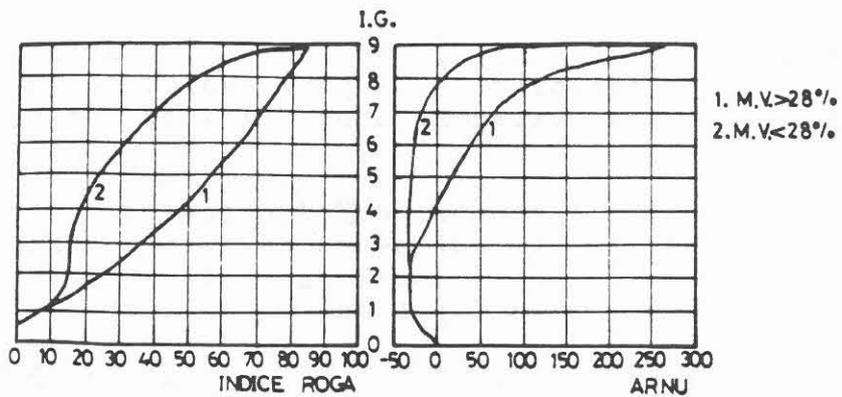


Fig. 116 - Relations entre l'indice de gonflement, l'indice Arnou et l'indice Rogo (Van Krevelen 1961)

Les charbons lorrains sont des charbons à $MV > 28\%$, qui ont des rangs relativement faibles. Les relations entre les 3 paramètres dans les charbons lorrains sont présentées dans la figure 117.

Dans la figure 117A, on constate que les indices Arnu sont plus faibles dans les charbons lorrains que dans la figure 116, à indice de gonflement égal (0 contre +40 pour un IG de 6). Dans les charbons lorrains, la relation entre les indices de gonflement et les indices Arnu est assez régulière, mais les sensibilités de variation de ces deux paramètres sont différentes dans les différentes gammes du rang. Pour les charbons moins houillifiés à indice de gonflement inférieur à 6, les indices Arnu sont généralement inférieurs à 0 et ils augmentent faiblement en fonction de la progression du rang. Par contre, dans les charbons plus houillifiés à $IG > 7$, la courbe de variation des indices Arnu en fonction des IG devient très plate. Ceci signifie que dans ces charbons les indices Arnu sont très sensibles à la progression du rang mais que les indices de gonflement varient très peu. Les charbons ayant des $IG < 2$ (y compris la plupart des charbons à IG entre 2 et 4) ne ramolissent pas au chauffage dans le test d'Arnu.

Dans la figure 117B, L'augmentation des indices Roga est très rapide dans les charbons moins houillifiés ayant des IG compris entre 1 et 4. Dans les charbons plus houillifiés à $IG > 4$, les indices Roga augmentent moins rapidement, avec des valeurs généralement supérieures à 55. La dispersion des indices Roga dans ces charbons à rang relativement élevé est assez importante.

La figure 117C est semblable à la figure 117A; la courbe est très plate quand les indices Roga sont autour de 80. Ceci correspond à une faible sensibilité des indices Roga et à une grande sensibilité des indices Arnu dans ces charbons plus houillifiés. Les charbons à indice Roga inférieur à 40 ne ramolissent pas dans le test d'Arnu.

3.2.5 - Les facteurs influençant les propriétés cokéfiantes

---- le rang

Les charbons sont classés, en fonction de la qualité du coke produit, en 3 grandes catégories qui sont:

- les charbons à coke
- les charbons cokéfiables
- les charbons non cokéfiables

Les charbons lorrains ne sont malheureusement pas des charbons à coke à cause de leurs taux de matières volatiles trop élevés (faible rang). Ils sont néanmoins cokéfiables, avec le plus souvent des indices de gonflement compris entre 5 et 8,5. Ceci indique que les charbons à indice de gonflement élevé ne sont pas forcément des bons charbons à coke, le rang des charbons est un paramètre indispensable quand à l'évaluation de leurs propriétés cokéfiantes.

---- la composition macérale

A rang égal, les différents macéraux ont des propriétés cokéfiantes très différentes. Alpern a analysé les indices Chevenard des 3 macéraux constitutifs d'un charbon lorrain du siège de Ste Fontaine (fig. 118). Les résultats ont montré que l'exinite a un paramètre au dilatomètre Chevenard beaucoup plus élevé que celui de la

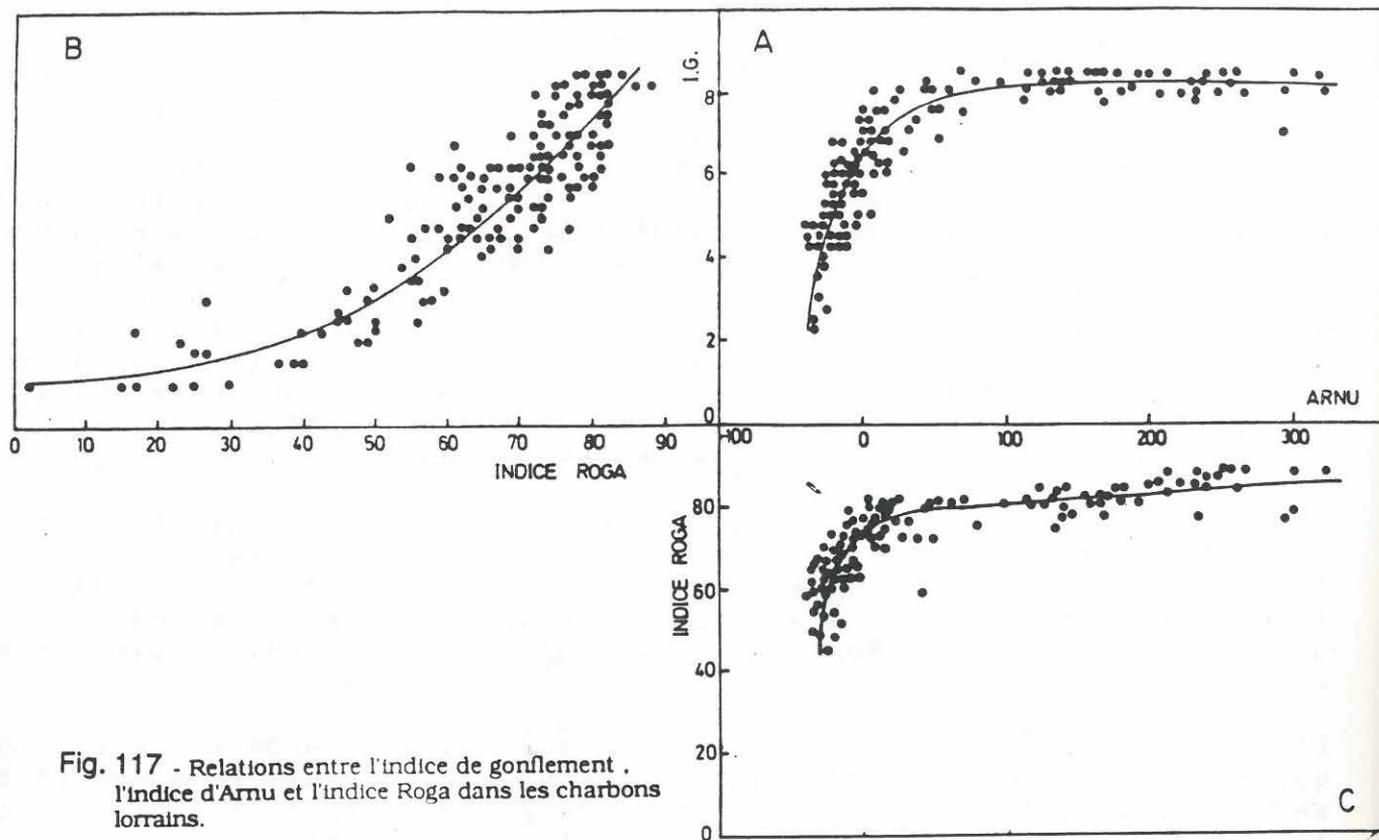


Fig. 117 - Relations entre l'indice de gonflement, l'indice d'Arnu et l'indice Roga dans les charbons lorrains.

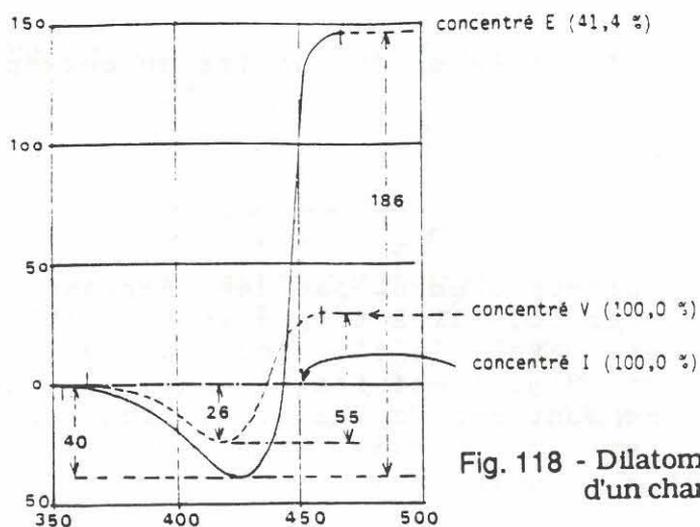


Fig. 118 - Dilatomètres Chevenard des différents macéraux d'un charbon du siège de Ste Fontaine (Alpern 1956).

vitrinite et de l'inertinite. Cette dernière ne ramolit pas au chauffage. Le caractère aliphatique de l'exinite lui confère une bonne propriété cokéfiante, ce qui est le contraire de l'inertinite. Cette influence macérale est plus importante dans les charbons de faible rang que dans les charbons de rang élevé. Dans cette étude, on prend toujours, comme exemple, les deux groupes de charbons de la figure 99. La variation des indices de gonflement en fonction du rang de ces deux groupes est présentée dans la figure 119. On constate que les charbons du groupe 2 qui sont plus riches en inertinite ont des indices de gonflement beaucoup plus faibles que ceux des charbons du groupe 1 à rang égal. L'augmentation des indices de gonflement des charbons riches en inertinite (groupe 2) en fonction du rang est aussi très faible.

---- l'oxydation des charbons

L'oxydation tardive du charbon peut aussi dégrader considérablement ses propriétés cokéfiantes. Alpern a analysé les propriétés cokéfiantes des charbons stockés au parc (fig.120). On constate que le paramètre au dilatomètre Chevenard diminue rapidement avec le temps d'exposition au parc.

---- les cendres

Enfin, les cendres, qui sont des substances amaigrissantes, influencent aussi les propriétés cokéfiantes des charbons de façon négative. Dans les charbons lorrains, les taux de cendres sont généralement faibles après lavage; l'effet des cendres sur ces propriétés est peu marqué (fig.121). On note que, à teneur en carbone égale, les indices de gonflement des charbons diminuent légèrement avec l'augmentation des taux de cendres.

4 - POUVOIR REFLECTEUR DE LA VITRINITE

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV), très apprécié et largement étudié par les chercheurs en matières organiques, est un paramètre très efficace pour définir le rang du charbon. La mesure de ce paramètre est présentée dans le chapitre II, paragraphe 2. Cependant, il sera nécessaire de bien distinguer:

---- le pouvoir réflecteur de la vitrinite moyen (PRVm), mesuré en lumière non polarisée sans rotation de l'échantillon. C'est le cas des mesures de PRV de la Station Expérimentale de Marienau, utilisées dans ce travail.

---- les pouvoirs réflecteurs de la vitrinite maximum, minimum et intermédiaire (PRVmax, PRVmin, PRVint), mesurés en lumière polarisée après recherche, par rotation de la platine, des valeurs maximum, minimum et intermédiaire de l'intensité réfléchie. C'est la valeur de PRVmax est la plus utilisée dans la recherche du charbon.

Le PRVmax, plus longue à établir, n'est intéressant que dans les domaines où une anisotropie optique existe (dans les charbons à rang élevé, notamment des anthracites), déterminée par l'existence de plans principaux dus à la stratification pendant la houillification.

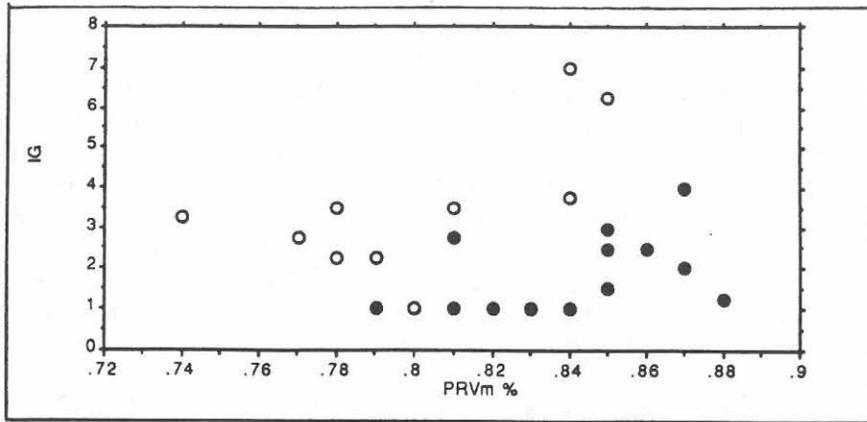


Fig. 119 - Relation entre les indices de gonflement et le PRVm dans les charbons à composition macérale différente. o groupe 1 ● groupe 2

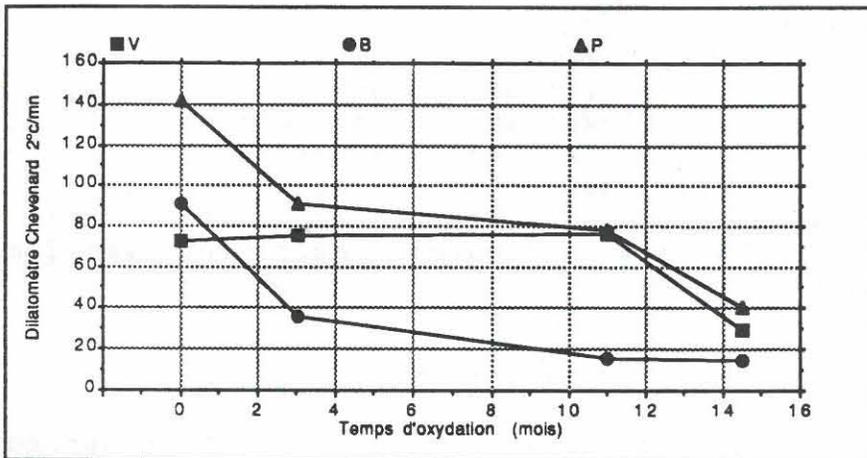


Fig. 120 - Dégradation de la propriété cokéfiante des charbons en fonction du temps d'oxydation sur parc (données d'après Alpern 1969).

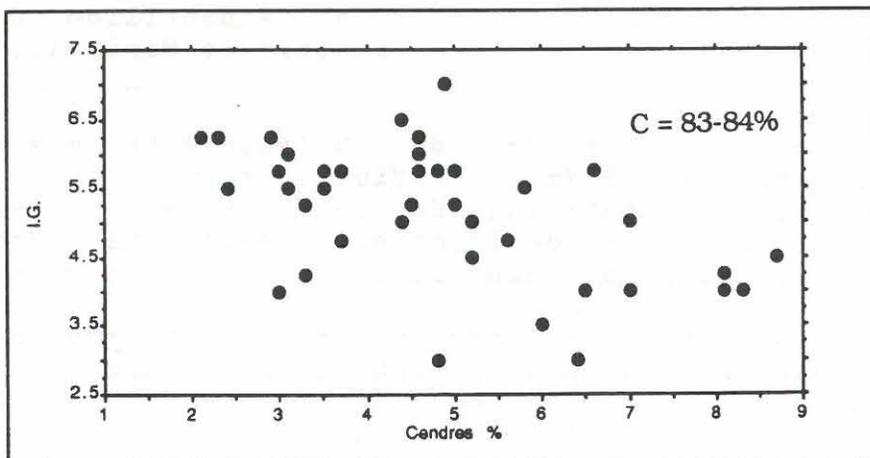


Fig. 121 - Influence des taux de cendres sur la propriété cokéfiante des charbons lorrains (données prises dans les veines Frieda).

Le PRV sert aussi à distinguer des mélanges dans les charbons. Ceci est très important, car un charbon ayant un indice de MV de 25% pourra être un mélange constitué de 40% de charbon à indice de MV de 10% et de 60% de charbon à indice de MV de 35%. Un charbon homogène à 25% de MV est un très bon charbon à coke, mais le mélange mentionné ci-dessus ne l'est pas. Le contrôle de l'homogénéité des charbons est seulement possible par le réfléctogramme des valeurs du PRV mesurées. C'est l'une des raisons pour laquelle on a introduit le paramètre des caractéristiques du réfléctogramme dans la codification internationale des charbons de 1988.

Il est largement connu dans la littérature que les pouvoirs réflecteurs sont différents dans les différents macéraux. Dans les charbons de faible rang ($PRV_{max} < 1,5\%$), l'inertinite qui est la plus aromatisée a un PR le plus fort parmi les 3 macéraux. Par contre, l'exinite qui est la plus aliphatique a un PR le plus faible. On a choisi le PR de la vitrinite qui est intermédiaire et qui varie plus régulièrement pendant la houillification des charbons pour définir le rang des charbons.

Le PRV_m des charbons lorrains est beaucoup étudié par B. Alpern quand il était en activité au Cerchar (1967, 1967, 1969). Ce même auteur a placé les charbons lorrains dans le diagramme PRV_m/MV des charbons français qui viennent des bassins houillers divers (fig.122). Dans cette figure, les charbons lorrains se trouvent le plus bas de la courbe, avec des valeurs de PRV_m les plus faibles. L'augmentation de PRV_m est très faible en fonction de la diminution des indices de MV dans ces charbons lorrains. On note que cette courbe augmente de plus en plus rapide avec la progression du rang des charbons, les PRV_m des charbons du sondage Gironville et de la Mur (Dauphiné) augmentent verticalement. Ceci est dû à la faible sensibilité des indices de MV et à la grande sensibilité des PRV_m dans ces charbons à rang très élevé. Dans ce cas là, l'auteur a utilisé la teneur en hydrogène en remplaçant l'indice de MV pour les charbons à PRV_m supérieur à 2,0%. On remarque que cette présentation est meilleure que celle de PRV_m/MV .

Pour étudier l'évolution générale des charbons lorrains en fonction de la profondeur et de la stratigraphie, Alpern a mesuré le PR portant sur l'homocollinite et l'hétérocollinite (ces deux termes ne sont pratiquement plus utilisés actuellement) dans les sondages houillers et les placés suivant la position stratigraphique, établie par la palynologie (fig.123). Le ΔPR calculé sur 100m de sédiments est donné pour chaque sondage. On constate que ce ΔPR croît sensiblement d'une zone palynologique à la suivante:

W1----0,020%/100m
W2----0,030%/100m
W3----0,048%/100m

Cette observation est en accord avec la variation du PRV qui augmente plus rapidement dans les charbons plus houillifiés que dans les charbons moins houillifiés, présentée dans la figure 122.

Dans les données de ce travail, les mesures de PRV_m sont beaucoup moins nombreuses par rapport aux autres paramètres de qualité. La répartition de ces mesures de PRV_m est rarement dans les sondages mais plutôt dans les galeries, ce qui rend plus difficile de traiter ces données dispersées. En fait, les valeurs de PRV des charbons lorrains sont relativement faibles, de 0,60 à 1,20%. La plupart des charbons exploités a des PRV_m compris entre 0,80 et 1,00%.

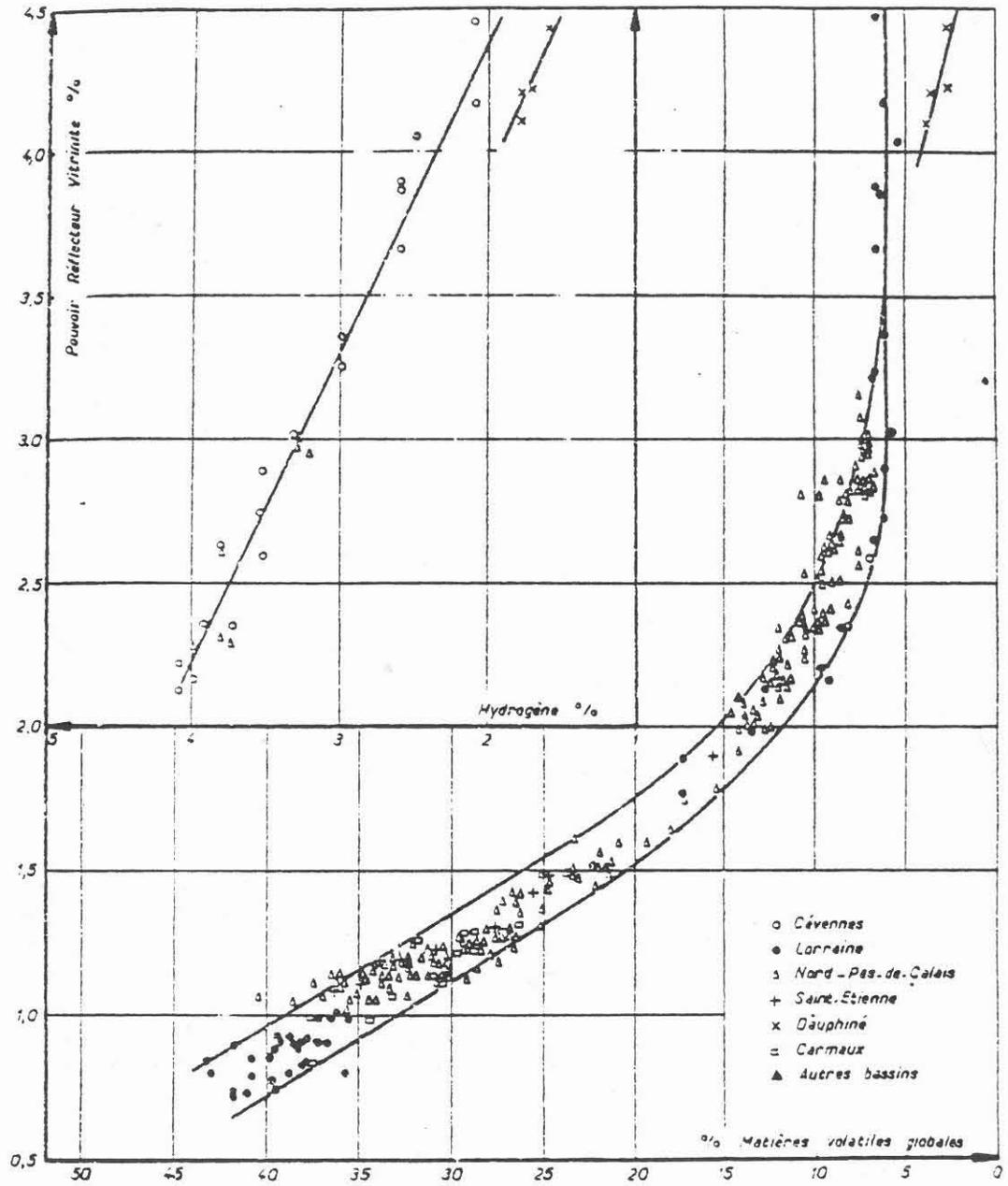


Fig.122 - PRV des charbons français (Alpern 1969)

Depuis quelques années, le PRVm est mesuré automatiquement dans la Station Expérimentale de Marienau, sans choisir les grains de vitrinite et sans contrôle de fluorescence. Les mesures sont effectuées sur toute la surface de la section plie (avec 4000 mesures!) et les données sont sélectionnées et acceptées par un calcul purement statistique.

La faible gamme de variation et la faible sensibilité du PRVm dans les charbons lorrains, avec en plus une telle méthode de mesure, rend ce paramètre des difficultés pour déterminer le rang des charbons. L'augmentation de PRVm est assez dispersée en fonction de la profondeur dans une même veine (fig.124). On constate que le PRVm varie de 0,79 à 0,84% pour une profondeur de 850m. Le PRVm n'est donc pas le seul paramètre pour définir le rang des charbons lorrains, on utilise aussi des autres paramètres de qualité comme la teneur en carbone et le PCS/pur.

Dans les charbons lorrains, la veine Louise a une composition macérale plus riche en inertinite (V:I:E = 63:28:9) que celle de la veine Jacqueline (V:I:E = 75:15:10). La veine Louise qui est plus jeune que la veine Jacqueline (100 à 200m plus haut) a normalement un rang plus faible que celui de la dernière à profondeur égale. Mais des PRVm de la veine Louise sont plus élevés que ceux de la veine Jacqueline à profondeur égale (fig.125). Ces fortes valeurs de PRVm se manifestent dans toutes les veines à qualité dégradée, encadrées ou surmontées par des niveaux gréseux ou conglomératiques, dans les charbons lorrains (fig.95 et 97, la veine Henri au Simon et les veines Alyssa et X au Reumaux). On risque de fausser la détermination du rang dans les charbons si on ne tient pas compte cette anomalie des PRVm dans certaines veines en pareils cas de la veine Louise.

Pour expliquer cette anomalie, il semble que le processus de la fusinisation dans la veine Louise affecte aussi le pouvoir réflecteur de la vitrinite par une élévation de sa valeur. Ceci est assez difficile à expliquer. Une discussion sur ce problème entre l'auteur et Alpern conduit à une réponse que dans le milieu oxydant de la fusinisation des débris végétaux, à potentiel d'oxydation-réduction élevé induit des PR dans tous les macéraux. Alpern a aussi considéré le problème de pseudo-vitrinite dans les veines riches en inertinite.

Contradictoirement, les études de Murchison et al ont montré que les veines encadrées ou surmontées par les couches argileuses ont des charbons à PRV anormalement élevé (communication orale au Congrès internationale "Coal" à Orléans 1989). Ceci est dû au gradient géothermique qui est plus élevé dans les couches argileuses que dans les couches gréseuses ou conglomératiques.

En ce qui concerne le taux d'augmentation de PRVm (Δ PR), il existe des mesures de PRVm dans le sondage Cocheren 14 (voir fig.97). Dans l'échelle stratigraphique proposée par Alpern (présentée dans la figure 123), ce sondage se place dans la zone W2. Le Δ PRVm/100m de ce sondage calculé entre la veine Georgette et la veine 4 est de 0,050%, ce qui est beaucoup plus élevé que la valeur observée par Alpern (0,030%).

L'étude de la géothermie actuelle dans le bassin houiller lorrain permet de corréliser le taux d'augmentation du PRVm (Δ PRVm/100m) avec le gradient géothermique du bassin, ce dernier est lié à la lithologie et la structure des terrains (voir chapitre VII paragraphe 2,2). Le Δ PRVm augmente de façon non linéaire avec le gradient géothermique, son augmentation est de plus en plus rapide lorsque le gradient géothermique croît.

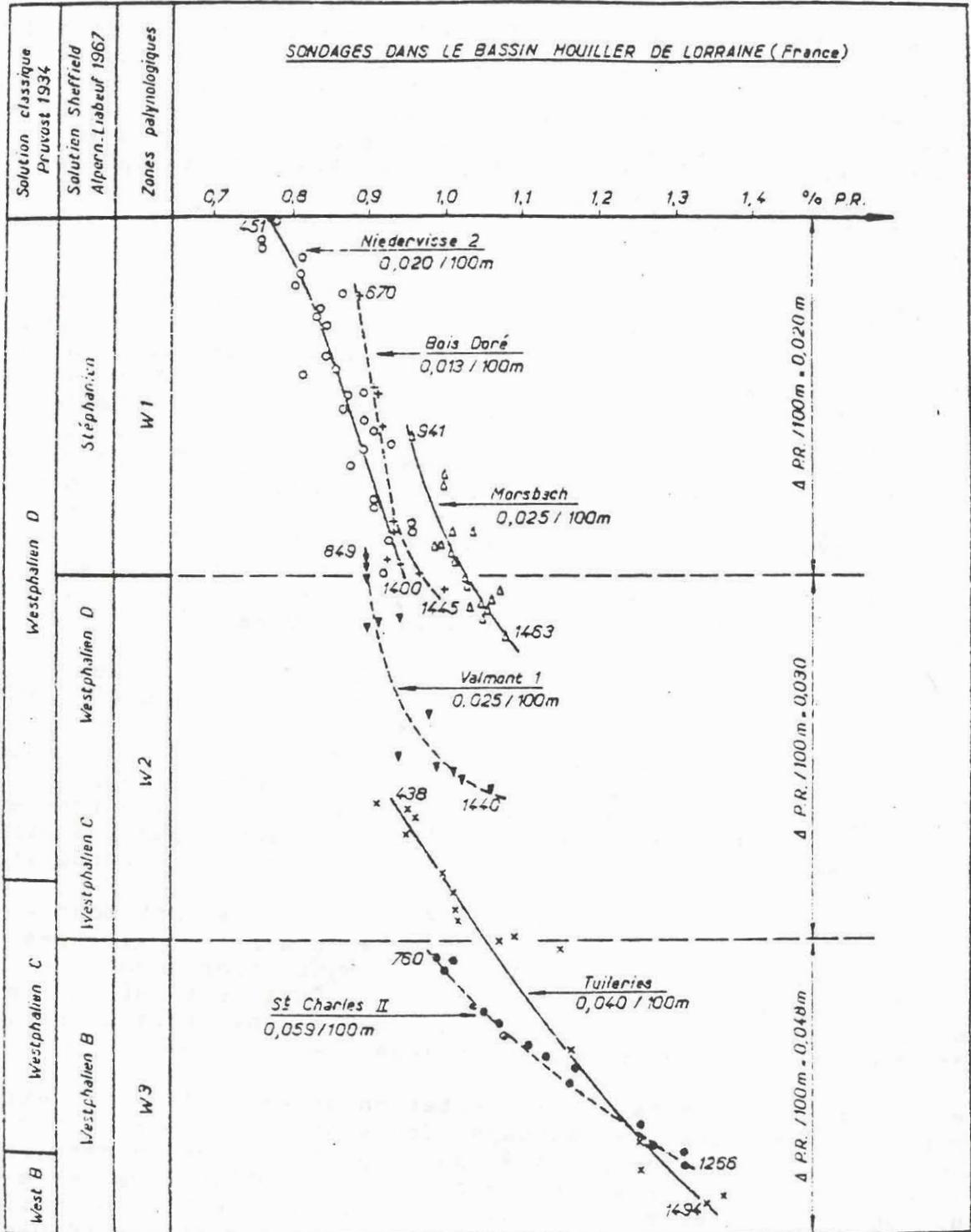


Fig. 123 - Augmentation du PRVm en fonction de la profondeur dans les différentes zones stratigraphiques des charbons lorrains (Alpern 1967).

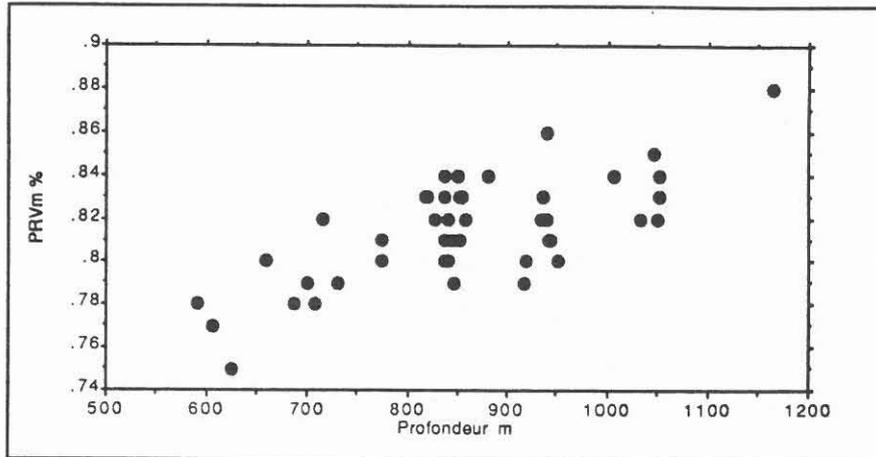


Fig.124 - Augmentation du PRVm avec la profondeur de la veine Frieda 5 au siège de Reumaux.

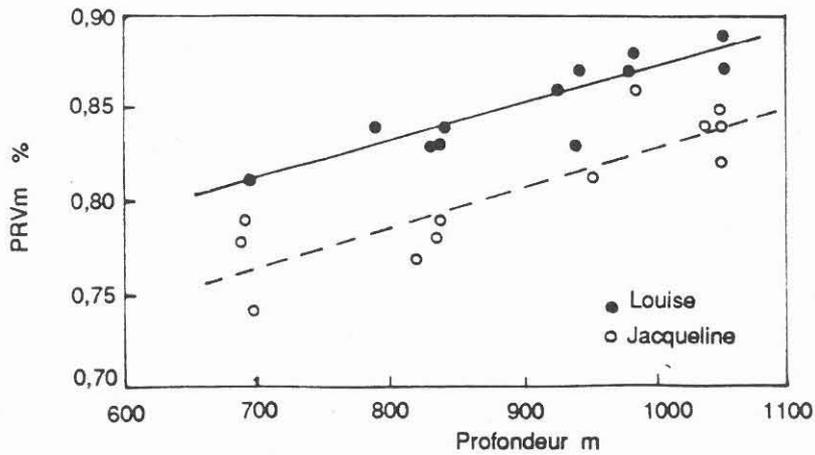


Fig. 125 - Relation entre le PRV et la profondeur des veines Louise et Jacqueline.

5 - COMPOSANTS ELEMENTAIRES

Il est classique, pour la caractérisation chimique d'un charbon, de doser les composants élémentaires, principalement le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre et le chlore.

5.1 - Le carbone

C'est la teneur en carbone qui est la plus couramment utilisée parmi les éléments constitutifs pour classer et évaluer la maturation d'un charbon. Cette teneur varie de 50 à près de 100%, de la tourbe jusqu'au graphite.

Le carbone qui constitue le squelette des grosses molécules du charbon, se trouve dans les cycles aromatiques et dans les groupements fonctionnels. Au cours de la houillification, les groupements fonctionnels se rompent et disparaissent pour agrandir les unités structurales des cycles aromatiques et pour enrichir la proportion des atomes de carbone aromatique. Il est donc intéressant d'établir un facteur f_a qui est le rapport du nombre des atomes de carbone aromatique sur le nombre total des atomes de carbone dans une unité structurale ($f_a = C_{au}/C_u$). Ce facteur f_a augmente avec le rang du charbon (tabl.12); on constate que dans les charbons moins houillifiés (C% entre 81,5 et 85,0%), l'augmentation du f_a est quasiment nulle avec la progression du rang. Ceci est dû à l'augmentation parallèle des nombres d'atomes de carbone aromatique et non aromatique. Une étude intéressante sur le nombre des atomes de carbone aromatique par unité structurale en fonction du rang a été faite par Chermin (fig.126). Les résultats ont montré que dans les charbons à teneur en carbone de 70% à 90%, le nombre d'atomes de carbone aromatique dans une unité structurale augmente très lentement. A partir de 90% de teneur en carbone, ce nombre de carbone aromatique croît très rapidement en fonction de la progression du rang.

C%	f_a	C_{au}	C_u
70,5	0,77	13	17
81,5	0,90	14	16
85,0	0,90	15	17
91,2	0,93	22	24
94,2	1,00	38	38

Tabl.12 - Variation du facteur aromatique (f_a) dans les charbons à rangs différents (d'après Chermin, in Letort 1963)

C_u : Nombre total des atomes carbone dans une unité structurale
 C_{au} : Nombre des atomes aromatiques de carbone dans une unité structurale

La valeur et la variation du facteur f_a sont différentes selon les groupes de macéraux (fig.127). On remarque qu'à rang donné, le f_a est plus faible dans l'exinite que dans l'inertinite, celui de la vitrinite est intermédiaire. Au cours de la progression du rang, l'augmentation du f_a est beaucoup plus importante dans l'exinite que dans l'inertinite qui a un f_a assez constant.

En ce qui concerne les charbons lorrains, les teneurs en carbone sont comprises entre 80% et 90%. D'après les observations mentionnées ci-dessus, l'augmentation du f_a en fonction du rang est faible dans ces

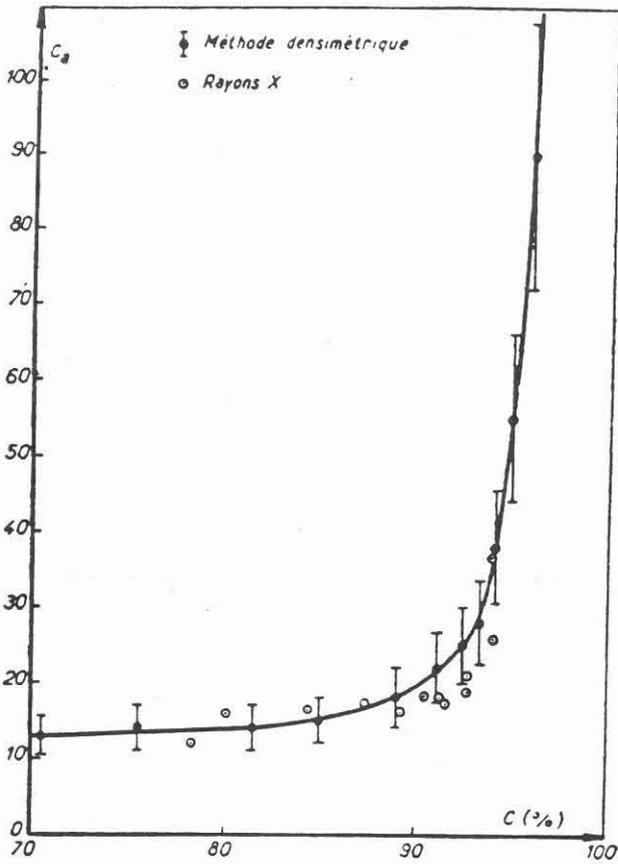


Fig. 126 - Nombre d'atome de carbone aromatique par unité structurale moyenne en fonction du rang (Chermin, in Letort 1963).

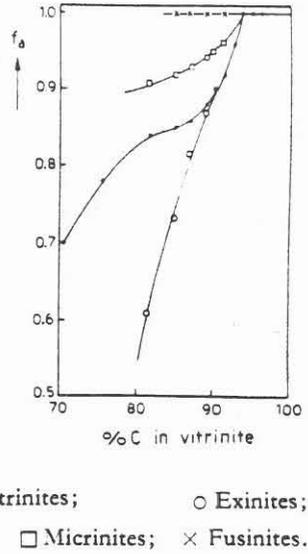


Fig. 127 - Variation du facteur f_a dans les différents macéraux en fonction du rang (Van Krevelen 1961).

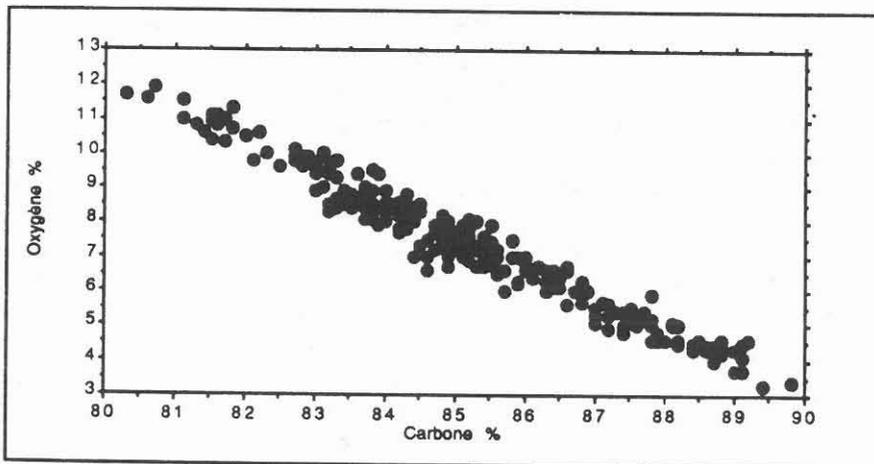


Fig. 128 - Relation entre la teneur en carbone et la teneur en oxygène dans les charbons lorrains.

charbons. En fait, l'augmentation de la teneur en carbone est liée étroitement à la diminution de la teneur en oxygène dans les charbons lorrains (fig.128). Cette relation linéaire ne signifie pas qu'il n'existe pas de perte des atomes de carbone sous forme de CO₂ au cours de la houillification, mais cette perte de carbone est compensée par la perte des autres atomes comme l'hydrogène et les hétéroatomes. C'est la raison pour laquelle on observe dans cette figure que 1% de diminution de teneur en oxygène entraîne une augmentation de 1,2% de teneur en carbone.

L'étude du facteur fa est sans doute une bonne méthode pour définir le rang d'un charbon, mais il n'est pas facile d'utiliser le facteur fa dans le domaine industriel, en raison des difficultés de sa détermination. Par contre, la teneur totale en carbone (aromatique et non aromatique) est couramment utilisée pour évaluer la maturation d'un charbon, surtout dans les charbons moins houillifiés (les charbons lorrains, par exemple).

La teneur totale en carbone des charbons augmente avec l'augmentation de profondeur qui exprime la progression du rang (fig.129). On note que les taux d'augmentation de cette teneur en carbone sont différents dans les différentes profondeurs et diminuent avec cette profondeur. On a 5%/1000m entre 0 et 1000m de profondeur et 1,5%/1000m entre 4000 et 5000m. Ceci traduit un enrichissement de carbone plus rapide dans les charbons moins houillifiés que dans les charbons de rang élevé. On peut expliquer ce phénomène par le départ de l'oxygène, qui est un élément de masse atomique plus forte que le carbone. Ce départ d'oxygène est plus important dans les charbons de faible rang que dans les charbons de rang élevé. L'augmentation corrélative de teneur en carbone est donc aussi plus importante dans les charbons à faible rang que dans les charbons à rang élevé.

Dans les charbons lorrains, l'augmentation de la teneur en carbone en fonction du rang est présentée dans la figure 130. On note que la teneur en carbone varie de 80% à 90% lorsque le PRVm augmente de 0,60 à 1,20%. La variation entre ces deux paramètres est assez dispersée, surtout dans la gamme de PRVm entre 0,80 et 1,00%, ce qui est la plupart des charbons lorrains exploités actuellement. Pour les charbons à PRVm plus grand que 1,00%, l'augmentation de la teneur en carbone est quasi nulle avec le rang des charbons.

La différence des teneurs en carbone dans les différents macéraux a une influence notable sur la teneur totale en carbone du charbon. A rang donné, l'inertinite contient une teneur en carbone plus importante que celle de la vitrinite et de l'exinite. La teneur en carbone d'un charbon serait trop élevée pour son rang lorsqu'il contient une teneur en inertinite importante et devrait fausser l'évaluation du rang de ce charbon. Dans les charbons lorrains, on remarque souvent les veines à qualité des charbons dégradée (veines riches en inertinite) ont des teneurs en carbone plus élevées que celles des veines voisines à profondeur égale. Cependant, dans les charbons à très faible rang (la veine Louise par exemple), cette différence de teneur en carbone est moins marquée dans les charbons à composition macérale différente. On prend toujours les deux groupes de charbons de la figure 99, l'augmentation de la teneur en carbone en fonction du PRVm dans ces deux groupes de charbons est présentée dans la figure 131. On note que les teneurs en carbone sont identiques dans ces deux groupes de charbons à rang égal. Les charbons du groupe 2 qui sont riches en inertinite n'a pas des teneurs en carbone élevées, car ils sont pauvres en hydrogène mais riche en oxygène.

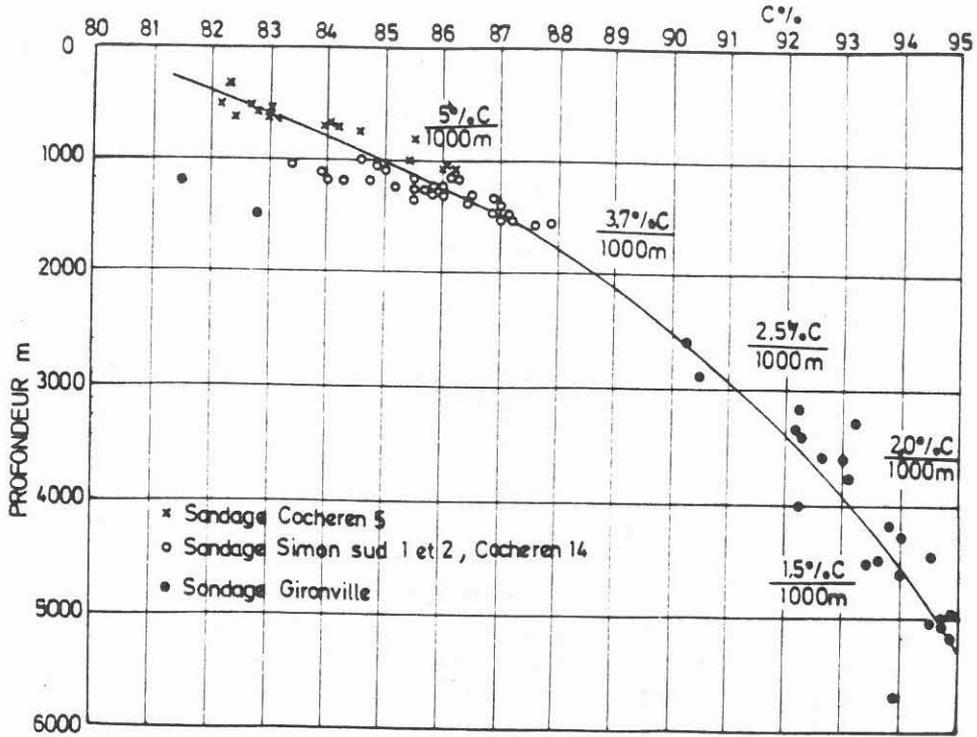


Fig. 129- Augmentation de la teneur en carbone avec la profondeur dans les charbons lorrains.

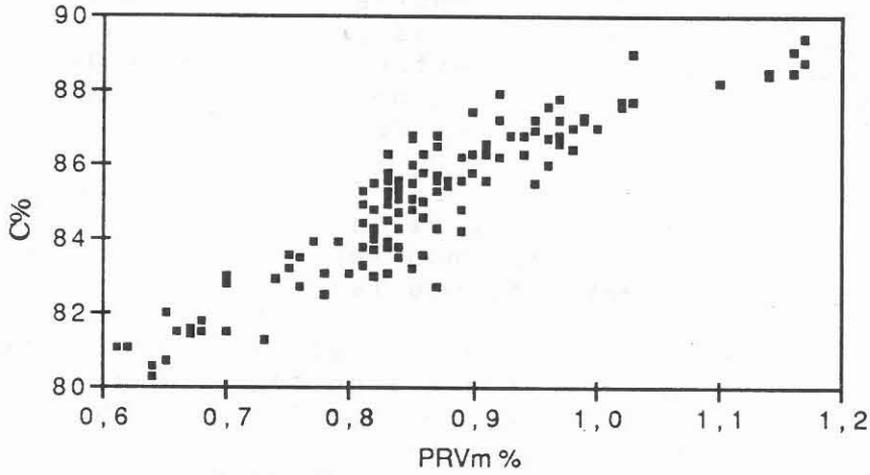


Fig. 130 - Variation des teneurs en carbone en fonction du PRVm dans les charbons lorrains.

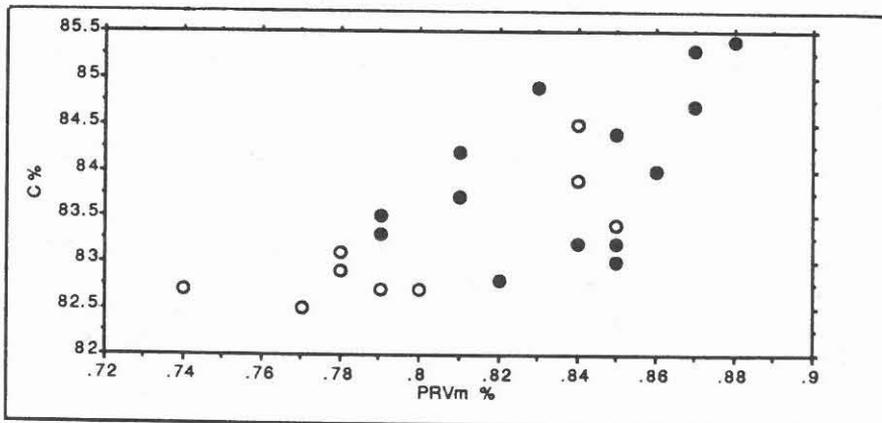


Fig.131 - Augmentation de la teneur en carbone en fonction du PRVm des charbons à composition macérale différente.
o groupe 1 ● groupe 2

5.2 - L'oxygène

A côté du carbone, qui confère au charbon sa nature de roche combustible, l'oxygène détermine certaines propriétés du charbon, non pas tant par la nature des groupements fonctionnels que par sa teneur globale dans la matière organique. C'est pour une large part en fonction de l'épuisement progressif de l'oxygène que les propriétés du charbon évoluent et que la teneur en carbone augmente avec le rang. Cependant, en raison des difficultés expérimentales, la teneur en oxygène est déterminée par différence dans le passé.

La teneur en oxygène varie, assez régulièrement, d'environ 30-40% dans la tourbe, 20% au stade de lignite tendre, à moins de 2,5% au stade anthracite.

Dans la structure chimique du charbon, de nombreux types de groupements oxygénés peuvent être envisagés à priori, mais l'oxygène se rencontre essentiellement sous forme de groupes hydroxyles phénoliques OH, à raison de 50% environ de l'oxygène total (Van Krevelen 1961). Les groupes carbonyles CO (cétones et quinones) et éthers -O-, soit dans des ponts reliant des systèmes polycycliques, soit dans les cycles penta-ou hexagonaux (Prudhon 1981). Parmi les groupements phénoliques qui relient entre eux les noyaux aromatiques, les plus abondants seraient les groupements hydroxyles OH. Par contre, ces groupements hydroxyles seraient relativement moins abondants sur les chaînes aliphatiques latérales et sur les matériaux organiques exinitiques et sapropéliques (Prudhon 1981). L'épuisement de l'oxygène avec le rang du charbon se réalise surtout dans les groupements hydroxyles et dans les groupements carbonyles. Par contre, les groupements éthers (-O-) engagés dans les cycles penta-ou hexagonaux (oxygène hétérocyclique) sont particulièrement stables (Van Krevelen 1961).

Dans tous les cas, le caractère fortement polaire des groupements oxygénés favorise les pontages qui contribuent à rigidifier la structure moléculaire du charbon et à attirer la 2ème fraction d'humidité (humidité constitutionnelle).

Au cours de la houillification, l'oxygène s'élimine sous forme de CO₂ et H₂O. Le départ de l'oxygène s'accompagne cependant seulement d'une faible progression de l'aromatisation. Au fur et à mesure du départ de l'oxygène, le carbone et l'hydrogène, se regroupent pour former des groupements alkyles et des cycles aromatiques.

Dans les charbons lorrains, la teneur en oxygène varie de 12% à 3% suivant le rang des charbons. La diminution de la teneur en oxygène provoque une augmentation de teneur en carbone. La relation entre ces deux teneurs est assez régulière et linéaire (fig.128).

Comme dans le cas du carbone, les taux de diminution de la teneur en oxygène en fonction du rang sont différents selon les stades de houillification (fig.132). On constate que l'oxygène diminue plus rapidement à faible profondeur dans les charbons de faible rang qu'à grande profondeur dans les charbons de rang élevé. Dans les maigres et les anthracites, la teneur en oxygène reste assez constante avec la progression du rang. Ceci confirme les différences de résistance à la houillification selon les types d'oxygène.

En ce qui concerne l'oxygène contenu dans les différents macéraux,

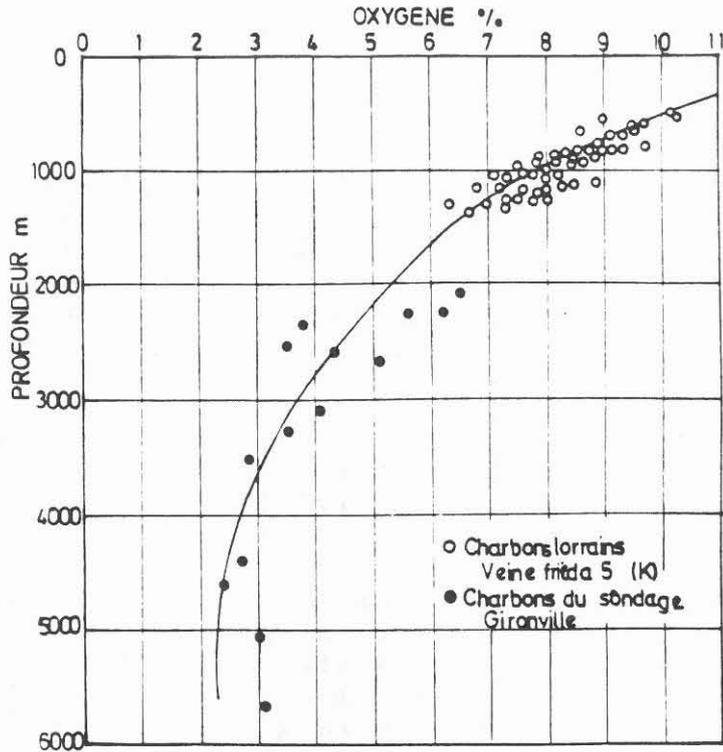


Fig. 132 - Diminution de la teneur en oxygène en fonction de la profondeur dans les charbons lorrains

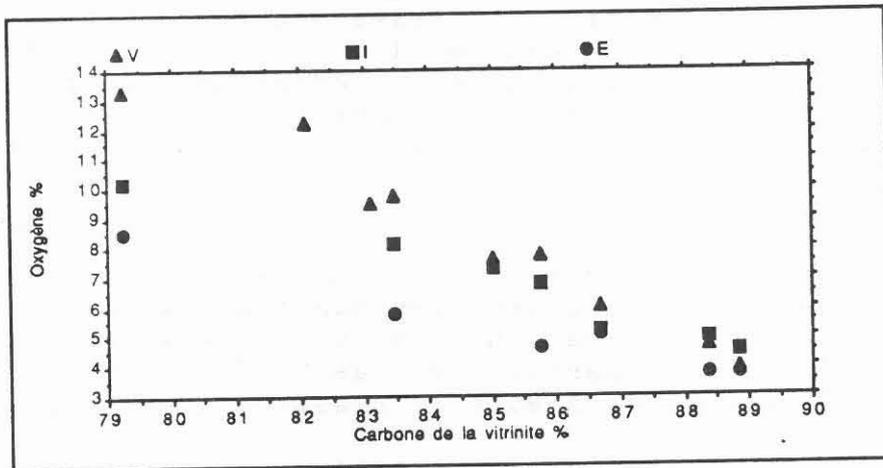


Fig. 133 - Teneurs en oxygène dans les différents macéraux des charbons à rang variable (données d'après Alpern 1956 et Othmer 1978 in Prudhon 1981)

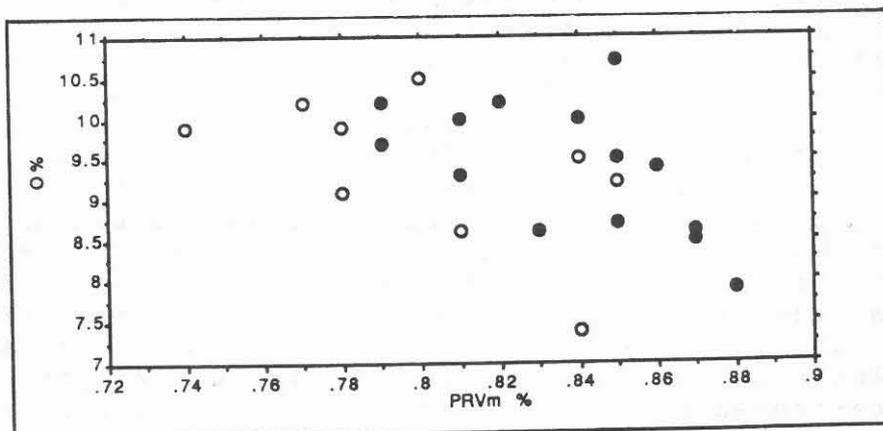


Fig.134 - Diminution de la teneur en oxygène en fonction du PRVm des charbons à composition macérale différente.
○ groupe 1 ● groupe 2

certains auteurs ont montré que la vitrinite est la plus riche en oxygène parmi ces 3 macéraux (Alpern 1956, Yiang Qi 1979, Teichmüller 1989). D'autres ont montré que l'inertinite (la micrinite) est plus riche et que l'exinite est moins riche en oxygène que la vitrinite pour un même rang (Van Krevelen 1961). Les teneurs en oxygène dans les macéraux des charbons lorrains et des charbons de la Ruhr (R, Z, A, W) sont présentés dans la figure 133. Dans cette figure, on constate que pour une même veine (à rang égal), la vitrinite contient une teneur en oxygène plus élevée que celle de l'inertinite, et celle-ci est plus riche en oxygène que l'exinite, ceci est vrai dans les charbons à teneur en carbone de la vitrinite inférieure à 88%. Entre 88% et 89% de carbone, l'inertinite est légèrement plus riche en oxygène que la vitrinite et celle-ci est aussi légèrement plus riche que l'exinite. On note que la différence de teneur en oxygène dans les différents macéraux diminue avec la progression du rang des charbons. Dans les charbons à teneur en carbone (vitrinite) supérieure à 86%, cette différence est très faible.

Dans les charbons lorrains, on observe que les veines riches en inertinite ont des teneurs en oxygène plus élevées que celles des veines riches en vitrinite aux stades de faible rang (des Flambants secs aux Flambants gras B). La diminution de cette teneur en oxygène en fonction de la progression du rang est plus rapide dans les charbons riches en inertinite que dans les charbons riches en vitrinite (fig. 16 et 21). Un rapprochement des teneurs en oxygène dans tous les types de veines apparaît au stade de Flambants gras A environ. Au delà, les teneurs en oxygène sont semblables dans les charbons de composition macérale différente, à rang égal. Aux stades de faibles rangs, les fortes teneurs en oxygène dans les charbons riches en inertinite sont confirmées par la comparaison des deux groupes de charbons de la figure 99 (fig. 134).

5.3 - L'hydrogène

L'hydrogène prend la 3ème place en masse dans la constitution du charbon; sa teneur reste à peu près constante (5-6%) pendant une grande partie de la houillification (des tourbes aux Gras à coke B). Elle ne commence à baisser qu'à partir des Gras à coke A et elle devient alors à ce stade un excellent paramètre de classement des charbons (fig. 135).

Dans la structure chimique du charbon, la distribution de l'hydrogène découle directement de celle du carbone. La grande majorité est liée soit aux atomes de carbone cyclique, soit à ceux des groupes CH₃ ou CH₂, rattachés aux carbones cycliques. La fraction aromatique des atomes d'hydrogène croît avec le rang des charbons. Il y a aussi une partie des atomes d'hydrogène qui se trouvent liés à d'autres atomes que le carbone: oxygène, soufre et azote. L'oxygène disparaît en partie avec la progression de la houillification sous forme de H₂O; il y a donc, depuis le début de houillification, une perte des atomes d'hydrogène accompagnant le départ de l'oxygène. Compte-tenu de sa faible masse atomique, la disparition des atomes d'hydrogène ne se manifeste pas de façon très sensible par sa teneur relative dans le charbon, d'autant plus qu'elle est compensée par une perte importante en oxygène. A partir des Gras à coke A, le départ de l'hydrogène en même temps que le carbone sous forme de CH₄ est de plus en plus important, ce qui entraîne une diminution rapide de la teneur relative en hydrogène et une aromatisation importante par la formation de liaisons carbone-carbone.

La teneur en hydrogène varie selon les différents macéraux; l'inertinite est la plus pauvre en hydrogène et l'exinite est la plus riche.

Dans les charbons lorrains, des Flambants secs aux Gras A, les teneurs en hydrogène sont comprises entre 4,60 et 5,60%. Dans une même veine, la teneur en hydrogène ne diminue pas avec la profondeur. Par contre, les veines riches en inertinite ont des teneurs en hydrogène plus faibles que la normale (les veines K et Henri au siège de Simon, H2 et Robert au siège de Marienau, Louise aux sièges de Reumaux).

5.4 - Le soufre et le chlore

Le soufre et le chlore sont des éléments mineurs dans les charbons, ils sont considérés comme des éléments préjudiciables dans l'utilisation du charbon. On tend à les éliminer le plus complètement possible avant d'utiliser le charbon.

Le soufre se trouve dans les charbons sous forme organique et minérale. Casagrande a beaucoup étudié en détail la distribution et la genèse du soufre dans les charbons américains (1987). Il a montré que les schistes de l'eau douce sont toujours associées avec des charbons à faible teneur en soufre (<3%). Les schistes noires de l'origine marine sont associées avec des charbons à forte teneur en soufre (>3%). Les charbons à faible teneur en soufre contiennent en général plus de soufre organique que pyritique. Par contre, les charbons à teneur en soufre élevée comprennent des proportions similaires de soufre organique et de soufre pyritique. Dans une même veine, les plus fortes teneurs en soufre se trouvent souvent en haut et en bas de la veine.

Le soufre minéral, souvent sous forme de pyrite, dépend en général des conditions de sédimentation et de diagenèse des charbons. Les études antérieures ont distingué le soufre syngénétique et le soufre épigénétique (Casagrande 1987). Le pyrite se trouve dans les charbons souvent sous forme de petite veine, de lentille et de nodulle. Cette présence de pyrite indique en général un milieu de sédimentation ou de diagenèse plus réducteur.

Le soufre organique est engagé: soit dans des hétérocycles, ou thiophènes, soit dans les chaînes latérales, dans les groupements thiols ou thioethers où ils remplacent l'oxygène. En général, le soufre organique s'élimine au cours de la carbonisation sous forme de H₂S, mais le soufre à l'état d'hétéroatome cyclique résiste mieux à la houillification (Prudhon 1981). D'après Casagrande (1987) la distribution de soufre organique dans les différents macéraux est: Sporinite > Vitrinite > Résinite > Fusinite.

Dans les charbons lorrains, la teneur en soufre est généralement faible (0,30 à 2,00% et souvent inférieure à 1,00%). Leyendecker (1981) a montré que 60% de soufre est sous forme organique dans les charbons lorrains. Dans une même veine, la teneur en soufre ne diminue pas avec l'augmentation de la profondeur. Cette teneur est plus riche à certains endroits du bassin qu'à d'autres dans une même veine, et plus riche dans certaines veines que dans les autres. Elle est plus riche dans les veines récentes (les Flambants Supérieurs) que dans les veines anciennes (les Gras).

Les essais de chauffage que j'ai réalisés sur les charbons lorrains ont montré que la teneur en soufre ne varie pratiquement pas à des températures inférieures à 220°C (voir chapitre VI).

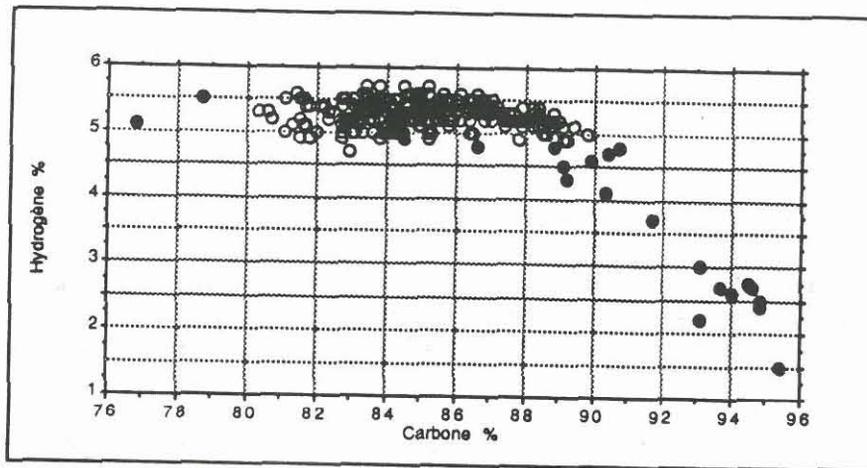


Fig. 135 - Variation des teneurs en hydrogène en fonction des teneurs en carbone dans les charbons lorrains.

o charbons lorrains ● charbons du sondage Gironville

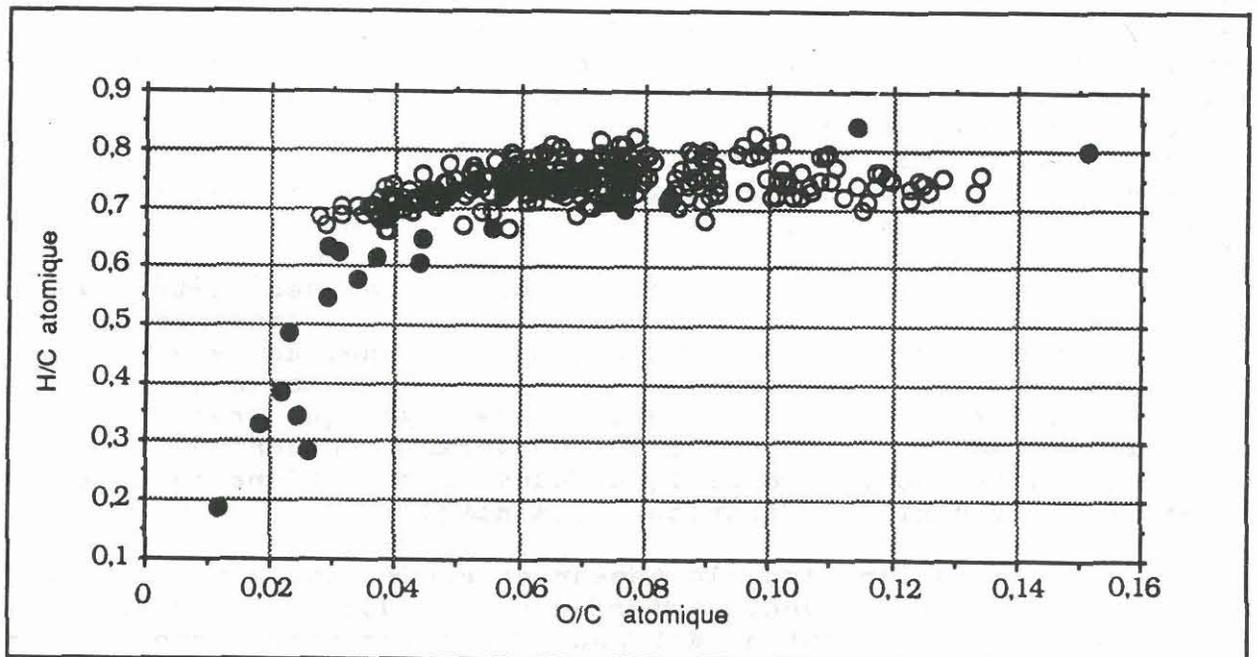


Fig. 136 - Présentation des charbons lorrains dans le diagramme de Van Krevelen.

o charbons lorrains ● charbons du sondage Gironville

La teneur en chlore dans la houille est généralement faible; elle ne dépasse généralement pas 1% (plus souvent inférieure à 0,30%). Cet élément est très gênant en ce qui concerne l'utilisation du charbon; les matériaux métalliques peuvent être corrodés pendant la combustion lorsque le charbon contient une teneur en chlore supérieure à 0,30%. L'évacuation du chlore pendant la combustion du charbon sous forme de HCl provoque une pollution dans l'atmosphère. Dans les charbons lorrains, la teneur moyenne en chlore est légèrement plus élevée que 0,30%; les problèmes de corrosion dans les chaudières et de pollution dans l'atmosphère sont sérieusement posés depuis ces dernières années. En raison de la grande importance de cet élément, le chlore dans les charbons lorrains est traité plus en détail dans le chapitre VI.

5.5 - L'azote

L'essentiel de l'azote qui se présente dans le charbon provient des protéines des végétaux, mais il en existe probablement aussi une part issue des réactions bactériennes. Cet élément est plus riche dans la vitrinite et dans l'exinite que dans l'inertinite. Dans les charbons lorrains, la teneur en azote est voisine de 1% avec une grande constance, des Flambants secs aux Gras A. L'azote est engagé essentiellement dans des liaisons stables comme hétéroatome dans des cycles à cinq pôles ou à six pôles. L'élimination de cet élément au cours de la houillification est très faible.

6 - PRESENTATION DES CHARBONS LORRAINS DANS LE DIAGRAMME DE VAN KREVELEN

Les travaux de Van Krevelen ont largement fait progresser les recherches sur le charbon. Son diagramme a pour axes de coordonnées les rapports atomiques hydrogène/ carbone (H/C) et oxygène/carbone (O/C) pour la matière organique pure.

Afin de compléter la présentation des charbons lorrains dans le diagramme de Van Krevelen, j'ai pris aussi des charbons du sondage Gironville 101 se situant dans la partie ouest du bassin sarro-lorrain, où se trouvent des charbons de rang élevé. Les résultats sont donnés dans la figure 136. On constate que les charbons lorrains perdent leur oxygène au cours des stades de houillification allant des Flambants secs aux Gras A, ce qui se manifeste par une diminution rapide du rapport atomique O/C. Par contre, le rapport H/C est très constant dans ces charbons malgré une augmentation des teneurs en carbone, avec des valeurs comprises entre 0,7 et 0,8. Ce phénomène est dû à ce que la transformation en rapport atomique a diminué l'effet de l'augmentation des teneurs en carbone. Il est également à rapporter à la faible variation des teneurs en hydrogène dans ces charbons. Dans les Flambants secs à teneur en oxygène élevée (O/C > 0,09), le rapport atomique H/C semble plus faible que celui des charbons plus houillifiés.

Entre 0,03 et 0,05 du rapport atomique O/C, il existe à la fois deux diminutions notables des éléments: celle de l'oxygène et celle de l'hydrogène. La diminution de l'oxygène est moins rapide à ce stade de houillification que dans les charbons moins houillifiés. La diminution de l'hydrogène entraîne une baisse du rapport atomique H/C. Dans les Anthracites (O/C atomique < 0,03), la perte de l'oxygène est très faible, mais la perte de l'hydrogène est cependant très rapide, ce qui donne une courbe à peu près verticale.

7 - CONCLUSION

Cette étude a analysé les paramètres de la qualité dans les charbons lorrains. Quelques points peuvent être retenus ici:

---- les paramètres de qualité des charbons sont toujours liés à la composition macérale à rang égal.

---- Le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRVm) est faible dans les charbons lorrains, avec des valeurs comprises entre 0,60 et 1,20%, mais plus souvent inférieures à 1,00%. La variation de PRVm dans ces charbons est assez dispersée en raison de la faible gamme de variation et de la faible sensibilité de ce paramètre dans les charbons à rang relativement faible. On constate aussi que les veines à qualité des charbons dégradée ont des PRVm relativement plus élevés que ceux des veines voisines à profondeur égale. Ceci peut être lié au milieu de dépôt et de diagenèse plus oxydé dans ces veines à qualité dégradée.

---- Les indices de MV sont généralement élevés et très dispersés avec la progression du rang dans les charbons lorrains. Les charbons à qualité dégradée (riches en inertinite) ont des indices de MV sensiblement réduits. Le pouvoir calorifique est lié essentiellement à la composition élémentaire du charbon, il est proportionnel aux teneurs en carbone et en hydrogène et inversement proportionnel à la teneur en oxygène. Le PCS/pur diminue lorsque le taux de cendres du charbon est relativement élevé.

---- Les propriétés cokéfiantes sont exprimées généralement par l'indice de gonflement, l'indice Arnu et l'indice Roga. Les variations sont différentes dans ces 3 paramètres en fonction du rang. Dans les charbons lorrains, l'indice de gonflement est plus significatif dans les charbons de faible rang (des Flambants secs aux Flambants gras A) et l'indice Arnu est plus significatif dans les charbons de rang plus élevé (les Gras). La variation de l'indice Roga avec le rang du charbon est semblable à celle de l'indice de gonflement, mais la dispersion des valeurs est plus importante dans les indices Roga.

---- La variation de composition élémentaire qui s'accompagne de modification structurale au sein des charbons témoigne dans les charbons lorrains d'un enrichissement en carbone dû à un épuisement de l'oxygène. La teneur en hydrogène est assez constante dans tous les charbons lorrains.

CHAPITRE V

LES CENDRES ET LA FUSIBILITE DES CENDRES

DES CHARBONS LORRAINS

CHAPITRE V

LES CENDRES ET LA FUSIBILITE DES CENDRES DES CHARBONS LORRAINS

Les charbons, même après une épuration, contiennent toujours une certaine quantité d'impuretés, ce sont des matières minérales qui subsistent après calcination à 815°C. Au point de vue commercial, le taux de cendres est un des plus importants paramètres pour juger de la qualité et du prix du charbon. Un taux de cendres élevé entraîne non seulement des transports inutiles, mais aussi une baisse de la valorisation du charbon.

1 - LES MATIERES MINERALES ET LES CENDRES DES CHARBONS

1.1 - Principaux minéraux dans les charbons

Tout au long de son histoire, le charbon se charge de matières minérales. On peut classer ces dernières selon leur origine:

---- matières minérales provenant directement des végétaux, qui sont des substances constitutives du charbon. Il s'agit généralement d'éléments basiques (K, Na, Ca, Mg ...); leur teneur est faible, mais leur répartition dans le charbon est homogène et ils sont difficiles à éliminer.

---- matières minérales provenant de fossiles et sédiments déposés en même temps que les débris végétaux et pendant la diagenèse du charbon. Il s'agit de minéraux qui ont des formes et des natures très variables. Ils sont en grande partie insolubles dans l'eau et leur répartition est non homogène; l'épuration est relativement facile. Ces minéraux qui sont les plus abondants dans les charbons, sont des argiles, du quartz, des sulfates, des sulfures, des carbonates, des oxydes... (tabl.13).

Du point de vue chimique, on distingue quatre groupes principaux de matières minérales:

---- les aluminosilicates, surtout sous forme d'argiles, qui représentent généralement plus de 50% du total. On les trouve le plus souvent à l'état dispersé en grains microscopiques ou submicroscopiques, en paillettes et parfois en lits lenticulaires.

---- la silice libre sous forme de quartz.

---- les carbonates, sous forme de grains, nodules ou lits de calcite, de dolomite, de sidérite.

---- les composés du soufre, sulfures (pyrite surtout) et sulfates (gypse).

1.2 - Comportement des matières minérales à la calcination

Au cours de la combustion des charbons, les matières minérales subissent une température élevée (>1000°C) dans une atmosphère oxydante ou semi-oxydante. Les minéraux sont généralement décomposés et transformés en formes plus stables à haute température. Le tableau 14 donne quelques exemples de transformation de ces minéraux pendant la calcination. Les matières minérales se transforment éventuellement en oxydes en libérant des matières volatiles.

Mineral	% in mineral matter (MM)	Density	Formula	
CLAYS				
		2.7 - 3.0		
Illite-Sericite	> 60	2.0 - 2.7	$KAl_2 (AlSi_3O_{10}) (OH)_2$ $(Al, Mg)_2 ((Al, Si)_4 O_{10}) (OH)_2$ $Al_2 (Si_2O_7) (OH)_2$ $Al_2 (Si_2O_7) (OH)_4 \cdot 2H_2O$	
Montmorillonite	5 - 10	2.6		
Kaolinite	10 - 30	—		
Halloysite	1 - 5	—		
CARBONATES				
Siderite	10 - 30	4.0	$Fe (CO_3)$ $Ca (Mg, Fe, Mn) (CO_3)_2$ $Ca (CO_3)$ $CaMg (CO_3)_2$	
Ankerite	10 - 30	—		
Calcite	10 - 30	2.7		
Dolomite	5 - 10	2.9		
OXIDES				
Hematite	1 - 5	5.3	Fe_2O_3 SiO_2 Fe_3O_4 TiO_2	
Quartz	5 - 10	2.6		
Magnetite	< 1	5.2		
Rutile	< 1	4.2		
HYDROXIDES				
'Limonite'	5 - 10	3.6 - 4.0	$FeO(OH) \cdot 4H_2O$ $FeO(OH)$ $AlO(OH)$	
Goethite	1 - 5	3.3 - 4.3		
Diaspore	1 - 5	3.4		
SULPHIDES				
Pyrite	5 - 10	5.0	FeS_2 cubic FeS_2 rhombic ZnS cubic PbS FeS_{1-x} $Fe_{10}S_{11}$ Fe_7S_8 Fe_7S_4 FeS $(Fe, Ni, Co)_9S_8$ Fe_9S_{11}	
Marcassite	1 - 5	4.7		
Sphalerite	1 - 5	3.9 - 4.1		
Galena	1 - 5	7.6		
Mackinawite	< 1	—		
Pyrrhotite (hexagonal)	< 1	4.6		
Pyrrhotite (monoclinic)	< 1	4.6		
Gregite	< 1	—		
Troilite	< 1	—		
Pentlandite	< 1	—		
Smythite	—	—		
PHOSPHATES				
Apatite	1 - 5	3.1		$Ca_3 (PO_4)_3 (F, Cl, OH)$
Phosphorite	1 - 5	—		
SULPHATES				
Baryte	1 - 5	3.0 - 3.5	$Ba(SO_4)$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	
Gypsum	1 - 5	2.3		
SILICATES				
Zircon	1 - 5	7.5	$Zr(SiO_4)$ $(K, Na) Al Si_3 O_8$ $(Mg, Fe, Al)_4 ((Al, Si)_4 O_{10}) (OH)_2$	
Sanidine	1 - 5	6.0		
Chlorite	1 - 5	2.0 - 2.5		
SALTS				
Bischofite	5 - 10	$Mg Cl_2 \cdot 6H_2O$ KCl $NaCl$ $Mg(SO_4) \cdot H_2O$ $Na_2 (SO_4) \cdot 10H_2O$ $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ $(Na, K) Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6$		
Sylvite	5 - 10			2.0
Halite	5 - 10			2.2
Kieserite	5 - 10			—
Mirabilite	1 - 5			1.5
Melanterite	1 - 5			1.9
Jarosite	—			—

Tabl. 13 - Principaux minéraux dans les charbons et leurs compositions chimiques (Alpern et al 1984)

Mineral	Mixed with	Reactions
Kaolinite $Al_1Si_4O_{10}(OH)_3$ ↓ Metakaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Gypsum → Anhydrite $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4$	Metakaolinite + Anhydrite → Gehlenite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CaSO_4 \rightarrow Ca_2Al_2SiO_7$
	Pyrite → Hematite $FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3$	Metakaolinite + Hematite → Hercynite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow FeAl_2O_4$
	Calcite → Lime $CaCO_3 \rightarrow CaO$	Metakaolinite + Lime → Gehlenite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CaO \rightarrow Ca_2Al_2SiO_7$
Quartz SiO_2	Calcite → Lime $CaCO_3 \rightarrow CaO$	Quartz + Lime → Bredigate $SiO_2 + 2CaO \rightarrow Ca_2SiO_4$
	Dolomite → $\left\{ \begin{array}{l} \text{Lime} \\ \text{Periclase} \end{array} \right.$ $CaMg(CO_3)_2 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} CaO \\ MgO \end{array} \right.$	Quartz + Lime + Periclase → Akermanite $SiO_2 + CaO + MgO \rightarrow Ca_2MgSi_2O_7$
Siderite → Hematite $FeCO_3 \rightarrow Fe_2O_3$	Kaolinite → Metakaolinite $Al_1Si_4O_{10}(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Hematite + Metakaolinite → Hercynite $Fe_2O_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow FeAl_2O_4$
	Pyrite FeS_2	Hematite + $SO_2 + H_2O \rightarrow$ Carphosiderite ⁽¹⁾ $Fe_2O_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$ Hematite + $SO_2 + H_2O \rightarrow$ Szomolnokite ⁽¹⁾ $Fe_2O_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot 1/2 H_2O$
Siderite $FeCO_3$ } Pyrite FeS_2 } → Hematite Fe_2O_3	Kaolinite → Metakaolinite $Al_1Si_4O_{10}(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Hematite + Metakaolinite → Fayalite ⁽²⁾ $Fe_2O_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4$

(1) Humide and very warm conditions.

(2) High temperature, oxidizing conditions.

Tabl. 14 - Transformations des matières minérales pendant la calcination des charbons (Alpern et al 1984).

1.2.1 - Comportement de minéraux non mélangés

Les diverses transformations des matières minérales conduisent à des néoformations de nouveaux minéraux qui sont plus stables à la température de calcination. Les analyses chimiques des cendres consistent à effectuer des dosages d'oxydes divers, malgré que les minéraux dans les charbons ne se transforment généralement pas en oxydes au cours de la calcination.

La kaolinite

La perte d'eau adsorbée de la kaolinite se situe entre 100 et 120°C et correspond à une transformation endothermique. La transformation de la kaolinite en métakaolinite par perte d'eau de constitution se trouve entre 515 et 700°C et est aussi endothermique. Dans cette transformation, la perte des ions OH⁻ entraîne un changement de position des ions O, Si, et Al dans la structure de la métakaolinite, mais la forme hexagonale des cristaux subsiste toujours. Une troisième transformation, qui est exothermique, apparaît entre 950 et 1000°C, due à la recristallisation de la phase amorphe de la métakaolinite en produisant la mullite et la cristobalite (silice à structure quadratique). Il a été démontré que la formation de la mullite est plus complète et se réalise à plus basse température dans la kaolinite à bonne cristallinité que dans celle à faible cristallinité (Ralph et al 1962).

L'illite

Lors de la décomposition au chauffage, l'illite présente 3 pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier, endothermique, apparaît entre 50 et 150°C et correspond à la perte d'eau adsorbée. Le second, aussi endothermique, se trouve entre 370 et 620°C et correspond à la transformation en phase métastable. Le troisième, endothermique toujours, se situe entre 850 et 900°C et correspond à la transformation de la phase métastable en phase spinelle. Le quatrième, exothermique, se situe entre 925 et 1050°C et marque la transformation de la phase spinelle en phase vitreuse. Les produits des résidus à 1300°C sont: silice (SiO₂), mullite (3Al₂O₃.2SiO₂), cordiérite (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), enstatite (MgSiO₃) et la phase spinelle (Martinez Ortegón 1982).

La montmorillonite

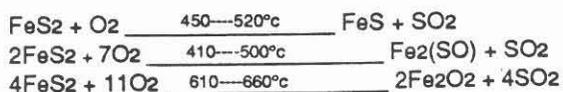
La montmorillonite présente trois pics endothermiques et un pic exothermique lorsqu'elle est chauffée. Le premier pic endothermique se terminant à 200°C traduit la perte d'eau adsorbée. Le deuxième et le troisième pics endothermiques se situant à 650°C et à 850°C environ, correspondent à la déshydratation (perte d'eau de constitution) et, à ce stade, le minéral se transforme en phase métastable en liaison avec une réorganisation de la structure interne. Enfin, le pic exothermique se manifeste à 950°C environ, correspondant à une recristallisation de la phase métastable en produisant du corindon et de la tridymite.

Le quartz

Le quartz reste pratiquement stable jusqu'à des températures très élevées (1100°C environ). L'inversion de la phase α à la phase β se situe à 573°C environ. A très haute température (1500°C), le quartz se transforme en tridymite et en cristobalite.

La pyrite

La décomposition de la pyrite au chauffage dépend de nombreux facteurs, notamment de la granulométrie et de l'atmosphère du chauffage. Dans une atmosphère oxydante, il semble que la pyrite commence à se décomposer à partir de 450°C environ; les réactions sont les suivantes (Alpern et al 1984):



Les composés FeS et Fe₂(SO₄)₃ peuvent aussi se transformer en hematite (Fe₂O₃) et SO₂ ou SO₃ à plus haute température.

Les carbonates

La calcite commence à se décomposer à partir de 600°C environ suivant la réaction ci-après:



La dolomite commence à se décomposer à 740°C en produisant CaO, MgO et CO₂.

La sidérite présente une transformation endothermique entre 500 et 585°C dans une atmosphère oxydante, elle se décompose en FeO et CO₂. Le FeO se transforme en Fe₂O₃ par une réaction exothermique avec l'oxygène à 670°C environ.

Le gypse

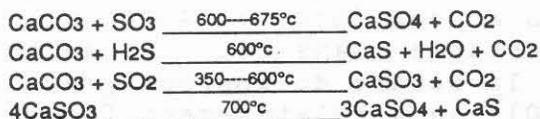
Le gypse présente deux stades de déshydratation au cours du traitement thermique:



1.2.2 - Interactions entre les minéraux associés

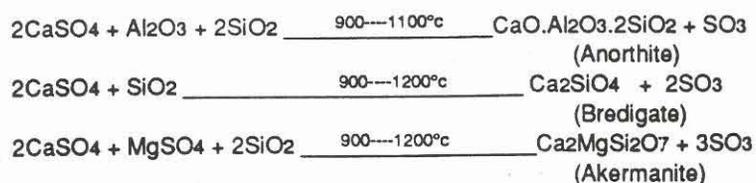
Les minéraux qui se présentent dans le charbon ne sont jamais seuls; entre les différents types de minéraux coexistants peuvent se produire des interactions complexes au cours de la combustion du charbon.

Les interactions entre la pyrite et la calcite sont classiques dans la combustion du charbon. La calcite qui se décompose à 600°C réagit facilement avec le SO₂, SO₃ ou H₂S en formant de l'anhydrite ou du sulfure de calcium (Alpern B. et al 1984):



La capacité d'adsorption par la chaux du soufre dégagé lors de la combustion (soufre organique et soufre minéral dû à la décomposition de la pyrite et du gypse) est aussi confirmée dans les charbons lorrains (fig.139A). On constate que la teneur en SO₃ augmente avec la teneur en CaO dans les cendres. Le CaSO₄ est plus stable que le CaS en atmosphère

oxydante, ce qui est le contraire en atmosphère réductrice. Dans des conditions oxydantes, il y a généralement une pression résiduelle d'oxygène et de SO₂ qui permet un équilibre entre CaO et CaSO₄. Le CaSO₄ occupe un volume d'autant plus importante que la température est élevée. En réalité, les interactions entre le CaSO₄ et les autres éléments des cendres, à plus haute température (>900°C), sont aussi possibles (Alpern B. 1984):



La carbo-sidérite et la szomolnokite apparaissent par interaction entre le soufre organique et la sidérite lors du refroidissement des cendres en présence d'air humide (Martinez Ortegón 1982).

Entre 900 et 1000°C, la wüstite et d'autres oxydes riches en fer réagissent fortement avec le quartz et avec la métakaolinite en formant un mélange de fayalite, wüstite, almanolite etc.

Il faut indiquer enfin que les interactions des minéraux associés à haute température dépendent fortement de l'atmosphère et de la proportion de ces minéraux dans la cendre. Les processus sont extrêmement complexes et certaines phases intermédiaires peuvent subsister.

1.2.3 - Composition minérale des cendres

Deux échantillons de cendres des charbons lorrains et un échantillon de cendre de charbon grec ont fait l'objet d'une étude de la composition minérale. L'étude d'un charbon grec peut paraître en dehors du sujet, mais elle présente en réalité l'intérêt de comparer les charbons lorrains, chargés de matières minérales essentiellement silico-alumineuses, à un charbon dont la gangue est carbonatée. Cette comparaison faciliterait la compréhension du comportement de mélanges de matières minérales silico-alumineuses et carbonatées. Ces cendres sont obtenues par une calcination à l'air des charbons à une température maximale de 815°C suivant la Norme M.03-003 de 1962.

A titre de référence, les compositions chimiques sous forme d'oxydes de ces trois cendres sont aussi analysées par la méthode de l'absorption atomique (analyses réalisées au laboratoire de Marienau); les résultats sont présentés dans le tableau 15a. On note que les deux cendres de charbons lorrains ont des compositions chimiques très voisines de type silicoalumineux (riche en SiO₂ et en Al₂O₃, pauvre en CaO). Au contraire, la cendre de charbon grec est beaucoup plus riche en CaO et plus pauvre en éléments acides (SiO₂ et Al₂O₃). L'oxyde de fer présente une teneur assez importante dans les cendres de charbons lorrains et une faible teneur dans la cendre du charbon grec. Les teneurs en oxydes alcalins (K₂O et Na₂O) sont relativement faibles, et le K₂O est plus abondant que le Na₂O. Enfin, les sulfates sont en plus grande quantité dans la cendre du charbon grec que dans celles des charbons lorrains, ce qui serait dû à une forte adsorption du soufre par CaO dans la première cendre.

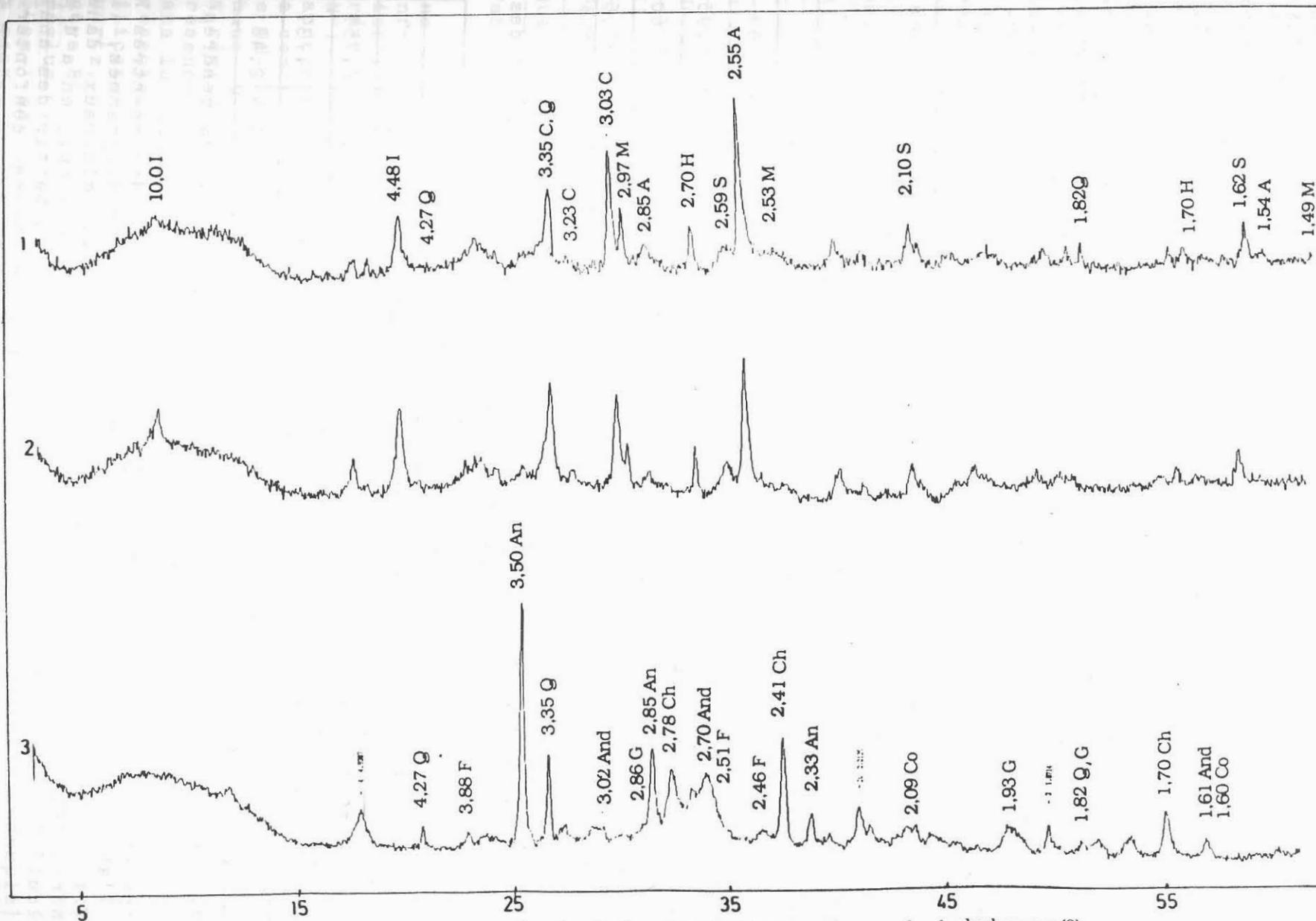


Fig. 137 - Analyse au rayons-X des cendres des charbons lorrains (1 et 2) et d'une cendre de charbon grec (3).

A - Almanolite, An - Anhydrite, And - Andradite, C - Clinoferrosite, Ch - Chaux, Co - Corindon ,
 F - Forsterite, G - Gehlenite H - Hematite, I - Illite, M - Magnetite, Q - Quartz, S - Mg₃Al₂Si₃O₁₂

En réalité, il est difficile de comparer les teneurs en oxydes obtenues par les analyses chimiques des cendres au laboratoire et la nature minéralogique des constituants initiaux des cendres. Les analyses aux Rayons-X des cendres à l'état de poudre ont confirmé l'absence d'oxyde. (fig.137). Les deux cendres lorraines qui ont des compositions chimiques voisines, présentent des spectres de RX pratiquement identiques. Par contre, la cendre grecque possède un spectre de RX très différent de ceux des deux autres. Dans ces trois spectres de RX, les pics sont nombreux et leur interprétation est difficile. Je propose une interprétation présentée dans le tableau 16. Dans les deux cendres des charbons lorrains, on note que les silicates et les oxydes de fer (hématite et magnétite) sont les plus abondants. Il existe aussi de la métakoalinite (4,52 Å) et de l'illite (10,2 Å). Dans la cendre grecque, les pics les plus forts sont l'anhydrite, la chaux et le quartz. Il semble que certains silicates (forstérite, andradite, gelhenite, wollastonite, bredigate) sont aussi présents dans cette cendre. La quantité relativement importante de l'anhydrite est caractérisée par le pic intense et étroit à 3,51 Å. Cette observation de l'anhydrite marque une réaction importante entre la chaux et le soufre (organique ou minéral) dans les charbons riches en matières minérales carbonatées. La présence de chaux dans la cendre favorise l'absorption du soufre en formant l'anhydrite qui va réagir, elle aussi, avec les autres éléments (SiO₂, Al₂O₃, ...) à plus haute température (>900°C).

Cendre	Composition chimique (% en masse)									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	S ₂ O ₃
N° 1	34,18	17,43	25,06	2,07	12,60	3,28	1,27	0,91	0,56	1,95
N° 2	32,23	16,57	25,60	1,73	13,60	3,88	1,05	0,45	0,47	4,60
N° 3	22,14	5,80	11,38	40,72	6,30	0,94	0,32			10,68

°Les sulfates sont exprimés en S₂O₃

Tabl.15a - Composition chimique des cendres (N° 1 et 2: cendres des charbons lorrains. N° 3: cendre du charbon grec)

Cendre	Nombre des atomes constitutionnelles (en mole)									
	Si	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	Ti	S	O
N° 1	0,580	0,218	0,492	0,037	0,315	0,070	0,040	0,011	0,048	2,759
N° 2	0,537	0,206	0,502	0,030	0,340	0,082	0,034	0,006	0,058	2,737
N° 3	0,369	0,072	0,222	0,727	0,158	0,020	0,010		0,134	2,481

Tabl.15b - Nombre en mole des atomes constitutionnelles des cendres

Compte-tenu de la faible signification quantitative des spectres RX et de l'absence des minéraux amorphes sur les diffractogrammes, il est difficile d'estimer les quantités relatives des minéraux dans la cendre. Afin d'évaluer la quantité molaire d'un minéral, on a d'abord calculé la quantité en mole de chaque élément à partir des analyses chimiques des cendres (tabl.15b). On peut alors confronter les pourcentages molaires des éléments à la composition minéralogique des

cenres et faire une estimation sommaire des pourcentages des minéraux. Dans la cendre du charbon grec, par exemple, l'anhydrite se manifeste par un pic assez élevé sur le spectre RX. Cependant, sa quantité déterminée par le soufre en mole, est moins grande que celle de SiO₂, de CaO et de MgO. Il s'agit sans doute d'une meilleure cristallisation dans l'anhydrite qui est un minéral néoformé par interaction des minéraux au cours de la calcination, que celle des autres minéraux. Dans les deux cenres des charbons lorrains, les sulfates sont beaucoup moins abondantes qui ne sont probablement pas sous forme de l'anhydrite, car celui-ci est absent sur les spectres RX. Dans ces deux cenres, le silicium est le plus abondant parmi les cations. Sur les spectres RX, les silicates alumineux et les silicates magnésiens, qui sont les éléments les plus abondants dans les cenres, ne présentent pas de pics importants. Par contre, le fer, dont le pourcentage molaire n'est pas important, présente cependant des pics intenses sur les spectres RX. Je pense que l'hématite apparaît plus facilement sur les spectres RX que les silicates essentiellement formés de minéraux phylliteux.

N° 1 et 2			N° 3		
Minéraux	d		Minéraux	d	
Almanolite	2,55	1,54 2,85	Anhydrite	3,50	2,85 2,33
Clinoferrosilite	3,03	3,35 3,23	Chaux	2,41	1,70 2,78
Magnetite	2,53	1,49 2,97	Quartz	3,35	4,27 1,82
Hematite	2,70	2,52 1,70	Forsterite	2,46	3,88 2,51
Illite	10,0	4,48 3,33	Andradite	2,70	3,02 1,61
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	2,10	2,59 1,62	Gehlenite	2,86	1,93 1,82
Quartz	3,35	4,27 1,82	Corindon	2,09	2,55 1,60

Tabl.16 - Identification des minéraux des cenres de la figure 137

Une cendre lorraine et la cendre grecque (N° 2 et 3) sont examinées par infrarouge en préparant des pastilles de poudre avec 0,25mg de cendre dispersée dans 250mg d'iodure de potassium (KI). Les spectres sont présentés dans la figure 138, avec aussi la référence de spectre de KI (N°1). Dans ces spectres, entre 4000 et 1600cm⁻¹, on observe les deux bandes de l'eau absorbée, dans le KI et les cenres (3450 et 1620cm⁻¹). La cendre N°3 présente aussi un pic à 3640cm⁻¹ qui marque l'existence de OH- constitutionnel, ce qui est dû probablement à la présence de la chaux qui adsorbe facilement de l'humidité pour former le Ca(OH)₂. Dans la région de 1600-1300cm⁻¹, les absorptions des spectres sont dues à la présence de chaux dans les deux cenres et à la présence de l'anhydrite dans la cendre N°3. Dans la région de 1300-800cm⁻¹, la cendre N°2 présente une cuvette entre 1300 et 950cm⁻¹, due au quartz, aux silicates et à l'hématite. La cendre N°3 présente des absorptions du quartz, de l'anhydrite, des silicates, de l'hématite et de la chaux. Entre 800 et 200cm⁻¹, les spectres sont très compliqués et très mal résolus. Il semble que dans la cendre N°2, la cuvette entre 800 et 350cm⁻¹ est due à des silicates, de l'hématite et de l'oxyde de titane. La cendre N°3 présente dans cette région des absorptions du quartz, de la chaux, de l'anhydrite et des silicates.

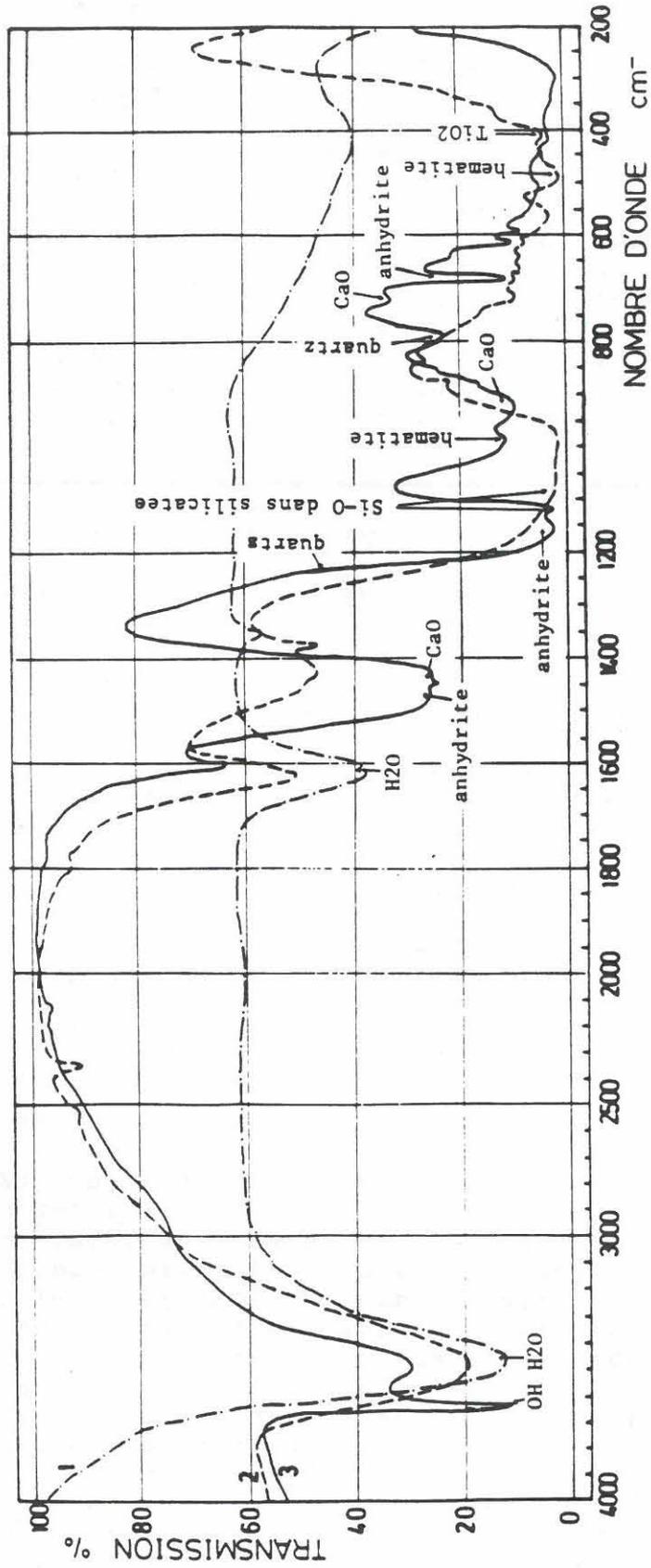


Fig. 138 - Spectres Infrarouge des cendres (1- référence de KI, 2- cendre de charbon lorrain, 3- cendre de charbon grec).

Les spectres en infrarouge des cendres ont confirmé la complexité de la composition minérale. Les intensités des absorptions des minéraux sont indépendantes de la cristallinité, ce qui rend une quantification plus précise dans les spectres en infrarouge que dans les spectres RX. Pourtant, la quantification absolue des pourcentages des minéraux est aussi impossible dans la figure 138 en raison du manque des spectres de référence des minéraux purs à masse donnée.

2 - FUSIBILITE DES CENDRES

L'importance de la fusibilité des cendres pour les utilisateurs de charbons dans les fours et dans les chaudières tient à l'agglomération et à la fixation des cendres sur les conduits et les parois lors de la combustion des charbons. En particulier, La scorification des cendres dans les chaudières nécessite un arrêt pour éliminer les scories produites. Cette scorification dépend, pour une grande partie, du point de fusion de ces cendres.

La détermination des paramètres de la fusibilité des cendres est décrite au chapitre II, paragraphe 2.

2.1 - Etudes antérieures

De nombreux travaux ont été effectués depuis très longtemps sur la fusibilité des cendres des charbons. Beaucoup d'auteurs ont mis en évidence que la fusibilité des cendres est liée à leur composition chimique exprimée en oxydes divers. Parmi les nombreux chercheurs, on peut citer les principaux et les résultats de leurs études:

---- Nicholls et Selvig (1932) définissent un indice R, déterminé en fonction de la proportion des composants selon la formule:

$$R = \frac{Al_2O_3 + SiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}$$

Les variations du point de fusion des cendres des charbons américains ont pu être représentées par une courbe en fonction de ce facteur R.

---- Barret (1945) conclut que les cendres peuvent être considérées comme un système à quatre constituants: silice, alumine, oxydes basiques (CaO, MgO, K₂O, Na₂O), oxyde ferrique. La fusion des cendres varie en fonction de ces quatre constituants.

---- Mazumbar, Barnejee et Lahiri (1958) proposent une modification du facteur de Nicholls et Selvig, en se basant sur le pourcentage moléculaire, plus significatif que le pourcentage de masse. Ils ont défini un facteur:

$$R_m = \frac{3,3SiO_2 + 1,96Al_2O_3}{2,5Fe_2O_3 + 3,57CaO + 5,00MgO + 3,22(Na_2O + K_2O)}$$

Les variations de la température de fusion des cendres des charbons indiens présentent une relation proportionnelle plus étroite avec ce facteur R_m qu'avec le facteur R.

---- Beauseigneur (1963) définit un facteur Rb, calculé suivant la formule ci-après:

$$Rb = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + MgO}{CaO + Fe_2O_3 + K_2O}$$

Les températures moyennes $(T_1+T_2)/2$ augmentent proportionnellement avec le facteur Rb qui varie de 1 à 10. Mais cette relation n'est plus valable lorsque Rb est inférieur à 1 et lorsque la température T_2 est inférieure à $1400^\circ C$.

---- Huggins, Deborah, Kosmack et Huffman (1981) ont établi des diagrammes triphasiques dans lesquels chaque sommet représente un constituant SiO_2 , Al_2O_3 et X (X= Fe_2O_3 ou CaO ou MgO ou K_2O ...). Les variations de la température de fusion des cendres en fonction de la composition chimique sont représentées par les liquidus au sein des diagrammes.

---- Houllé (1965) et Martinez Ortegon (1982) ont montré que les alcalins (K_2O et Na_2O) contribuent à abaisser le point de fusion des cendres. Cette fusion diminue aussi lorsque le rapport SiO_2/Al_2O_3 s'abaisse.

---- Mac Donald (1981) insiste sur la formation d'eutectique entre les différents composants dans les cendres au cours de la combustion. La formation des eutectiques abaisse aussi le point de fusion des cendres.

---- Certains auteurs comme H. Unuma et ses collaborateurs (1986) ont critiqué la méthode d'estimation des points de fusion des cendres par la composition chimique exprimée en oxydes. Ils ont proposé une corrélation plus précise entre la fusion des cendres et la composition minéralogique des matières minérales du charbon avant combustion. Cette composition minéralogique est exprimée par l'indice suivant:

$$\text{Indice} = \text{argiles}\% + a \times \text{felspaths}\% + b \times \text{quartz}\%$$

$$\text{avec: argiles}\% + \text{felspaths}\% + \text{quartz}\% = 100\%$$

$$a = -0,2; \quad b = 0$$

En raison de la difficulté de détermination des minéraux dans les charbons, ces mêmes auteurs ont proposé une formule pour calculer cet indice à partir des analyses chimiques des cendres qu'ils ont critiquées par ailleurs:

$$\text{Indice} = \frac{100 \times (Al_2O_3 - 2,19 \times CaO - 3,14 \times MgO)}{1,7 \times SiO_2 - Al_2O_3 - 1,26 \times MgO}$$

ici les oxydes sont exprimés en %.

Enfin, il faut indiquer aussi que la température de fusion des cendres dépend non seulement de la composition chimique ou minérale, mais aussi des conditions d'essais, notamment de l'atmosphère et de la vitesse de chauffage. La fusion est généralement plus élevée dans une atmosphère oxydante que dans une atmosphère réductrice, probablement du fait de la formation de Fe_2O_3 (fusion à $1560^\circ C$) dans l'atmosphère oxydante et de FeO (fusion à $1420^\circ C$) dans une atmosphère réductrice.

2.2 - Relation entre la fusibilité des cendres et leur composition chimique dans les charbons lorrains

A la Station Expérimentale de Marienau, un grand nombre d'analyses de la fusibilité et de la composition chimique des cendres des charbons lorrains ont été effectués. Les résultats obtenus depuis 1986 sont présentés dans le tableau 17. Dans ce tableau, on constate que SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ représentent l'essentiel des constituants des cendres lorraines, avec aussi des teneurs relativement élevées en Fe₂O₃ et généralement faibles en CaO. Les oxydes alcalins (K₂O et Na₂O) présentent des quantités relativement faibles, avec K₂O plus abondant que Na₂O. TiO₂, Mn₃O₄ et P₂O₅ sont en quantité assez faible dans ces cendres. Enfin, les sulfates, exprimés par la teneur en SO₃, sont généralement en faible proportion, mais ils peuvent atteindre parfois de 20% dans les cendres riches en CaO.

En réalité, les contrôles annuels de qualité des charbons lorrains, effectués dans les mélanges des charbons du lavoir, ont montré que la composition chimique et la fusibilité des cendres sont peu variables pendant ces dernières années (fig.18).

Années	COMPOSITION CHIMIQUE DES CENDRES %									T2 °C	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃		
1986	39,72	32,33	11,76	2,56	3,98	4,48	0,66	1,37	1,97	1380	siège de Simon
1987	33,15	28,30	19,20	3,18	6,69	3,53	0,53	1,31	3,26	1415	
1988	39,38	28,59	14,23	2,34	6,64	3,42	0,66	1,55	2,90	1362	
1986	38,66	29,64	17,52	1,90	4,79	4,06	0,50	1,03	1,48	1338	siège de Marienau
1987	38,26	30,08	16,71	2,28	4,48	4,56	0,63	1,18	1,94	1370	
1988	35,95	28,37	18,92	1,82	7,08	3,43	0,53	1,27	2,56	1344	
1986	39,18	27,54	15,55	3,51	5,81	3,55	0,61	1,14	3,06	1308	Reumaux.
1987	38,11	27,17	16,20	2,55	7,17	3,91	0,67	1,10	3,30	1339	
1988	38,23	25,82	17,39	2,17	7,19	3,46	0,45	1,29	3,05	1340	

Tabl. 18 - Variation des moyennes de la composition chimique et de la fusibilité des cendres des charbons lorrains (d'après les analyses annuelles)

Dans le tableau 18, on constate que les variations de la composition chimique et de la fusion des cendres sont les suivantes:

- SiO₂: entre 33 et 40%
- Al₂O₃: entre 25 et 32% (souvent inférieur à 30%)
- Fe₂O₃: entre 11 et 20%
- CaO: entre 1,5 et 3,5%
- MgO: entre 4 et 8%
- K₂O: entre 3 et 5%
- Na₂O: inférieur à 1,0%
- TiO₂: entre 1 et 2%
- SO₃: entre 1,5 et 3,5%
- T2: entre 1300 et 1400 °C

POINT DE FUSION °C				COMPOSITION CHIMIQUE %									
	T1	T2	T3 Iso	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	K2O	Na2O	SO3	Mn3O4	TiO2
1	1345	1400	1455	22,73	23,93	31,07	1,29	14,26	3,20	0,65	1,03	1,83	0,81
2	1400	1405	1420	5,62	6,13	60,14	2,38	15,92	0,29	0,97	7,08	1,50	0,12
3	1430	1470	1485	17,38	20,78	33,57	3,52	17,73	1,35	0,54	2,60	0,92	0,97
4	1225	1405	1500	40,08	31,62	14,37	0,70	3,15	4,48	0,73	1,70	0,14	3,60
5	1185	1360	1450	43,30	31,13	10,74	1,90	2,12	3,73	1,48	1,23	0,14	4,70
6	1220	1355	1500	37,04	30,96	12,90	3,23	4,89	4,13	1,35	2,35	0,36	3,23
7	1320	1365	1420	20,11	22,08	37,03	2,15	13,43	1,35	1,05	1,83	1,53	0,20
8	1410	1450	1475	11,66	12,66	38,29	2,12	19,07	1,08	0,43	12,18	1,36	0,60
9	1190	1370	1505	33,23	27,42	19,57	3,30	9,45	3,06	0,57	1,85	0,50	1,31
10	1265	1420	1425	46,11	30,56	8,31	1,99	3,81	3,78	0,54	1,98	0,17	2,12
11	1295	1525	1525	45,31	33,63	6,60	3,27	2,26	3,66	0,65	2,15	0,14	1,55
12	1270	1300	1425	10,43	13,00	19,07	21,04	14,69	0,36	0,57	20,10	0,67	0,70
13	1245	1290	1445	32,91	24,81	8,97	11,66	6,47	3,20	0,51	9,50	0,19	1,26
14	1335	1350	1430	14,46	16,26	15,43	22,24	8,03	1,42	0,46	19,45	0,55	0,69
15	1210	1235	1338	23,65	21,08	11,71	17,90	7,46	2,34	0,46	13,25	0,39	0,35
16	1350	1350	1430	13,91	17,76	12,00	21,40	13,76	1,04	0,65	18,45	0,39	0,63
17	1245	1365	1425	24,14	21,56	30,09	2,91	16,25	2,12	0,70	1,35	0,55	1,02
18	1230	1310	1385	26,23	20,07	25,71	4,76	14,93	2,43	0,59	4,40	0,53	0,76
19	1400	1465	1500	18,29	20,33	27,57	4,14	21,72	0,58	0,65	4,73	0,53	0,56
20	1245	1470	1500	32,96	33,90	14,84	3,69	8,96	1,81	0,59	1,33	0,28	0,60
21	1225	1290	1413	20,66	23,12	41,43	1,34	8,62	0,80	0,62	2,15	1,19	0,60
22	1425	1460	1490	9,73	12,67	44,14	1,06	19,57	0,46	0,27	9,60	1,11	0,38
23	1220	1400	1528	40,23	31,04	10,31	3,89	3,98	3,90	0,38	3,68	0,11	1,58
24	1215	1350	1484	34,06	28,90	19,57	3,27	7,13	3,19	0,51	1,68	0,44	1,54
25	1200	1320	1446	32,74	21,49	22,57	2,01	14,10	1,61	0,16	2,23	0,78	1,53
26	1230	1378	1494	35,38	30,64	11,29	3,47	9,95	2,24	1,02	3,05	0,39	1,91
27	1185	1320	1440	21,82	24,71	22,57	7,03	12,60	0,55	0,73	7,58	0,39	1,01
28	1285	1410	1520	42,41	33,69	6,37	4,20	5,80	1,20	0,13	2,78	0,14	2,73
29	1190	1355	1435	24,38	19,74	23,14	3,52	15,92			9,25		
30	1310	1365	1465	40,57	28,42	14,00	1,85	7,96			1,03		
31		1450		43,22	31,24	10,40	1,71	3,08			1,33		
32		1330		15,87	22,14	34,86	5,62	8,29			6,18		
33		1320		23,39	21,87	23,38	6,60	13,90			4,65		
34		1330		26,74	26,31	23,43	3,10	12,90			2,30		
35		1415		45,57	32,51	10,37	1,76	2,95			0,88		
36		1335		24,38	19,74	23,14	3,52	15,92			9,25		
37		1365		40,57	28,42	14,00	1,85	7,96			1,03		

Tabl.17 - Les analyses de composition chimique et de fusibilité des cendres dans les charbons lorrains (réalisées à la Station Expérimentale de Marienau depuis 1986)

D'après les tableaux 17 et 18, on remarque que les cendres des charbons lorrains ont des teneurs en SiO_2 , en Al_2O_3 , en Fe_2O_3 relativement importantes et peu variables. Elles sont plus riches en MgO qu'en CaO , plus riches en K_2O qu'en Na_2O . Les sulfates se présentent une faible quantité.

Il existe des corrélations entre les teneurs de différents composants dans les cendres des charbons lorrains (fig.139). On constate d'abord que les sulfates croissent avec l'augmentation de la teneur en CaO , ce qui est dû à une absorption du soufre par CaO pour former l'anhydrite (fig.139A). Les taux de $\text{MgO} + \text{CaO}$ diminuent avec l'augmentation des teneurs en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (fig.139B). Par contre, les pourcentages des alcalins augmentent corrélativement avec le taux de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ et diminuent avec l'augmentation des $\text{CaO} + \text{MgO}$ (fig.139 C et D). Il semble que les alcalins ont une même origine que SiO_2 et Al_2O_3 (les minéraux argileux surtout) et se différencient de ce point de vue de CaO et MgO dans les cendres des charbons lorrains.

2.2.1 - Températures de fusion des cendres

La fusion des cendres acquise par paliers successifs; elle est de plus en plus franche de la température de déformation (T_1) à la température d'hémisphère (T_2) puis la température d'écoulement (T_3). Les intervalles de température entre ces 3 températures de fusion sont très variables d'une cendre à l'autre.

2.2.1.1 - Température de déformation (T_1)

Il semble que cette température ait peu intéressé les chercheurs du charbon. Cette température qui marque le premier signe de la fusion des cendres est conditionnée par la composition chimique.

L'effet des éléments acides (SiO_2 et Al_2O_3)

La silice et l'alumine sont les deux éléments les plus importants dans les cendres des charbons lorrains. Les températures de fusion des corps purs de ces deux oxydes acides sont très élevées (1720°C pour la silice et 2050°C pour l'alumine).

Les pourcentages de ces deux éléments acides présentent une majorité dans les cendres des charbons lorrains. L'effet de la silice sur cette température (T_1) est présenté dans la figure 140. On trouve que T_1 est très élevée (entre 1300 et 1450°C) lorsque la teneur en silice est inférieure à 20%. Cependant la température de fusion est plus faible et assez constante dans les cendres à teneur en silice de 20 à 40%. On retrouve seulement une faible élévation de T_1 à partir de 40% de SiO_2 .

L'effet de l'alumine sur la température de déformation (T_1) est moins marqué mais il semble que T_1 diminue avec une augmentation de teneur en Al_2O_3 .

Si l'on accepte que la silice et l'alumine ont des comportements semblables au feu, on peut étudier l'effet d'ensemble de ces deux oxydes. Pour cette raison, on a établi la relation entre la température de déformation et la somme de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (fig.141). On constate que cette température de fusion diminue avec l'augmentation de la somme $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Elle est seulement de 1250°C dans les cendres à $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 40 et 80%. En réalité, dans les charbons lorrains, les pourcentages d'oxydes acides et alcalins augmentent

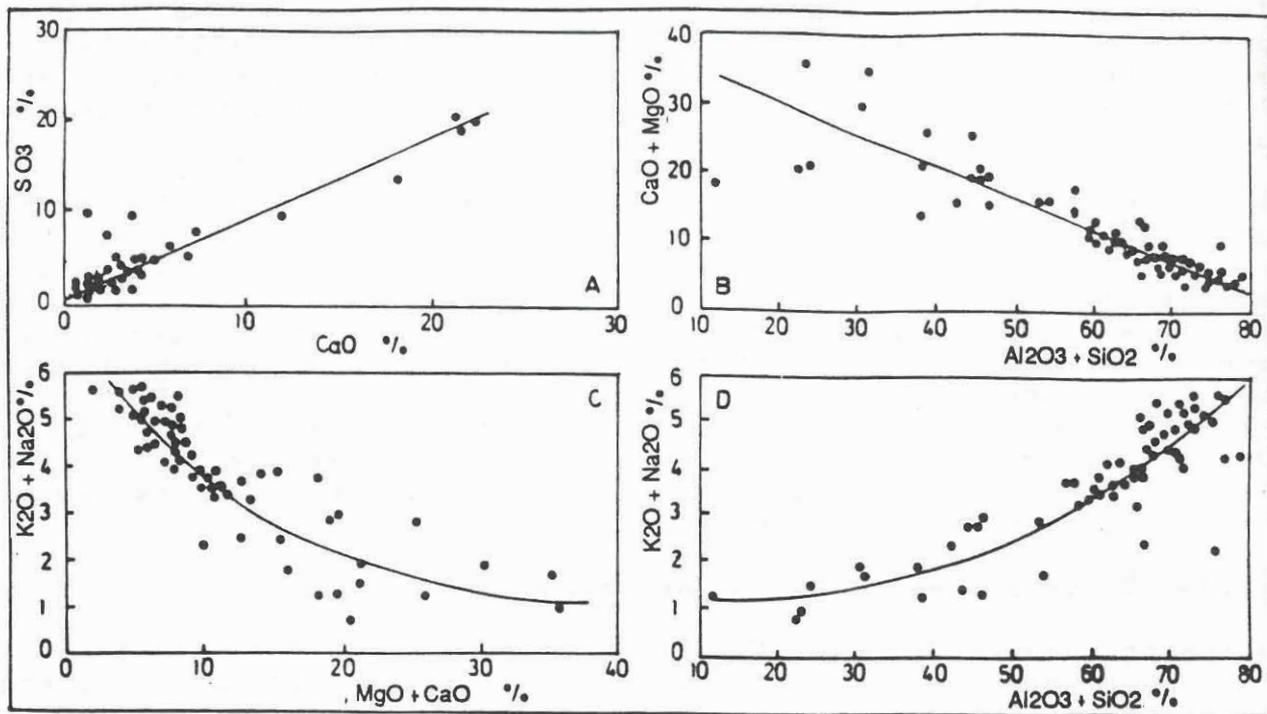


Fig. 139 - Relations entre les constituants des cendres (oxydes) dans les charbons lorrains.

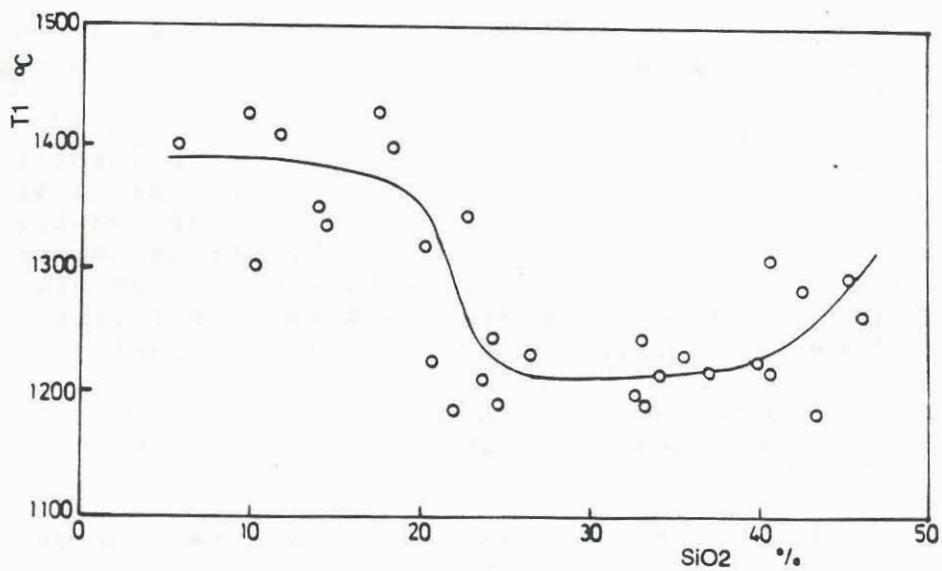


Fig. 140 - Variation de la température de déformation (T₁) en fonction de la teneur en SiO₂

proportionnellement dans les cendres. Il ne faut pas donc être surprise de voir un abaissement de T_1 dans le cas de pourcentages élevés de $Al_2O_3 + SiO_2$; cela est simplement dû à la grande richesse en oxydes alcalins dans ces cendres. Il semble aussi que la formation des eutectiques ($Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ et $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$) ait déjà commencé dès cette température de déformation, car ces deux eutectiques ont des points de fusion très faibles ($1100^\circ C$ environ).

L'effet des éléments alcalins (Na_2O et K_2O)

On considère généralement que ces deux oxydes alcalins (K_2O et Na_2O) ont des comportements au feu très semblables. En fait, ces deux éléments alcalins ne sont pas présents dans les cendres des charbons lorrains sous forme d'oxydes, car ceux-ci se décomposent généralement à faible température ($350^\circ C$ environ). Toutefois, Na et K engagés dans la constitution des minéraux, abaissent sans doute leur point de fusion. L'effet des deux oxydes sur la température de déformation est présenté dans la figure 142. On constate que cette température de fusion s'abaisse lorsque la somme de $K_2O + Na_2O$ s'accroît.

Les silicates alcalins qui fondent avant les autres éléments jouent un rôle de fondant pour accélérer la fusion des cendres (Beauseigneur 1963). En plus, le phénomène de frittage semble d'autant plus net que le pourcentage d'alcalins est plus élevé. Cela signifie en partie l'abaissement du point de fusion dans le cas de fortes teneurs en K_2O et en Na_2O dans les cendres.

L'effet de MgO

Les minéraux contenant du magnésium peuvent se présenter dans les analyses de cendres sous forme d'oxyde. L'effet de ces minéraux sur la température de déformation est présenté dans la figure 143. On note que l'augmentation de la teneur en MgO se manifeste par une élévation du point de fusion des cendres. En fait, dans les cendres des charbons lorrains, les cendres riches en MgO sont également pauvres en éléments alcalins, ce qui leur confère un point de fusion élevé.

L'effet des autres éléments

Nous avons cherché les effets des autres éléments (Fe_2O_3 , CaO et les sulfates) sur la température de déformation, mais les relations sont incorrélables.

Relation entre la température de déformation et l'indice R

Parmi les nombreux indices et modèles proposés par les différents auteurs pour établir la relation entre le point de fusion et la composition chimique des cendres, l'indice R défini par Nicholls et Selvig (1932) est le plus couramment utilisé, malgré de nombreuses critiques.

La relation entre la température de déformation et l'indice R des cendres des charbons lorrains est présentée dans la figure 144. Les faibles températures de fusion ($1200^\circ C$) correspondent aux valeurs de 1 à 4, ce qui indique une teneur en éléments acides de 50 à 80%. Dans cet intervalle de R, la température T_1 est assez stable, malgré la variation des composants des cendres. Une élévation du point de fusion apparaît à partir de $R = 4$, ce qui correspond à une teneur très importante (80%) en éléments acides. Lorsque l'indice R est inférieur à

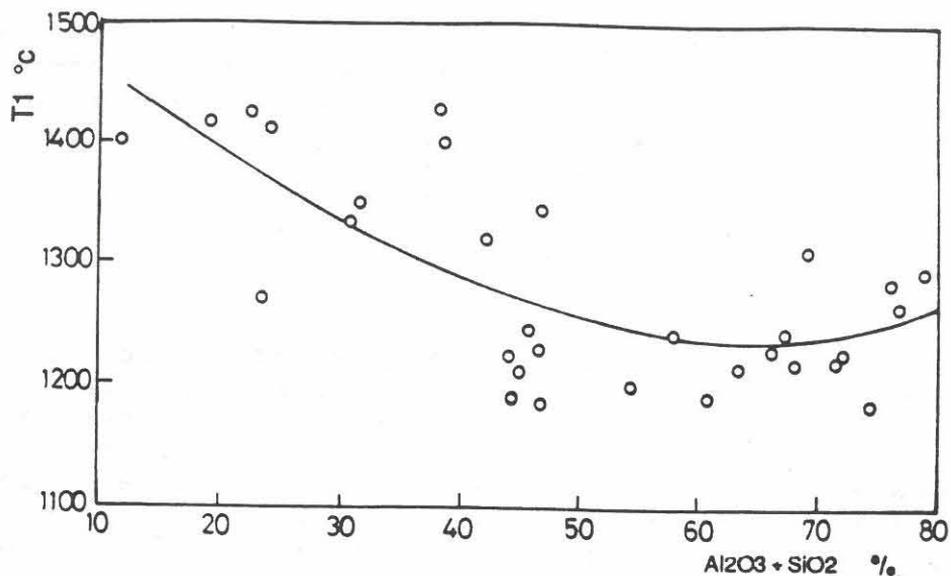


Fig. 141 - Variation de la température de déformation (T1) en fonction de la teneur en éléments acides (SiO₂ et Al₂O₃).

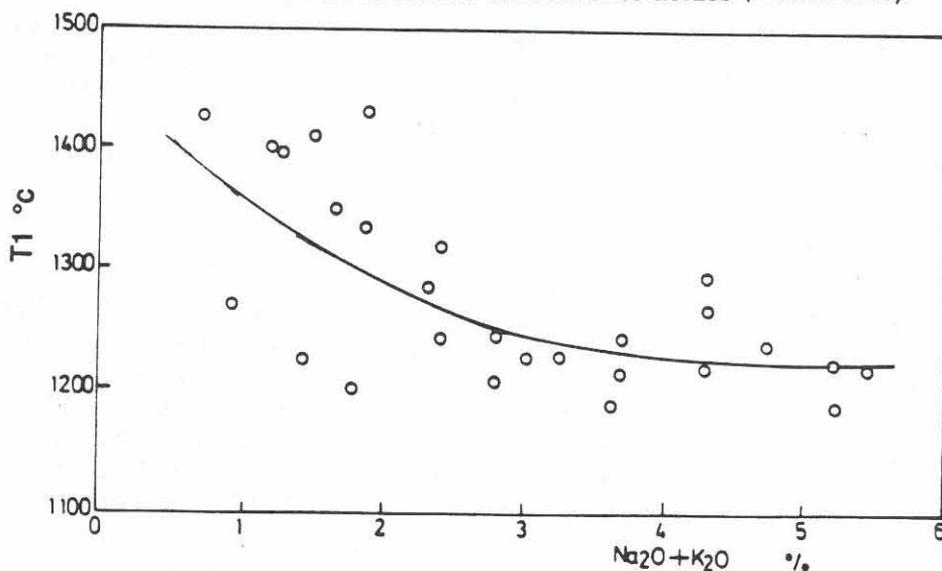


Fig. 142 - Effet des oxydes alcalins (K₂O + Na₂O) sur la température de déformation (T1).

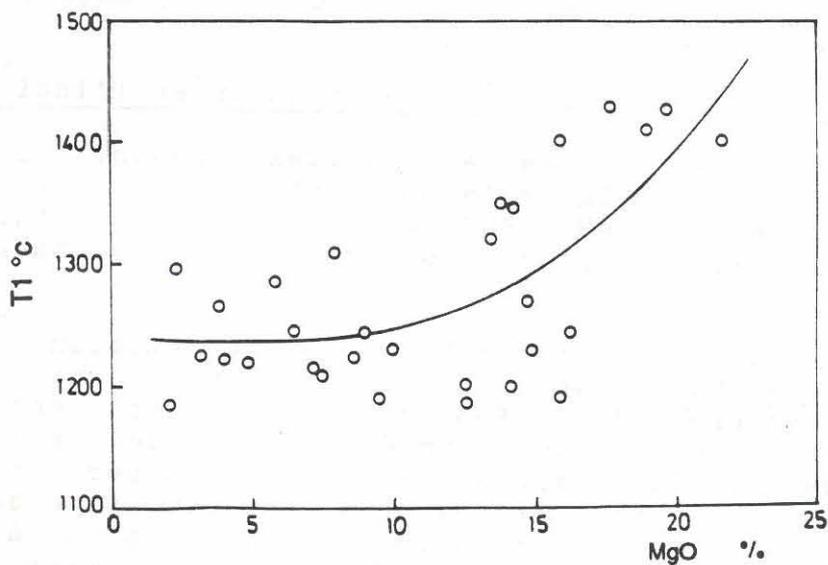


Fig. 143 - Effet de MgO sur la température de déformation (T1)

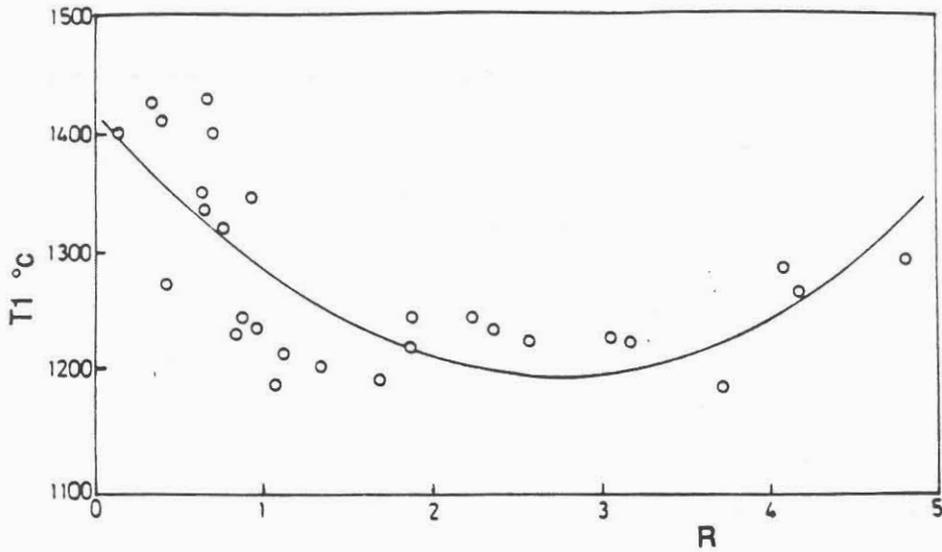


Fig. 144 - Relation entre la température de déformation (T1) et l'indice R dans les cendres des charbons lorrains.

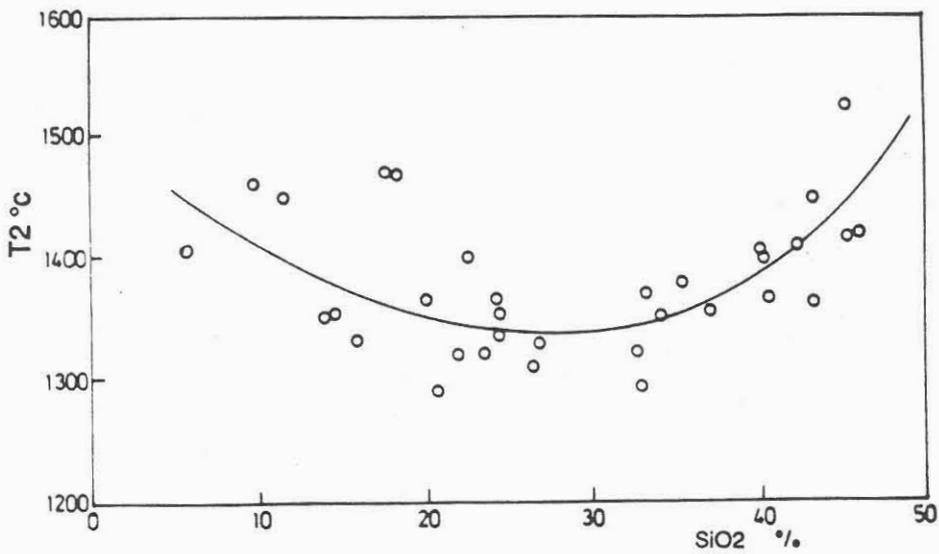


Fig. 145 - Effet de SiO2 sur la température d'hémisphère (T2)

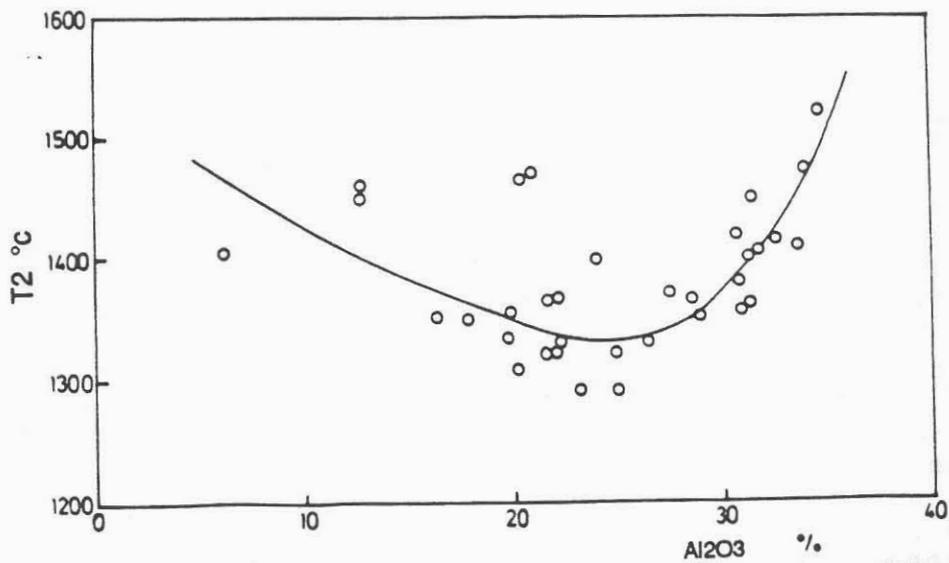


Fig. 146 - Effet de Al2O3 sur la température d'hémisphère (T2)

1 (SiO₂ + Al₂O₃ supérieurs à 50%), la température de déformation est supérieure à 1300°C, ce qui correspond à une teneur prédominante en éléments basiques. Cette figure montre que la température de fusion est élevée dans les cendres très riches (>80%) ou pauvre (<50%) en éléments acides.

2.2.1.2 - Température d'hémisphère (T₂)

Traditionnellement, la température d'hémisphère est la plus intéressante pour étudier la relation entre la fusion et la composition chimique des cendres. Elle est souvent utilisée pour classer les charbons d'après la fusibilité des cendres (tabl.19).

Classification	T ₂ °c
Charbons à cendres très fusibles	< 1200
Charbons à cendres moyennement fusibles	1200 - 1350
Charbons à cendres peu fusibles	1350 - 1450
Charbons à cendres très peu fusibles	> 1450

Tabl. 19 - classification des charbons d'après la fusion de leurs cendres dans une atmosphère réductrice

L'effet de SiO₂ et de Al₂O₃

La relation entre la température d'hémisphère et la teneur en SiO₂ des cendres des charbons lorrains est présentée dans la figure 145. On constate que cette température de fusion est faible (1300°C environ) dans une intervalle de teneur en SiO₂ comprise entre 20 et 35%. De part et d'autre, cette température s'accroît avec l'augmentation de SiO₂ ou sa diminution.

L'effet de Al₂O₃ sur la température d'hémisphère est semblable à celui de SiO₂ (fig.146). On remarque que la température la plus basse correspond à une teneur en Al₂O₃ de 25% environ. De part et d'autre de cette teneur, la température de fusion s'accroît en fonction de l'augmentation et de la diminution de la teneur en Al₂O₃. Il semble que dans les cendres à teneur en Al₂O₃ relativement élevée, l'augmentation du point de fusion est plus régulière et plus rapide que celle des cendres à teneur en Al₂O₃ inférieure à 25%.

L'effet des autres éléments

Nous avons cherché aussi l'influence des autres éléments des cendres (Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O) sur la température d'hémisphère, mais les relations sont très dispersées et aucune considération ne peut en être tirée. Il faut indiquer, cependant, que les sulfates ont vraisemblablement tendance à abaisser la température d'hémisphère.

Relation entre la température d'hémisphère et l'indice R

L'indice R représente l'effet de l'ensemble de SiO₂ et de Al₂O₃ qui ont des comportements au feu semblables. Pour les cendres des charbons lorrains, la corrélation entre la température d'hémisphère et cet indice R est présentée dans la figure 147. Le point de fusion le plus bas correspond à un indice R entre 1,25 et 1,50 (55 à 60% d'éléments

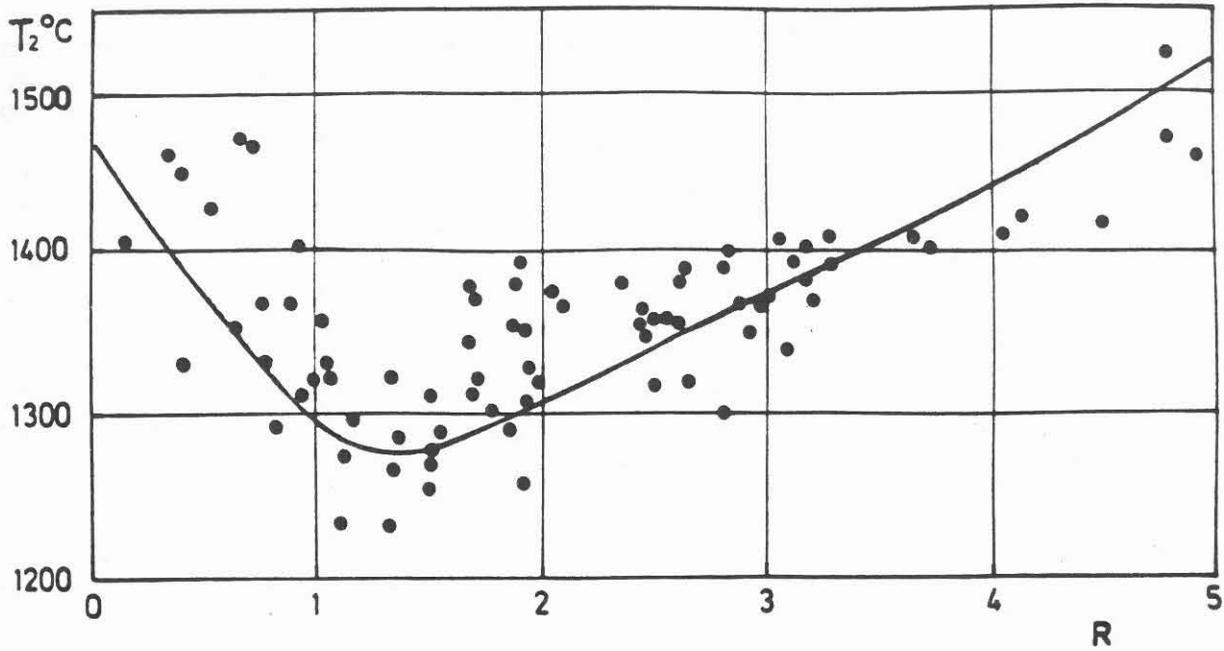


Fig. 147 - Relation entre la température d'hémisphère et l'indice R dans les charbons lorrains.

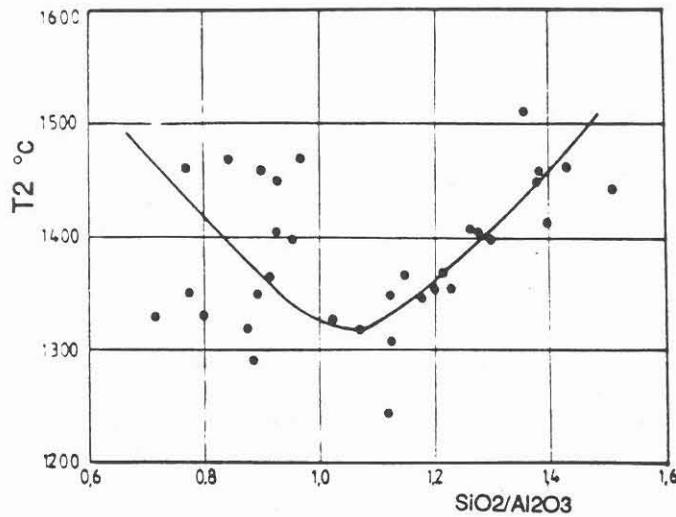


Fig. 148 - Variation de la température d'hémisphère (T_2) en fonction du rapport SiO_2/Al_2O_3 .

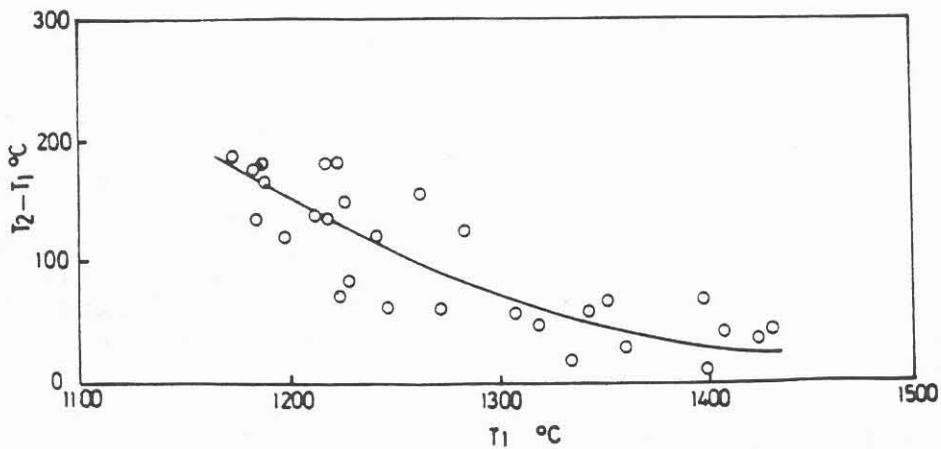


Fig. 149 - Variation de l'intervalle entre T_2 et T_1 en fonction de la température de déformation (T_1).

acides et 45 à 40% d'éléments basiques). En dehors de ce petit intervalle, la température de fusion s'accroît avec la diminution et avec l'augmentation de l'indice R. Lorsque R est supérieur à 3,50 ($SiO_2 + Al_2O_3 > 77.8\%$), la température d'hémisphère dépasse 1400°C (cendres peu fusibles). Lorsque R 1, la température de fusion T2 augmente très rapidement avec la diminution de R, mais la dispersion est aussi très importante. Ce phénomène est dû à la faible sensibilité en fonction de la variation des composants acides dans les cendres riches en éléments basiques. Une variation de teneur en éléments acides de 0 à 50% provoque seulement une augmentation de l'indice R de 0 à 1.

Les précédents auteurs n'avaient pas mis en évidence l'effet de "cuvette" dans la température d'hémisphère en fonction de l'indice R (Nicholls et Selvig 1932, Beauseigneur 1963, etc). Ces auteurs ont montré une augmentation du point de fusion plus ou moins régulière avec l'enrichissement des éléments acides.

Oxydes	Fusion °c
SiO2	1718
Al2O3	2070
Fe2O3	1565
FeO	1369
CaO	2614
MgO	2852
K2O	décomposer 350
Na2O	sublimier 1275
TiO2	1825
Mn3O4	1564

Tabl.20 - Points de fusion des oxydes à l'état pur (d'après CRC Handbook of Chem.& Phys.)

Eutectiques	Fusion °c
FeO - FeS	940
FeO-Al2O3-SiO2	1070
CaO - FeO	1075
Na2O-Al2O3-6SiO2	1100
Na2SO4 - CaSO4	915
Al2O3 - CaO	1600

Tabl.21-Points de fusion de quelques eutectiques (Mac Donald 1981)

La formation des eutectiques qui abaissent le point de fusion se produit préférentiellement entre les éléments acides et les éléments basiques. Les tableaux 20 et 21 présentent les points de fusion des oxydes et leurs eutectiques. Dans les cendres des charbons lorrains, il semble qu'une teneur en éléments acides de 55-60% et une teneur en éléments basiques de 45-40% soient les plus favorables à la formation des eutectiques, ce qui correspond à un point de fusion le plus faible pour R entre 1,25 et 1,50.

Quelques résultats obtenus par les études antérieures ont montré que plus les cendres sont riches en Al2O3 et plus le rapport SiO2/Al2O3 est petit, plus la température de fusion (T2) sera élevée (Mac Donald 1981, Martinez Ortegon 1982). Ceci n'est pourtant pas observable dans les cendres des charbons lorrains (fig.148). On constate que dans les cendres plus riches en Al2O3, à $SiO_2/Al_2O_3 < 1$, les températures de fusion (T2) sont très dispersées (de 1290 à 1475°C). La température de fusion la plus basse correspond à un rapport de SiO2/Al2O3 de 1,20 environ. Pour les cendres plus riches en SiO2, à $SiO_2/Al_2O_3 > 1,50$, les fusions augmentent plus régulièrement avec l'augmentation de ce rapport. Cette observation n'est pas en accord avec les travaux des deux auteurs mentionnés ci-dessus.

2.2.1.3 - Température d'écoulement (T3)

La température d'écoulement (T3) est moins utilisée par les chercheurs

pour étudier la fusion des cendres. La valeur maximale de cette température est de 1525°C, valeur que l'on peut obtenir dans le four d'essai.

La corrélation entre la température d'écoulement et la composition chimique des cendres est assez faible. Il n'existe pas de relation entre cette température et les teneurs en éléments basiques. La corrélation entre cette température et les éléments acides est cependant plus ou moins marquée, malgré une dispersion importante. Il semble que la température d'écoulement est supérieure à 1500°C lorsque la teneur en éléments acides > 60%.

Pour la plus part des cendres des charbons lorrains, la température d'écoulement est comprise entre 1400 et 1500°C.

2.2.2 - Intervalle entre la température d'hémisphère (T2) et la température de déformation (T1)

La température d'hémisphère (T2) est toujours supérieure à celle de déformation (T1), mais la différence entre ces deux températures est très variable, généralement liée par ailleurs à la composition chimique des cendres.

Dans les analyses de la fusibilité des cendres des charbons lorrains, on s'aperçoit qu'une cendre à faible température de déformation ne présente pas forcément une faible température d'hémisphère. Plus T1 est élevée, plus faible est la différence entre T2 et T1 (fig.149). Autrement dit, pour les cendres à T1 élevée, le passage à T2 est rapide; par contre, ce passage est plus long dans les cendres à T1 faible.

L'intervalle entre ces deux températures de fusion est aussi lié à la composition chimique des cendres. Il s'accroît avec l'augmentation de la teneur en éléments acides (SiO₂ et Al₂O₃) (fig.150). On constate que dans les cendres à teneur en SiO₂ + Al₂O₃ inférieure à 10%, les deux températures de fusion sont très voisines (différence proche de zéro). Ces cendres pauvres en éléments acides sont riches en éléments basiques (Fe₂O₃, MgO, CaO surtout); le passage très rapide entre T1 et T2 correspond à une fusion aussi très rapide dès la première signe de fusion (la température de déformation).

L'intervalle entre les températures T1 et T2 s'accroît aussi avec l'augmentation des teneurs en éléments alcalins (K₂O et Na₂O) (fig.151). Ces éléments alcalins ont tendance à diminuer la température de déformation, mais il semble qu'ils fondent généralement avant la température de déformation ou à ce niveau et qu'ils n'accélèrent pas le passage vers la fusion de la température d'hémisphère. Ce phénomène signifie que les éléments alcalins n'ont pas d'influence sur la fusion franche des cendres des charbons lorrains. Ces résultats sur les cendres des charbons lorrains sont en contradiction avec ceux de Beauseigneur (1963) qui a montré que les éléments alcalins ont un effet d'accélération de la fusion et d'augmentation de la viscosité des cendres en formant des agrégats. Il pensa que les oxydes alcalins qui fondent à température basse agissent comme des liants ou des fondants pour diminuer la fusion franche des cendres. Cette considération n'est pas observée dans les cendres des charbons lorrains, probablement à cause de la faible quantité de ces éléments alcalins (<6% en total).

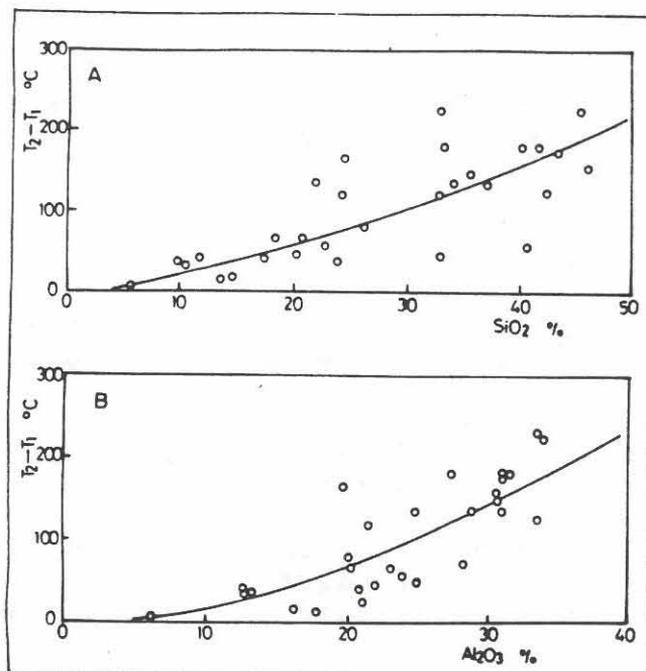


Fig. 150. Effet des éléments acides (SiO_2 et Al_2O_3) sur la différence des T_2 et T_1 .

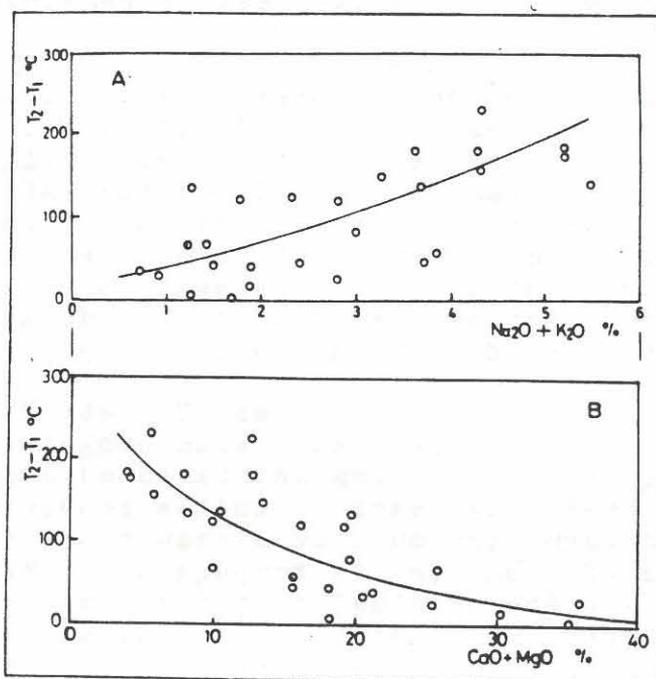


Fig. 151 - Effet des éléments basiques ($K_2O + Na_2O$ et $CaO + MgO$) sur la différence des T_2 et T_1 .

L'effet de CaO et MgO sur l'intervalle entre ces deux températures de fusion est inverse de celui des éléments acides et des éléments alcalins (fig.151). La différence entre T1 et T2 diminue avec l'augmentation des teneurs en MgO + CaO des cendres.

2.3 - Relation entre la fusibilité des cendres et la composition minéralogique hypothétique pendant la combustion

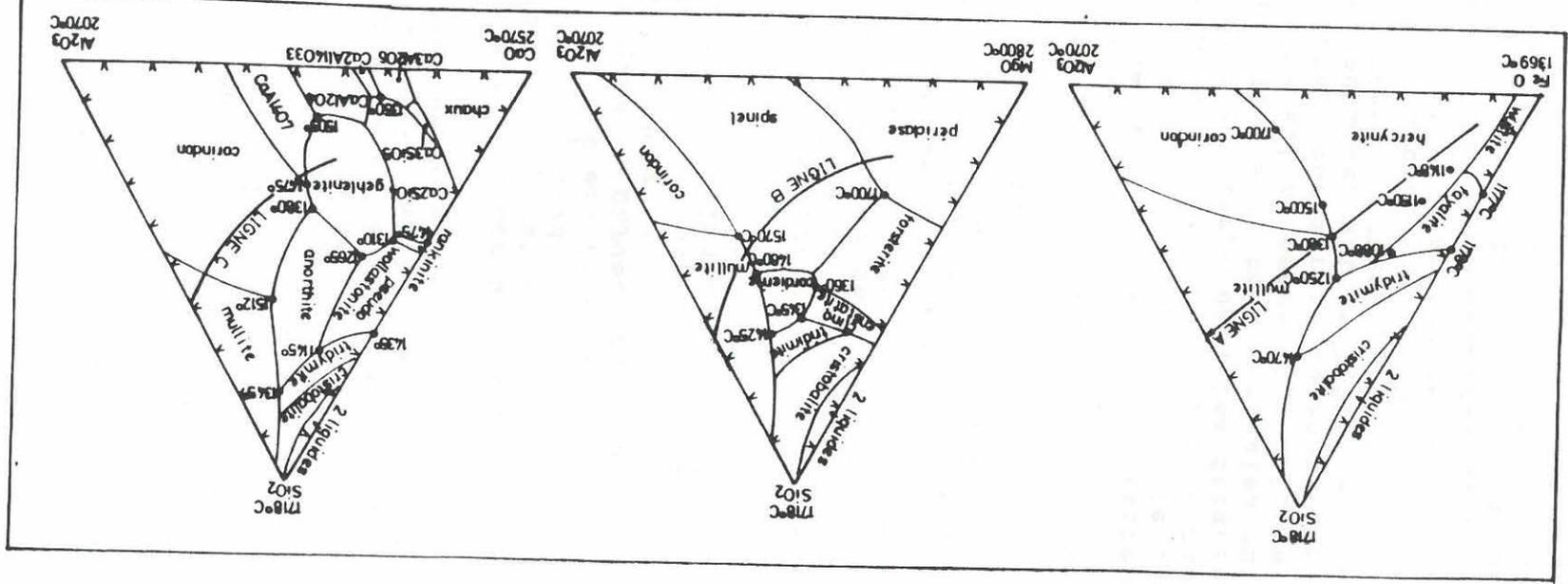
En ce qui concerne la connaissance de la composition minéralogique des cendres pendant la combustion, le problème semble très difficile, car les analyses de constituants des cendres sont exprimées souvent en oxydes quelque soient les formes véritables de ces éléments avant et pendant la combustion. On peut, bien entendu, effectuer la détermination des minéraux qui se présentent dans les cendres calcinées à 815°C par la méthode de Rayons-X. Mais les minéraux apparaissant à plus haute température ne sont pas les mêmes qu'à 815°C. A plus haute température, des transformations et des interactions peuvent avoir lieu entre les minéraux produits.

Cependant, on peut évaluer approximativement la présence des minéraux possibles à haute température à partir des analyses chimiques des cendres exprimées en oxydes. La figure 152 présente 3 diagrammes d'équilibre des systèmes FeO-Al₂O₃-SiO₂, MgO-Al₂O₃-SiO₂ et CaO-Al₂O₃-SiO₂, qui sont les 5 oxydes principaux analysés dans les cendres des charbons lorrains (Huggins et al 1981). On constate que les minéraux possibles, produits à haute température dans de telles cendres sont: mullite, hercynite, corindon, spinelle, périclase, cordierite et gehlenite.

Dans chaque de ces 3 diagrammes, les 3 sommets correspondent aux corps purs, qui ont des points de fusion généralement élevés. Au coeur du diagramme, les températures de fusion sont variables suivant les aires. Dans le système FeO-Al₂O₃-SiO₂, Les fusions les plus basses se trouvent autour de la fayalite. L'expérience a montré aussi que les points de fusion sont plus faibles au contact des aires séparant des minéraux différents, du fait de la formation d'eutectiques ou d'une transformation minéralogique.

D'après la composition chimique des cendres des charbons lorrains, la mullite, l'hercynite et le spinelle sont les minéraux les plus abondants lors de la combustion. La mullite est un silicate d'alumine, rare dans la nature, provenant essentiellement des minéraux argileux par des transformations structurales à haute température. La mullite occupe une aire assez large dans les diagrammes de la figure 152, avec des températures de fusion très variables qui diminuent en s'approchant du point de séparation entre la mullite, la tridymite et un autre minéral (hercynite, cordierite ou anorthite). La température de fusion moyenne de la mullite est de 1920°C environ (d'après CRC Handbook of chim. & phys. 1989). L'hercynite a aussi des températures de fusion variables suivant la composition chimique des cendres. Ces températures de fusion diminuent en s'approchant de la tridymite, de la fayalite et de la wüstite (1150°C à la limite). Le spinelle a des températures de fusion assez élevées qui sont supérieures à 1500°C. On s'aperçoit que chaque minéral a une composition chimique qui varie dans une fourchette plus ou moins grande, ce qui correspond à des températures de fusion aussi différentes. Il semble que la température de fusion moyenne est peu significative dans les études de la fusibilité des cendres.

Fig. 152 - Diagrammes d'équilibre des systèmes FeO - Al₂O₃ - SiO₂, MgO - Al₂O₃ - SiO₂ et CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (D'après Huggins et al 1981).
 Ligne A, B, C présentent la variation de composition chimique des cendres des charbons lourds



On peut représenter une cendre par sa composition chimique dans un diagramme d'équilibre en présence des liquidus. Pour les charbons lorrains, on a présenté les cendres dans le diagramme du système $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, qui sont les 3 principaux oxydes dans ces cendres étudiées (fig.153). On constate que les températures d'hémisphère des cendres sont plus faibles que les température de fusion franche représentées par les liquidus, avec une corrélation assez mauvaise entre les deux. Les températures d'hémisphère les plus faibles (inférieures à 1350°C) se trouvent dans la mullite à la limite de l'hercynite. De part et d'autre, cette température augmente, ce qui est non corrélable avec les liquidus dans l'hercynite où les liquidus sont à peu près parallèles à la direction de variation de composition des cendres.

Dans la figure 153, 3 cendres (indiquées par 1, 2, 3) pauvres en oxyde de fer ont des températures de fusion relativement faibles par rapport aux cendres voisines. On note que ces 3 cendres possèdent des teneurs en oxyde de titane (TiO_2) assez importantes ($>2,00\%$), il semble que l'oxyde de titane ait un effet d'abaissement de la température de fusion d'hémisphère des cendres.

2.4 - Fusibilité des mélanges de cendres

Quelques mélanges de cendres ont fait l'objet d'une étude pour vérifier les règles et les "guides" proposés précédemment. J'ai choisi une cendre riche en éléments acides (L: 72% de $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) et une cendre riche en éléments basiques (G: 74,23% de CaO). Il est dommage que l'on n'ait pas pu trouver une cendre riche en Fe_2O_3 , comme certaines cendres des charbons lorrains. Les analyses chimiques (en oxydes) de ces deux cendres choisies sont présentées dans le tableau 22. Les compositions calculées des 3 mélanges sont aussi données dans ce tableau. On constate que la cendre L est non seulement plus riche en éléments acides que la cendre G, mais elle est aussi plus riche en Fe_2O_3 , en MgO et en K_2O .

Les températures de fusion des 3 mélanges sont plus faibles que celles des deux cendres originelles. Les 3 températures caractéristiques des fusions de ces cendres en fonction de l'indice R sont présentées dans la figure 154. On note une diminution rapide de la température de fusion dans les mélanges des cendres et la température de fusion la plus faible correspond à un indice $R = 1,56$. Ceci est en accord avec les résultats présentés dans les paragraphes précédents. Les interactions et les formations d'eutectique entre les éléments acides et les éléments basiques peuvent diminuer considérablement la fusion des cendres.

Les formes en cuvette des courbes T2 et T3 de la figure 154 nous montrent la possibilité de réduire la température de fusion des cendres par un mélange de deux ou plusieurs cendres à température de fusion élevée, mais de composition chimique différente. Si l'on mélange deux cendres se situant sur la même pente de la courbe, on peut obtenir un mélange à point de fusion intermédiaire. Le processus de mélanger les charbons à matières minérales différentes avant la combustion consiste d'un mélange des cendres à composition chimique différente.

Pour éviter la scorification des cendres, on ajoute parfois des impuretés (sables, carbonates,...) dans les charbons afin d'augmenter la fusion de ces cendres. La figure 154 a montré que, pour les charbons

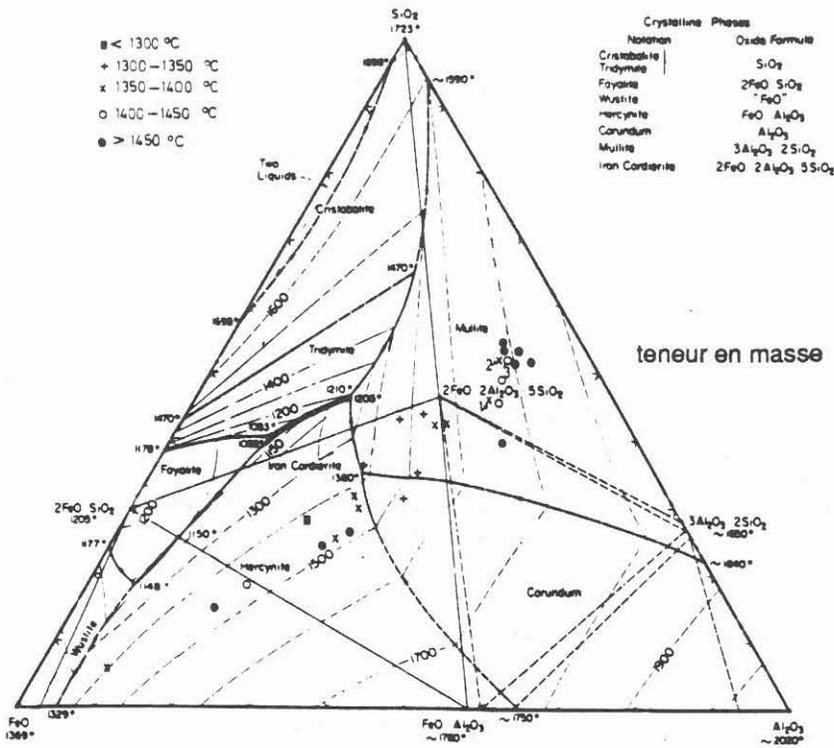


Fig. 153 - Présentation des fusions des cendres des charbons lorrains dans le diagramme d'équilibre FeO - Al₂O₃ - SiO₂

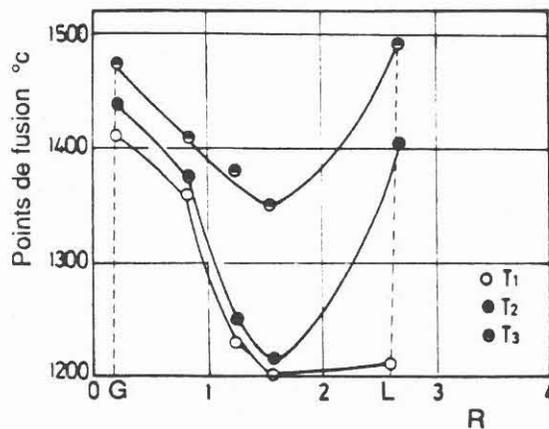


Fig. 154 - Les fusions des cendres et des mélanges de cendres en fonction de l'indice R.

Cendres	Fusibilités °C			compositions chimiques %							
	T1	T2	T3 _{iso}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
G	1410	1440	1475	11,59	4,80	4,97	74,23	1,49	0,54	0,46	0,65
L	1205	1405	1495	41,40	30,71	12,74	2,46	4,98	0,62	3,42	2,15
50%G + 50%L	1360	1375	1410	26,50	17,76	8,86	38,35	3,24	0,58	1,96	1,41
30%G + 70%L	1230	1250	1380	32,46	22,94	5,31	23,99	3,94	0,59	2,56	1,71
20%G + 80%L	1200	1215	1350	35,44	25,53	11,18	16,82	4,28	0,61	2,85	1,85

Tabl. 22 -- Analyses des compositions chimiques et des fusibilités des cendres et de leurs mélanges

à cendres riches en éléments basiques, on peut ajouter du carbonate de calcium. Toutefois, pour les charbons à cendres riches en éléments acides (la plupart des charbons lorrains), il faut ajouter du sable (SiO_2). Par contre, si l'on ajoute du carbonate de calcium dans les charbons à cendres riches en éléments acides, ou du sable dans les charbons à cendres riches en éléments basiques, le point de fusion des cendres sera abaissé.

Dans la figure 154, on constate aussi que l'intervalle entre la température T2 et la température T1 est plus petit dans la cendre G et dans les mélanges que dans la cendres L, qui est riche en éléments acides et en éléments alcalins. Cette observation a aussi été mentionnée dans les résultats précédents.

3 - CONCLUSION

Pendant la combustion des charbons, les matières minérales initiales subissent des décompositions, des transformations et des interactions mutuelles pour produire des phases plus stables à haute température. Le comportement au feu est différent d'un minéral à l'autre, mais aussi d'un mélange à l'autre. On peut mentionner par exemple que la présence de CaO favorise l'absorption de soufre minéral ou organique dégagé pendant la combustion pour former de l'anhydrite. Les interactions à haute température entre les minéraux associés donnent aux cendres une composition minérale très complexe.

Cependant, depuis très longtemps, on a l'habitude de représenter les constituants des cendres par les oxydes qui ne sont pas les formes initiales. Les analyses des cendres aux Rayons-X et à l'Infrarouge sont nécessaires pour identifier les minéraux originels.

Malgré la fausse représentation des constituants des cendres sous forme d'oxydes, l'étude de la fusibilité des cendres est basée souvent sur ces oxydes en raison d'une détermination difficile de la composition minérale de la cendre.

Les études de la fusibilité des cendres des charbons lorrains ont montré que les températures de fusion sont en relation avec la composition chimique exprimée en oxydes divers. La température de fusion d'hémisphère (T2) la plus faible, correspond à une composition de 60% en éléments acides (SiO_2 et Al_2O_3) et 40% en éléments basiques (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O et Na_2O). Des teneurs plus riches et plus pauvres en éléments acides provoquent des élévations des températures de fusion des cendres.

Les interactions entre minéraux et les formations d'eutectiques, souvent entre les éléments acides et les éléments basiques, ont des effets d'abaissement de la température de fusion des cendres. En calculant les proportions en oxydes acides et basiques, on peut maîtriser approximativement la fusion des cendres en réalisant un mélange de cendres de composition chimique différente.

Cependant, d'après les contrôls annuels, la fusibilité des cendres dans les charbons lorrains est peu variable depuis ces dernières années. La température d'hémisphère est souvent comprise entre 1300 et 1400°C.

CHAPITRE VI

LE CHLORE DANS LES CHARBONS LORRAINS

CHAPITRE VI

LE CHLORE DANS LES CHARBONS LORRAINS

1 - INTRODUCTION

Le chlore est un élément mineur dans la houille, il dépasse rarement 1%. Par contre, l'importance de cet élément est très grande en raison de la corrosion dans les chaudières au cours de la combustion des charbons et de la pollution de l'atmosphère.

Des études anciennes ont montré que le chlore est présent dans les charbons sous forme de chlorures, parmi lesquels le chlorure de sodium est le plus abondant (De Waele 1915, Nelson 1953. in Pearce 1986). Plus tard, on a constaté que le chlore des charbons est non seulement minéral, mais aussi sous forme organique (Edgcombe 1956, Daybell 1967. in Pearce 1986). Des études plus récentes ont confirmé la présence de ces deux formes de chlore dans les charbons britanniques (Pearce et Hill 1986).

Dans les charbons lorrains, l'évolution de la teneur en chlore depuis 1965 a montré une tendance de l'acroissement. A l'heure actuelle, cette teneur en chlore est généralement supérieure à 0,30%, sauf dans le siège de La Houve où elle est de 0,20% en moyenne.

2 - LE CHLORE DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Dans le bassin houiller lorrain, des analyses de qualité des eaux souterraines ont été effectuées dans tous les sièges. J. Ricour (1981) a étudié leur minéralisation à l'échelle du bassin, il a défini deux régions à qualités différentes: une faible minéralisation des eaux dans la partie Ouest du bassin (sièges de Faulquemont, de Folschviller et de La Houve) et une forte minéralisation dans la partie Est du bassin (sièges de Vouters, de Reumaux, de Marienau et de Simon). En vertical, il a distingué aussi 3 zones à minéralisation différente selon la profondeur: entre 0 et 700m, les eaux sont moins salines, de type chloruré-calcique; entre 1000 et 1400m, les eaux sont très minéralisées, de type chloruré-sodique et entre 700 et 1000m, on trouve un faciès intermédiaire par un mélange des eaux venues de haut et de bas.

Nous avons étudié la minéralisation des eaux souterraines des sièges en activité, dans la partie Est du bassin. On constate que la teneur en chlore augmente avec la profondeur (fig.155). Entre 300 et 700m, la concentration en chlore dans l'eau est faible; entre 700 et 1000m, cette teneur en chlore a légèrement augmenté; à partir de 1000m, cette concentration croît brutalement et fortement (jusqu'à 68g/l). La minéralisation est d'autant plus forte que la teneur en chlore est élevée; les teneurs en Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} et K^+ augmentent simultanément avec la concentration du chlore. Parmi ces ions, le sodium se présente sous la plus forte teneur, qui est la moitié (en masse) de celle du chlore. Le Ca^{++} et le Mg^{++} occupent la deuxième et la troisième place. Le K^+ se présente généralement en faible quantité (<0,8g/l).

Il semble que le réservoir permo-triasique, la tranche superficielle, a été progressivement "lavé" par l'infiltration d'eau de pluie peu minéralisée. Par contre, les eaux d'exhaure à grande profondeur peuvent être supposées avoir une origine synsédimentaire contemporaine des dépôts carbonifères. L'accroissement de la minéralisation peut être également lié à des apports ioniques des terrains encaissants, dans un

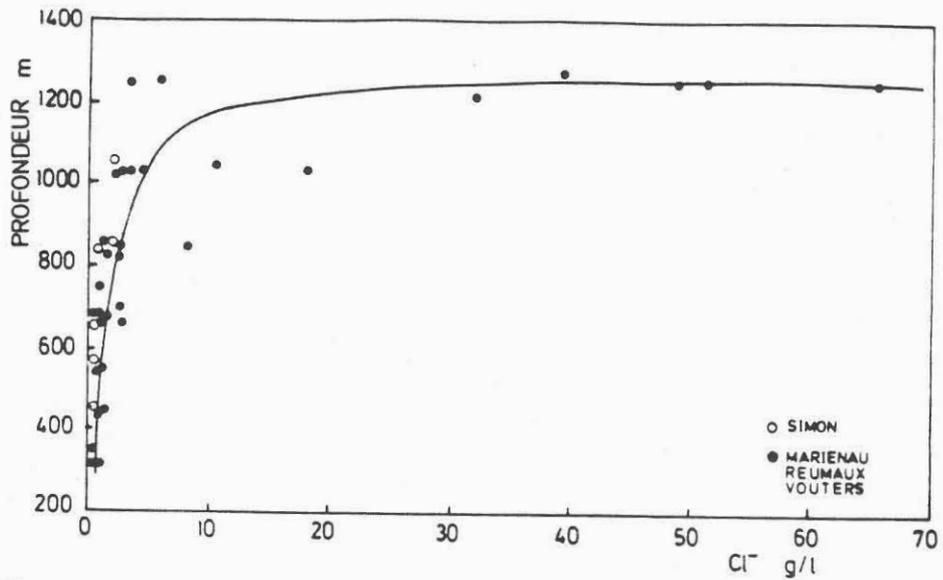


Fig. 155 - Teneurs en chlore dans les eaux souterraines en fonction de la profondeur.

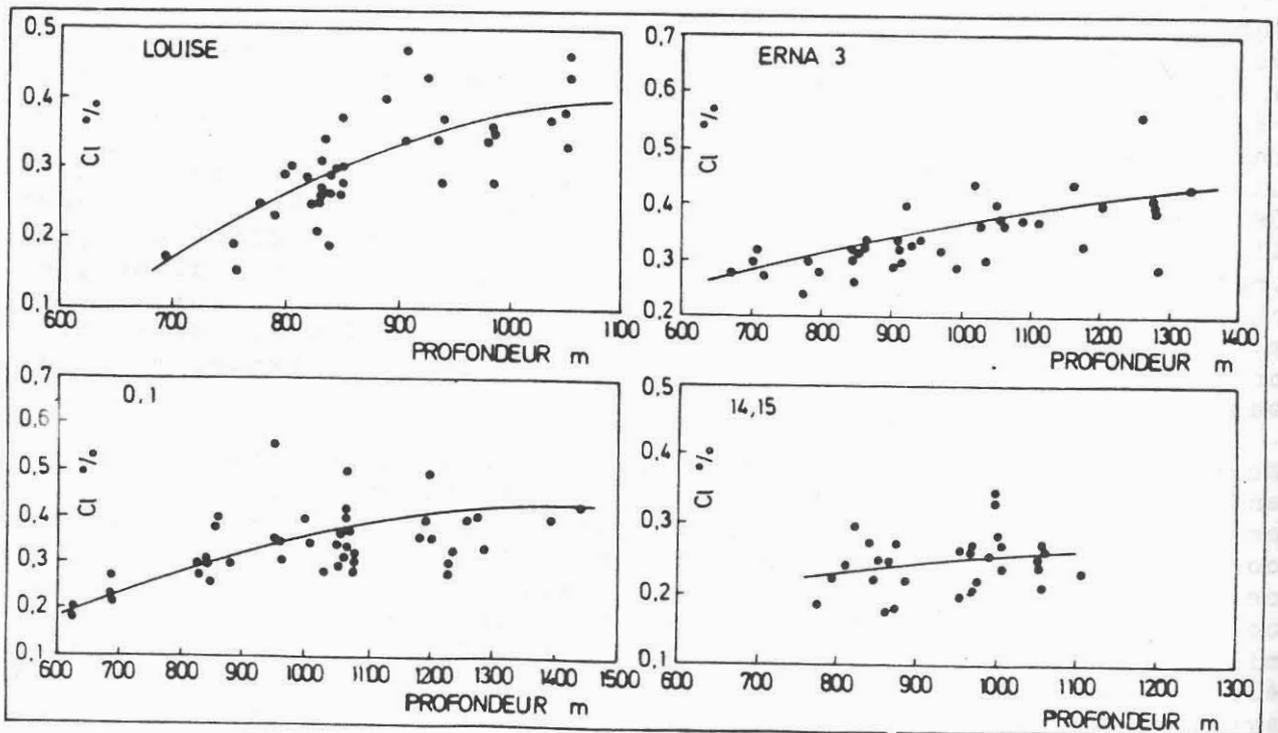


Fig. 156-- Teneurs en chlore dans les veines d'âge différent en fonction de la profondeur.

milieu confiné (J. Ricour 1981).

Les eaux souterraines à forte concentration en chlore circulent dans les veines et dans les stériles et les charbons, il est théoriquement possible que le chlore se dépose dans les pores du charbon ou adsorbé sur la matière organique du charbon.

3 - LE CHLORE DANS LES DIFFERENTES VEINES

Les teneurs en chlore dans les charbons sont analysées par combustion et par récupération de HCl formé au cours de cette combustion. Ces teneurs représentent le chlore total dans les charbons sans indication sur le type de forme qui préexistait (organique ou minéral).

On peut se demander si les eaux souterraines chargées une concentration en chlore sont un facteur qui influence la teneur en chlore dans les charbons lorrains. Pour donner une réponse, on a analysé les teneurs en chlore dans les différentes veines en fonction de la profondeur.

Les teneurs en chlore dans les charbons lorrains exploités ont augmenté depuis une vingtaine années, ce qui correspond à une profondeur croissante de l'exploitation. On a choisi, au siège de Vouters, des veines d'âge différent dans lesquelles a été testée la relation entre la teneur en chlore et la profondeur (fig.156). On constate que chaque veine a une teneur en chlore différente de celle des autres, mais toutes les veines ont une tendance d'augmentation des teneurs en chlore avec la profondeur. Il semble que cette augmentation est plus rapide dans les veines récentes que dans les veines anciennes; celle des veines 14,15 par exemple, est très faible. Cette augmentation de chlore dans les veines avec la profondeur conduit à penser que la forte concentration en chlore dans les eaux souterraines profondes enrichit les charbons en chlore.

Géographiquement, les veines du siège de Simon contiennent des teneurs en chlore plus faibles que celles des veines des 3 autres sièges à profondeur égale. La veine K au siège de Simon a une teneur en chlore de 0,25% en moyenne; par contre, ses correspondantes au siège de Marienau (veine F) et aux sièges de Reumaux et de Vouters (veine Frieda 5) ont des teneurs en chlore respectivement de 0,38% et 0,35% en moyenne. Ces teneurs en chlore relativement faibles sont la règle dans toutes les veines du siège de Simon. De façon concomitante, on constate que les eaux souterraines sont aussi moins chargées en chlore que celles des autres sièges à profondeur égale (fig.155). Il semble encore une fois que les teneurs en chlore des charbons sont liées à la salinité des eaux souterraines.

Stratigraphiquement, on remarque que les Gras intermédiaires et les Gras ont des teneurs en chlore beaucoup plus faibles que celles des Flambants à profondeur égale. Ces charbons à rang élevé ont des faibles teneurs en chlore même à grande profondeur. Il semblerait que les Gras captent moins de chlore dans les eaux souterraines que les Flambants en raison d'une plus faible porosité dans les premières que dans les deuxièmes.

Dans les charbons riches en inertinite à porosité importante (la veine Louise, par exemple), les teneurs en chlore sont faibles à faible profondeur. Par contre, elles peuvent être assez importantes à des grandes profondeurs. Ceci peut être expliqué par une fusinisation qui élimine une partie de chlore organique dans ces charbons. A faible profondeur, ils ont des teneurs en chlore minéral aussi réduites en

raison du "lavage" par les eaux superficielles peu minéralisées. Par contre, à grande profondeur, les eaux souterraines fortement concentrées en chlore peuvent conférer à ces charbons une forte teneur en chlore inorganique dû à une grande porosité dans ces charbons.

Jusqu'à maintenant, on peut provisoirement penser que la forte teneur en chlore des charbons lorrains est liée à la forte concentration en chlore dans les eaux souterraines et à la grande porosité au sein des charbons moins houillifiés. Les études suivantes portent sur le comportement du chlore au chauffage et sur la lavabilité des chlore dans les charbons lorrains afin de connaître la nature du chlore.

4 - LE COMPORTEMENT DU CHLORE AU CHAUFFAGE

Deux échantillons de charbon ont été prélevés au siège de Vouters dans la veine Frieda 5 et dans la veine Erna 3. Celui de la veine Frieda 5 est divisé par un tri à l'oeil en 3 échantillons: Frieda 5 normal (FN), petits bancs de vitrain (FV) et petits bancs de fusain (FF). Tous les échantillons sont séchés à l'air et sont broyés à une granulométrie inférieure à 200 μ .

4.1 - Rôle de la température

3 échantillons de 3g (FN, FV, FF) sont chauffés à l'air pendant une heure à des températures différentes de 170°C, de 200°C et de 220°C. La détermination de la teneur en chlore dans les charbons chauffés et non chauffés est effectuée par la méthode de combustion à haute température (ISO 352). Les résultats sont présentés dans le tableau 23. La figure 157A présente le départ du chlore sur le chlore total, exprimé en pourcentage en fonction de la température.

échantillons	teneur en Cl originelle%	teneur en Cl après chauffage %		
		170°C	200°C	220°C
Frieda 5 (FN)	0,36	0,34	0,29	0,20
Vitrain (FV)	0,36	0,36	0,29	0,22
Fusain (FF)	0,33	0,34	0,29	0,22

Tabl.23 - Teneur en chlore dans les charbons après chauffage préalable

Dans le tableau 23, il apparait que le Fusain présente une teneur en chlore plus faible que le Vitrain et le charbon normal. Au chauffage préalable, le chlore commence à s'évacuer dès la température de 170°C environ. Au delà vers les températures plus hautes, le départ de chlore atteint 40% à 220°C, ce qui représente une élimination du chlore de plus en plus rapide en fonction de la température. D'après la figure 157A, il semble que le départ du chlore est moins important dans le Fusain que dans les deux autres échantillons.

Le départ du chlore par chauffage à ces températures relativement faibles confirme son instabilité dans les charbons lorrains. Ce chlore qui s'élimine au chauffage est sans doute sous forme non minérale, car les chlorures ne se décomposent pas à ces faibles températures.

Les teneurs en soufre de ces charbons chauffés et non chauffés sont aussi déterminées par la méthode de combustion à haute température. Les résultats sont donnés dans le tableau 24 et la figure 157B présente le départ de soufre sur le soufre total, exprimé en pourcentage en fonction de la température. On constate que le départ du soufre au chauffage de FN et de FV est très faible; il est inférieur à 10% jusqu'à 220°C. Par contre, dans le FF, l'élimination du soufre au chauffage est beaucoup plus importante que dans le FN et le FV (18%

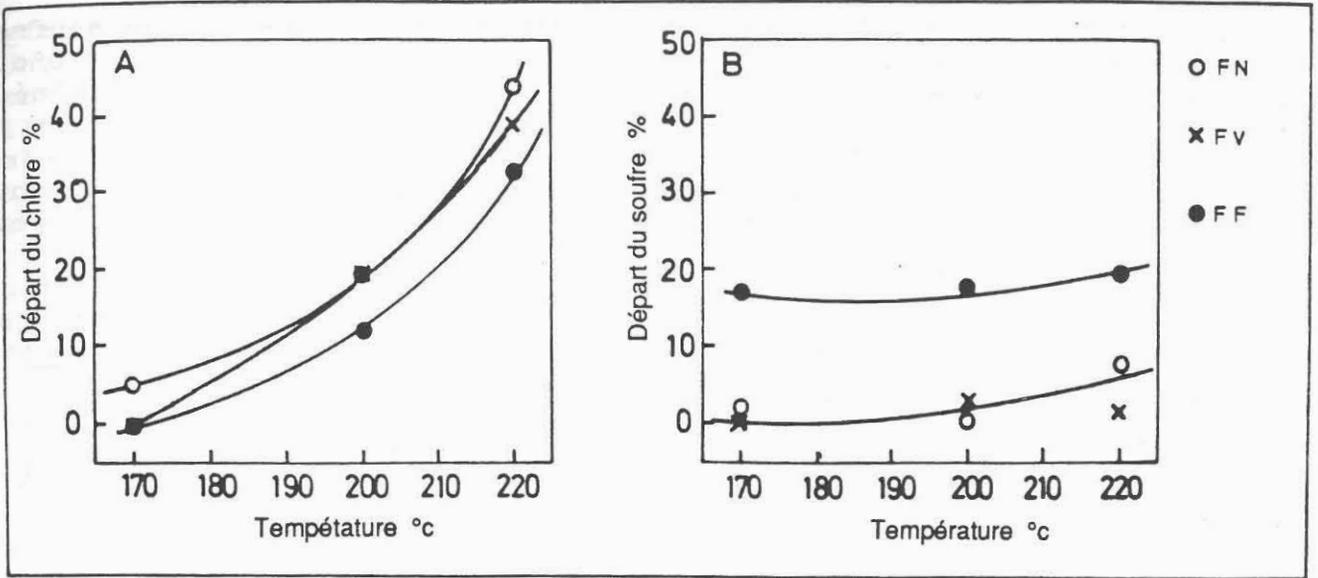


Fig. 157 - Départ du chlore et du soufre au chauffage en fonction de la température.

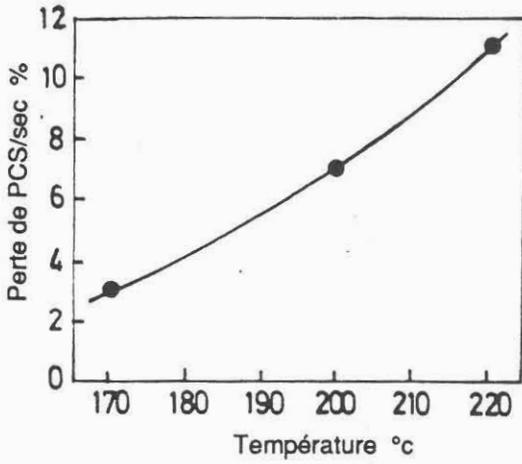


Fig. 158 - Perte de PCS/sec au chauffage à l'air pendant 1 heure en fonction de la température

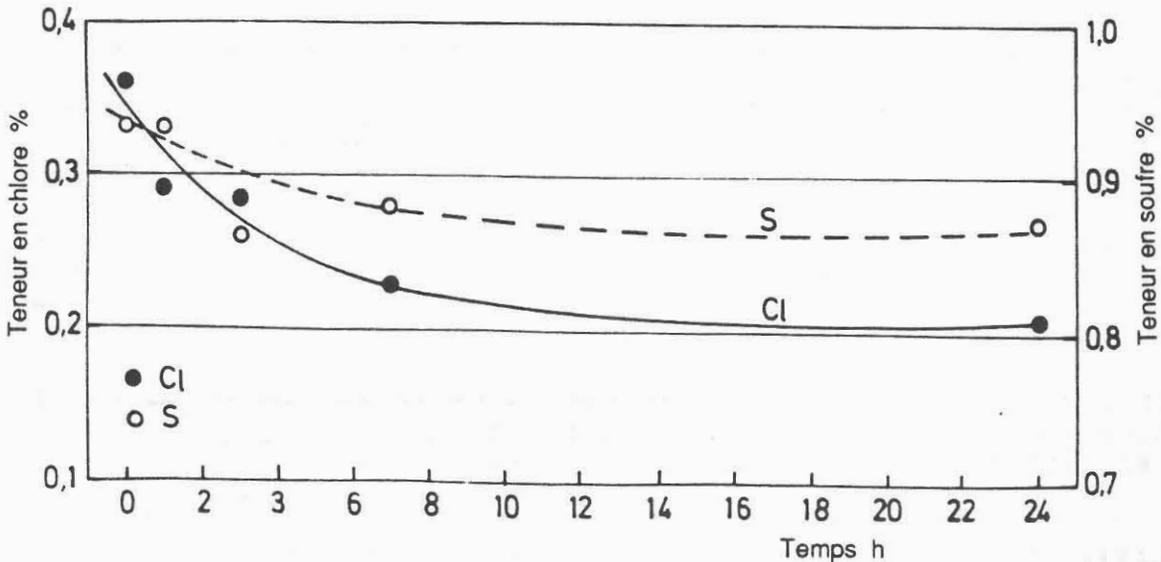


Fig. 159 - Diminution des teneurs en chlore et en soufre au chauffage à 200°C en fonction du temps

environ dès 170°C). L'augmentation du taux de départ du soufre en fonction de la température est très faible entre 170 et 220°C. il semble par ailleurs que le soufre dégageable peut être éliminé dès 170°C.

Les comportements différents au chauffage du chlore et du soufre montrent que ces deux éléments sont indépendants avec non ou peu de liaison entre eux.

Echantillons	Teneurs en S originelles %	Teneurs en S après chauffage %		
		170°C	200°C	220°C
FN	0,93	0,91	0,93	0,86
FV	0,80	0,80	0,78	0,80
FF	0,96	0,80	0,79	0,77

Tabl.24 - Teneurs en soufre dans les charbons après chauffage préalable

La méthode de chauffage des charbons est très efficace pour éliminer le chlore. Elle est pourtant pratiquement inacceptable par les utilisateurs du charbon en raison de la perte du pouvoir calorifique dans les charbons chauffés et de la chaleur nécessaire pour chauffer ces charbons avant leur utilisation. La perte du pouvoir calorifique augmente, comme le départ du chlore, avec la température du chauffage (fig.158). Un chauffage à l'air de 220°C pendant une heure provoque une perte de PCS/sec de 11% environ. Certains auteurs ont montré que la perte du pouvoir calorifique est beaucoup plus faible dans le chauffage en atmosphère neutre (azote par exemple) qu'à l'air, mais l'élimination du chlore est aussi moins efficace (Pearce et al 1986). Il semble que le départ du chlore est plus ou moins lié à l'oxydation du charbon (Pearce et Hill 1986).

4.2 - Rôle du temps de chauffage

Les essais précédents ont montré que l'élimination du chlore des charbons augmente avec l'accroissement de température à temps de chauffage donné. Les essais suivants tendent à mettre en évidence le rôle de la durée de chauffage, à une température définie.

L'échantillon FN est chauffé à l'air à une température constante de 200°C pendant 1h, 3h, 7h et 24h. Les teneurs en chlore et en soufre sont déterminées lors de la combustion dans ces charbons chauffés préalablement et les résultats sont présentés dans la figure 159. On constate que le départ du chlore est de moins en moins rapide suivant le déroulement du temps. Après un séjour de 10h dans le four, le départ du chlore devient très faible. Ceci montre que le chlore se dégage assez rapidement pour ce qui peut se dégager, mais qu'il subsiste des restes plus stables au chauffage. Il s'agit probablement de formes de chlore différentes.

Sur la figure 159, on note aussi que la perte de soufre au chauffage en fonction du temps est assez faible et que le dégagement de soufre a lieu essentiellement au début du chauffage.

5 - LAVABILITE DU CHLORE

5.1 - Lavage du chlore dans l'eau à température ambiante

Quatre échantillons de 10g chacun (FN, FV, FF, Erna 3) sont mis dans 4 flacons contenant 450ml d'eau déminéralisée. Chaque flacon est

agité par un agitateur magnétique et les prélèvements de la solution sont effectués à 10, 30, 60, 120 et 1440 minutes. Les analyses de la teneur en chlore dans les solutions prélevées sont effectuées après des filtrations. L'appareil utilisé pour le dosage du chlore dans les solutions est un Memotitrator mettler DL 40 GP. Les teneurs en chlore soluble dans l'eau sont présentées dans le tableau 25. On constate que la solubilité du chlore dans l'eau est très faible, inférieure à 15% du chlore total après un lavage de 24h. La quantité de chlore soluble augmente avec le temps du lavage, malgré un taux d'augmentation très faible. La plupart du chlore soluble se dissout dans l'eau dès les premières 10 minutes.

échantillons	teneur en Cl originelle %	chlore soluble / chlore total %				
		10mn	30mn	60mn	120mn	1400mn
FN	0,36	----	7,61	11,1	12,0	13,0
FV	0,36	----	9,10	----	9,84	9,85
FF	0,33	10,7	11,1	----	12,3	13,7
Erna 3	0,41	----	8,77	----	8,80	13,8

Tabl.25 - Lavage du chlore dans l'eau à température ambiante

Il semble que la solubilité du chlore est plus faible dans le FV que dans le FF qui est riche en fusinite. On pourrait penser que le chlore soluble dans l'eau était un chlore minéral (NaCl par exemple). Le Fusain qui est plus poreux contient un pourcentage de chlore minéral plus important que le Vitrain.

La faible solubilité du chlore dans l'eau pourrait confirmer que le chlore minéral se présente en faible proportion dans les charbons lorrains.

5.2 - Lavage du chlore dans l'eau chaude (60°C)

Deux échantillons de 4g chacun (FN et Erna 3) sont lavés dans 200ml d'eau chaude (60°C) en assurant une agitation magnétique. Les prélèvements des solutions sont effectués à 10 et 120 minutes et les dosages du chlore dans ces solutions prélevées sont faites après des filtrations. Les résultats sont présentés dans le tableau 26, on constate que la solubilité du chlore est plus grande dans l'eau chaude que dans l'eau froide (17,1% contre 12,0% pour FN). La quantité de chlore soluble dans l'eau chaude augmente aussi avec le temps du lavage. De ce fait, deux hypothèses peuvent être proposées:

- une dissolution plus complète de chlore minéral dans l'eau chaude que dans l'eau froide
- il y aurait eu une dissolution de chlore non minéral dans l'eau chaude

échantillons	teneur en Cl originelle %	chlore soluble / chlore total %	
		10mn	120mn
FN	0,36	12,6	17,1
Erna 3	0,41	----	14,3

Tabl.26 - Lavage du chlore dans l'eau chaude (60°C)

4.3 - Lavage du chlore par différentes solutions inorganiques

Deux échantillons de 4g chacun (FN et Erna 3) sont "lavés" à la

température ambiante dans différentes solutions inorganiques (H₂O, NaOH, HNO₃, H₂SO₄, NaCO₃) de 200ml chacune, en assurant une agitation magnétique pendant une heure. Les dosages du chlore sont faits dans les solutions après filtration. Les résultats sont donnés dans le tableau 27.

échantillons	chlore soluble / chlore total %				
	H ₂ O	0,05M NaOH	0,05M HNO ₃	0,05M H ₂ SO ₄	0,1M Na ₂ CO ₃
FN	11,1	10,1	12,1	8,90	13,2
Erna 3	8,80	10,9	17,5	8,80	17,8

Tabl.27 - Lavage du chlore dans différentes solutions inorganiques à température ambiante

Dans ce tableau, on constate que la solubilité du chlore dans la solution de NaOH est voisine de celle dans l'eau. Par contre, cette solubilité est plus faible dans la solution de H₂SO₄ que dans l'eau. Certains auteurs interprètent ce phénomène par une diminution de la solubilité du chlore dans une solution en présence d'ions à charge électronique élevée comme le SO₄²⁻ (Pearce et Hill 1986). On note que la solubilité du chlore dans HNO₃ est plus élevée dans l'eau; il s'agit probablement d'échanges ioniques entre NO₃⁻ et Cl⁻ dans la solution. Enfin, la solubilité du chlore est plus élevée dans une solution de Na₂CO₃ que dans l'eau. Il semble que le Na₂CO₃ favorise la dissolution du chlore en créant des NaCl solubles.

5.4 - Lavage du chlore dans les charbons préchauffés

L'échantillon FF a subi un chauffage à l'air à 170°C, 200°C et 220°C pendant une heure. ces charbons préchauffés sont lavés à l'eau à la température ambiante sous une agitation magnétique pendant 2h. Les dosages du chlore soluble dans l'eau sont faits après filtration. Les résultats sont présentés dans le tableau 28.

	teneur en Cl avant chauff. %	teneur en Cl après chauff. %	Cl soluble Cl avant chauff %	Cl soluble Cl après chauff %
FF non chauffé	0,33	----	12,3	----
chauffé à 170°C	0,33	0,33	13,2	12,1
chauffé à 200°C	0,33	0,29	12,2	13,9
chauffé à 220°C	0,33	0,22	16,3	24,5

Tabl.28 - Lavage du chlore dans les charbons préchauffés

Dans ce tableau, on constate que le pourcentage de chlore soluble/ chlore total après chauffage préalable augmente avec la température. Ceci peut être expliqué par la concentration de chlore minéral pendant le chauffage, due à un départ de chlore non minéral. On note aussi que le pourcentage de chlore soluble / chlore total avant chauffage sont identiques dans les charbons chauffés à 170°C et à 200°C et égaux à ce qu'ils étaient dans les charbons non chauffés (13% environ, tabl.22). Ceci nous fait penser que le chlore qui se dégage au chauffage n'est pas soluble dans l'eau et que le chlore soluble ne sont pas, eux non plus, dégaugeables au chauffage. Les charbons chauffés à 220°C ont une solubilité du chlore plus importante que celle des charbons non chauffés (16,3% contre 12,3%). Il semble donc qu'une oxydation

par le chauffage à l'air provoque une déstabilisation du chlore non minéral et favorise la solubilité du chlore dans l'eau. Les auteurs anglais ont montré aussi que la solubilité du chlore augmente avec le temps de stockage du charbon et qu'elle serait liée à son oxydation naturelle du charbon (Pearce et Hill 1986).

5.5 - Lavage des charbons à l'eau chaude (60°C) en ajoutant Na₂CO₃

Puisque la solubilité du chlore dans l'eau augmente en présence de Na₂CO₃ (voir 5.3), on a lavé deux échantillons (FN et Erna 3) dans l'eau chaude en ajoutant de la poudre de Na₂CO₃ (4g de charbon, 200ml d'eau et 1g de Na₂CO₃). Les lavages ont duré 2h et les dosages de chlore dans les solutions sont faits après de filtration sur papier. Les résultats sont présentés dans le tableau 29.

	chlore soluble / chlore total %	
	FN	Erna 3
Na ₂ CO ₃ (0,05M)	17,1	12,2

Tabl.29 - Lavage du chlore à l'eau chaude (60°C) en présence de Na₂CO₃

Dans ce tableau, on constate que les solubilités du chlore de ces deux échantillons sont voisines de celles dans l'eau chaude sans présence de Na₂CO₃ (tabl.26). L'effet de Na₂CO₃ n'est donc pas observable, ce qui est différent du lavage à l'eau froide en présence de Na₂CO₃.

5.6 - Lavage des mélanges (charbon + Na₂CO₃) préchauffés

Deux échantillons (FN et Erna 3) sont mélangés avec la poudre de Na₂CO₃ (5g de charbon et 1g de Na₂CO₃). On place ces deux mélanges dans une étuve à 200°C pour un chauffage à l'air pendant une heure. Les mélanges chauffés sont ensuite lavés à l'eau froide pendant aussi une heure. Les dosages de chlore dans les deux solutions après lavage sont effectués et les résultats de la solubilité du chlore sont donnés dans le tableau 30.

échantillons	chlore soluble / chlore total %
FN	28,1
Erna 3	32,9

Tabl.30 - Lavage du chlore dans l'eau froide de mélanges (charbon+Na₂CO₃) préchauffés

Dans ce tableau, on constate que la solubilité du chlore de ces deux mélanges est beaucoup plus élevée que celles des lavages décrits ci-dessus. Elle est aussi beaucoup plus forte que celle des charbons chauffés dans les mêmes conditions, mais sans Na₂CO₃ (Tabl.28). Il semble qu'il existe une formation du NaCl soluble par une réaction entre le Na⁺ du Na₂CO₃ et le Cl⁻ non minéral du charbon. En réalité, les chlores libérés au cours du chauffage se dégagent sous forme de HCl; celui-ci peut réagir avec le carbonate de sodium pour une fabrication de NaCl soluble qui augmente la solubilité du chlore des charbons.