

16/90

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة الجامعات

Ministère aux Universités

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



Présenté par : Mr. Ouassini HADJADJ - AOUL
Ingénieur

pour l'obtention du diplôme de MAGISTER en Génie - Chimique

**CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION
DES ECHANTILLONS DE CHARBONS ALGERIENS
DE LA REGION DE BECHAR**

Soutenu le 27 Juin 1990 devant le jury composé de :

- | | | |
|-------------------------------|---|--------------|
| Monsieur S.E. CHITOUR | Professeur E.N.P. | Président |
| Monsieur A. AIT OUYAHIA | Maître de conférences | Examineur |
| Madame N. MESBOUA | Maître de conférence E.N.P. | Examinatrice |
| Monsieur S. GUERRAK | Maître de conférence E.N.P. | Examineur |
| Monsieur R. BELABBES | Professeur E.N.P. | Rapporteur |
| Monsieur A. BELHAOUES | Directeur C.R.D.
Sonatrach - Boumerdès | Invité |
| Monsieur B. TOUAHRI | Directeur C.R.D.
EREM - Boumerdès | Invité |

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



Présenté par : Mr. Ouassini HADJADJ - AOUL

Ingénieur

pour l'obtention du diplôme de MAGISTER en Génie - Chimique

**CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION
DES ECHANTILLONS DE CHARBONS ALGERIENS
DE LA REGION DE BECHAR**

Soutenu le 27 Juin 1990 devant le jury composé de :

Monsieur S.E. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Président
Monsieur A. AIT OUYAHIA	Maître de conférences	Examineur
Madame N. MESBOUA	Maître de conférence E.N.P.	Examinatrice
Monsieur S. GUERRAK	Maître de conférence E.N.P.	Examineur
Monsieur R. BELABBES	Professeur E.N.P.	Rapporteur
Monsieur A. BELHAOUES	Directeur C.R.D. Sonatrach - Boumerdès	Invité
Monsieur B. TOUAHRI	Directeur C.R.D. EREM - Boumerdès	Invité

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à rendre un hommage particulier à //)onsieur A.OUABDESLAM, ancien directeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, dont la sagesse, la disponibilité et la générosité m'ont grandement aidé à persévérer dans mon travail.

Que //)onsieur Le Professeur R.BELABBES, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et accepté de le diriger, trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude. Son expérience et sa rigueur scientifique ont permis de me guider utilement dans ma démarche. L'intérêt, qu'il a constamment accordé à l'aboutissement de ce travail, a été pour moi un motif supplémentaire d'assiduité.

Je remercie vivement //)onsieur Le Professeur S.E CHITOUR de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le Jury.

Aussi, je tiens à remercier les membres du Jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail. Je cite:

- //)adame N.MESBOUA, Maître de conférences à l'ENP, qui a bien voulu évaluer ce travail.

- //)onsieur S.GUERRAK, Maître de conférences à l'ENP qui a bien voulu juger ce travail et dont je ne saurai le remercier suffisamment pour sa précieuse collaboration et ses conseils judicieux.

- //)onsieur A.AIT OUYAHIA, Maître de conférences

- //)onsieur A.BELHAOUES, Directeur du CRD-Sonatrach de Boumerdès

- //)onsieur B.TOUAHRI, directeur du CRD-EREM de Boumerdès

J'exprime tous mes remerciements à //)onsieur A.AMMAR, directeur de l'EREM de Béchar, pour toute sa sollicitude lors de mon de séjour à Béchar pour l'opération d'échantillonnage.

Toute ma reconnaissance à //)onsieur M.MAKHOUS, responsable de service au Centre de Recherche et Développement-Sonatrach de Boumerdes, pour l'assistance sans réserve qu'il m'a toujours accordé. Son enthousiasme dans le travail, sa curiosité scientifique et sa conception moderne des relations humaines, resteront pour moi un exemple.

A //)onsieur Driss BENAHMED et sa famille, je dois marquer toute ma reconnaissance pour m'avoir soutenu et encouragé dans les circonstances les plus difficiles.

/)/)es plus vifs remerciements vont:

- à /)/)onsieur D.DOUCANOV, ex Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique.

- à /)/)adame C.HURISSE, responsable de la Bibliothèque Centrale de l'Institut Français du Pétrole à Reuil-Malmaison (France), pour sa sollicitude sans réserve dans l'accomplissement de ma recherche bibliographique.

- à /)/)onsieur M.GHLIS, Université de JUSSIEU, Paris VI.

- à /)/)onsieur T.SALHI, responsable à la direction des Laboratoires de l'EREM de Boumerdès.

- à l'ensemble du personnel CRD-Sonatrach de Boumerdès, en particulier à Mr M.BELKADI (Lab. R-X), Mlle O.HEDROUG (Lab.géochimie minérale) et Mme BENCHEIKH (Lab. géochimie organique).

- à /)/)onsieur A.FITOURI, responsable du Laboratoire Contrôle de qualité du coke et charbon-Complexe Sidérurgique d'El Hadjar Annaba.

- à /)/)onsieur Le Professeur KAJIMA MULENGI du Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse de l'INES de Tlemcen.

- à l'ensemble du personnel du Centre de Calcul de l'ENP, en particulier, à /)/)essieurs Hamid SARI et A.A. BANAT.

- à /)/)essieurs Mohammed KEBBOUR et Mourad LARAS.

- à /)/)onsieur Youcef DJELLOULI, Maître Assistant à l'Université d'ORAN.

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION	1
C H A P I T R E P R E M I E R	
I-LOCALISATION, NATURE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS .. DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES	6
I.1-Situation géographique et aperçu géologique	7
I.2-Nature et préparation des échantillons de charbons étudiés	11
I.2.1-Nature des échantillons de charbons	11
I.2.2-Préparation des échantillons de charbons	12
C H A P I T R E D E U X I E M E	
II-CLASSIFICATION DES ECHANTILLONS DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES	14
II.1-Origines du charbon	15
II.2-Constitution pétrographique	16
II.3-Critère de type et de rang	20
II.4-Pouvoir réflecteur de la vitrinite ou réflectance	20
II.5-Analyse immédiate	24
II.5.1-Humidités (W_{ex} ; W_{hy} ; W_t)	24
II.5.2-Teneur en cendres (A)	26
II.5.3-Matières volatiles (MV)	28
II.5.4-Pouvoir calorifique supérieur (Pcs)	30
II.5.5-Teneur en carbone fixe (C_f)	37
II.5.6-Résultats et conclusions de l'analyse immédiate	37
II.6-Analyse Élémentaire	39
II.6.1-Analyse du carbone, hydrogène et azote par la technique "CHN"	40
II.6.2-Analyse du soufre par la méthode Eschka	41
II.6.3-Carbone minéral	43
II.7-Résultats et conclusions de l'analyse élémentaire	43
II.8-Conclusion générale	44

C H A P I T R E T R O I S I E M E

III-CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES	46
III.1-Constituants minéraux des charbons	47
III.1.1-Matières minérales de constitution	47
III.1.2-Matières minérales de mélanges	47
III.1.3-Rôle et importance de la matière minérale dans la reconversion du charbon	47
III.2-Analyse des minéraux du charbon	49
III.2.1-Préparation des échantillons à l'analyse	50
III.2.1.1-Fusion des cendres des échantillons de charbons étudiés	50
III.2.1.2-Déminéralisation des échantillons de charbons étudiés	51
III.2.1.2.1-Fusion Alcaline des Sulfates(SO₄²⁻)	51
III.2.1.2.2-Dissolution des carbonates et de la pyrite	
III.2.1.2.3-Dissolution des silicates et aluminates ..	52
III.2.1.3-Extraction au benzène des échantillons de charbons bruts étudiés	53
III.3-Caractérisation de la partie minérale des échantillons de charbons étudiés	54
III.3.1-Analyse par diffraction-RX	54
III.3.2-Analyse par microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde	56
III.3.3-Analyse par spectroscopies d'émission inductive et d'absorption atomiques	65
III.4-Caratérisation de la partie organique des échantillons de charbons étudiés	70
III.4.1-Analyse par diffraction-RX	72
III.4.2-Spectroscopie d'absorption infrarouge	72
III.4.3-Analyse en Résonance magnétique nucléaire (RMN protonique)	83

C H A P I T R E Q U A T R I E M E

IV-ETUDE PRELIMINAIRE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE
PAR THERMOGRAVIMETRIE DES ECHANTILLONS
DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES 88

IV.1-THERMOBALANCE 89

IV.1.1-La balance 91

IV.1.2-Four 1000°C 92

IV.1.3-Chambre d'analyse 93

IV.1.4-Circuit de gaz 93

IV.1.5-Mesure et contrôle de température 93

IV.2-Protocole opératoire 94

IV.3-Résultats et discussions 95

V- Conclusions.....103

Bibliographie.....106

Liste des symboles et abréviations utilisés

A	(%)	: teneur en cendres
A/sec	(%)	: teneur en cendres rapportée à l'échantillon sans son humidité
A-III		: échantillon de charbon prélevé du bassin d'Abadla
A en indice		: relatif à l'échantillon brut
B en indice		: relatif à l'échantillon déminéralisé
C en indice		: relatif aux cendres de l'échantillon
C _f	(%)	: teneur en carbone fixe
C _m	(%)	: teneur en carbone minéral
C _{org}	(%)	: teneur en carbone organique
Coef.ox.		: coefficient d'oxydation d'élément chimique pris sous sa forme la plus stable
c	(°C)	: correction de température due à l'échange de chaleur avec l'extérieur
dm/dt (mg/mn)		: vitesse de décomposition de l'échantillon étudié par thermogravimétrie ou pentes en tout point de son thermogramme
E		: Exinite
I		: Inertinite
K	(μV/μg)	: sensibilité de l'appareillage "CHN" vis à vis de chacun des éléments N, C et H.
K-I		: échantillon de charbon prélevé du bassin de Bechar-Kenadsa
k ₁	(°C/mn)	: valeur moyenne de l'abaissement de la température initiale par minute observée lors de la période préliminaire.
k ₂	(°C/mn)	: valeur moyenne de l'abaissement de la température maximale par minute observée lors de la période finale.
L _i		: Intensité de lumière réfléchie
L _r		: Intensité de lumière incidente
MM		: Matières minérales
MV	(%)	: indice de matières volatiles
MV/sec	(%)	: indice de matières volatiles rapporté à l'échantillon sans son humidité
MV/pur	(%)	: indice de matières volatiles rapporté à l'échantillon sec et sans cendres
m _d	(%)	: moyenne du diapason de réflectance
n	(mn)	: temps écoulé depuis la mise à feu jusqu'à l'instant où la température maximale est atteinte
n'	(mn)	: temps écoulé depuis la mise à feu jusqu'à l'instant où l'élevation de température atteint les 6/10 de l'écart de température (T _m - T _i)

E

- n_p : nombre de points de vitrinite observés
 Pcs (cal/g) : pouvoir calorifique supérieur
 Pcs/sec (cal/g) : pouvoir calorifique supérieur rapporté à l'échantillon sans son humidité
 $Pcs/s.cendres$ (cal/g) : pouvoir calorifique supérieur rapporté à l'échantillon sans cendres mais avec son humidité de rétention.
 Pcs/pur (cal/g) : pouvoir calorifique supérieur rapporté à l'échantillon sec et sans cendres
 R (%) : pouvoir réflecteur de la vitrinite ou réflectance
 $SK-II$: échantillon de schiste prélevé du bassin Béchar-Kenadsa
 T_i (°C) : température initiale
 T_m (°C) : température maximale
 V : Vitrinite
 W_{ex} (%) : teneur en humidité externe
 W_{hy} (%) : teneur en humidité de rétention ou hygroscopique
 W_t (%) : teneur en humidité totale
 $\sqrt{\quad}$: vibration de valence
 $\sqrt{\delta}$: vibration de déformation

I N T R O D U C T I O N

Préoccupation majeure de l'heure, la question de la satisfaction de la demande énergétique, se pose avec acuité pour l'économie mondiale contemporaine. Face à une évolution croissante des besoins énergétiques, les hydrocarbures continuent d'occuper la place prééminente. Mais est-ce à dire, qu'il s'agit là d'une situation irréversible. En fait, les données actuelles démontrent que les réserves d'hydrocarbures, de par le monde, enregistrent une nette stagnation, et l'histoire récente nous enseigne que le marché pétrolier demeure en proie, à une instabilité chronique des prix.

Les "Chocs pétroliers" subis, à différentes périodes, par les économies occidentales développées, ont conduit ces pays à s'engager dans des programmes de développement d'énergie de substitution. Ainsi, le retour aux combustibles fossiles solides et, en particulier le charbon, a été sérieusement envisagé. Avec des réserves énormes prouvées et une répartition équilibrée, à travers la planète, le charbon apparaît comme une solution crédible, à la satisfaction de la demande énergétique, dans une perspective à moyen terme, et en attendant le développement et la maîtrise d'autres formes d'énergies nouvelles, notamment, les technologies solaires.

L'intensité, prise par les problèmes énergétiques, au cours des dernières décennies, dicte l'engagement d'une réflexion cohérente et rationnelle quant au choix de l'énergie à adopter. Il est évident que ce choix ne peut s'opérer sans qu'il soit tenu compte des implications sur les coûts de productions. Il faut souligner, cependant, que ce choix n'est pas toujours aisé, en ce qu'il est dépendant de considérations techniques, économiques, politiques et stratégiques.

Notons, par ailleurs, qu'il est hautement coûteux et difficile de changer, du jour au lendemain, de source d'énergie.

L'option pour telle ou telle source énergétique ne peut s'effectuer que par rapport au degré d'indépendance qui en résulte pour le pays.

Globalement, les sources d'énergies disponibles, concernent les combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel), l'électricité, les énergies nouvelles et renouvelables, l'énergie nucléaire, ...

L'électricité peut être produite, soit à partir de combustibles fossiles, soit à partir d'uranium pour la filière électronucléaire. Aussi, l'électricité peut avoir pour origine l'hydraulique, la géothermie, ...

Pour le nucléaire, en dépit du fait que les réserves d'uranium paraissent plus abondantes qu'on le croyait, l'énergie nucléaire demeure sujette à des controverses. Il faut relever, à ce propos, que les récents accidents des centrales nucléaires de Three Mile Island (USA) et de Tchernobyl (URSS), ont transformé l'espoir mis dans le nucléaire en déception [1].

Devant la perspective d'épuisement des énergies non renouvelables, on s'intéresse de plus en plus, dans les milieux industriels, à la biomasse et aux énergies non renouvelables. En effet ces dernières années les pays industrialisés ont fait de la réutilisation des déchets, une nécessité imposée par la conjoncture économique internationale.

En ce qui concerne les énergies nouvelles, l'énergie éolienne est appelée à jouer un rôle non négligeable, particulièrement, dans les zones enclavées et les sites isolés où le recours aux énergies classiques ne peut se faire qu'à des coûts exorbitants. En ce qui concerne l'énergie solaire, elle est l'objet d'un intérêt croissant de la part de nombre de pays tant développés qu'en voie de développement dont l'Algérie. Cet intérêt s'explique essentiellement par le fait que la quantité d'énergie solaire reçue par notre planète excède de loin les besoins de l'humanité.

Les "Economies d'énergies" font l'objet d'un engouement tout particulier de la part des pays développés. Ce moyen de valorisation énergétique vise l'élasticité qui s'attache à la quantité d'énergie requise, et la quantité effectivement utilisée dans tel ou tel but. Autrement dit, il est possible d'utiliser

moins d'énergie qu'on ne le fait à l'heure actuelle pour atteindre le même but. Cela, cependant, nécessite un renouvellement de la nature des biens d'équipements et une constante évolution des comportements individuels à tous les niveaux et dans tous les secteurs [2].

Pour l'heure, l'utilisation du charbon et des combustibles fossiles solides, en général, apparaît comme indispensable, compte tenu de l'importance des réserves prouvées par rapport à celles des hydrocarbures. Il en résulte que cette option peut présenter, à moyen terme, une plus grande sécurité en matière d'approvisionnement. En effet, le marché de l'énergie est dominé par l'incertitude, en raison des enjeux stratégiques qui l'emportent de loin sur les strictes considérations économiques. De fait, il y a lieu de tenir compte de l'influence qu'exercent les prix sur la décision des utilisateurs.

Par ailleurs, les notions d'efficacité et de rendement sont deux paramètres à prendre en considération dès lors qu'on a décidé de recourir à nouveau au charbon.

Ce que l'on peut avancer avec certitude et indépendamment du sort qui lui sera fait dans l'avenir, est que le charbon a incontestablement marqué la civilisation industrielle d'une empreinte profonde.

La recherche sur le charbon a commencé avec la révolution industrielle, à la fin du 18^{ième} siècle, avant qu'elle ne devienne, en 1830, une discipline scientifique [1],[3].

La pétrographie et la chimie du charbon furent deux axes principaux de cette discipline.

D'autre part, la recherche scientifique sur le charbon a évolué sur plusieurs périodes entre 1913 et 1963. Ce fut l'époque classique et l'âge d'or, couronnés par la mise au point des procédés Fischer-Tropch et d'hydrogénation de Bergius (1913-1931).

De 1963 à 1973, ce fut une période de déclin. Enfin, la crise de 1973, a ressuscité de nouveau l'intérêt au charbon [4].

Van Krevelen dans son livre "Coal Typology, Chemistry, Physics and Constitution" [1],[3], insista particulièrement sur l'étude

profonde de la structure des charbons et leur propriétés physiques et chimiques, susceptibles d'aider toute investigation relative aux problèmes pratiques de la combustion, de la carbonisation, de la liquéfaction et de la gazéification des charbons.

En Algérie, les principaux bassins carbonifères susceptibles de contenir des gisements intéressants, en charbon, se situent dans le Sud-Oranais. Il s'agit des bassins de Béchar-Kenadsa, d'Abadla, et de Mézarif [5],[6].

Dans l'ensemble, les réserves cumulées de ces bassins sont estimés à près de 300 millions de tonnes[7]. En outre, notre pays, dans son ensemble, recèle des ressources importantes en lignite et en schistes bitumineux. Les ressources disponibles en charbon, en lignite et en schistes bitumineux que contient chaque région, doivent s'inscrire dans le cadre de l'effort de développement local pour la promotion des potentialités existantes et le renforcement de l'autonomie interne. Ces combustibles fossiles solides, en particulier le charbon, doivent s'inscrire dans la même dynamique de développement qui vise à promouvoir l'emploi des énergies nouvelles et renouvelables. Un certain nombre d'expériences devraient être réalisées sur une grande échelle, afin que l'on puisse déterminer avec précision la méthode la plus efficace. Cela, doit se traduire par une application étudiée et avantageuse des innovations en matière de technologie et de gestion, tout en s'efforçant de faire face à la demande continue en charbon dans le court terme. Aussi, faudrait-il envisager l'utilisation du charbon dans le cadre d'une stratégie d'exploitation rationnelle et planifiée à long terme.

L'utilisation des combustibles fossiles solides, et le charbon en particulier, peut s'inclure dans un système énergétique plus équilibré où l'on s'acheminera vers la consommation des hydrocarbures que dans certains cas particuliers. Cela ne signifie pas que l'on devrait adopter des technologies non rentables. Bien au contraire, toute option d'emploi du charbon, devrait être précédée d'une étude de caractérisation. C'est pourquoi, dans la présente étude, nous nous sommes attachés à la caractérisation des combustibles fossiles solides de la région de Béchar.

CHAPITRE PREMIER

LOCALISATION, NATURE ET
PREPARATION DES ECHANTILLONS
DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES

Les bassins carbonifères susceptibles de contenir des gisements houillers se situent principalement dans le sud-ouest algérien et principalement dans la région de Béchar. Aussi, nous sommes-nous intéressés uniquement à cette région que nous présentons ci-dessous.

I.1- Situation géographique et aperçu géologique

Sur les figures 1 et 2 sont présentées respectivement la carte d'ensemble du bassin de Béchar[8] et celle du site carbonifère de cette région[6]. Comme le montrent ces deux figures, le site est bordé au nord par le Djebel Grouz, à l'ouest par les monts de l'Ougarta et le Tafilalt, au sud par la vallée de la Saoura comprise entre le Hammada du Guir à l'ouest et le Grand Erg occidental qui le limite également vers l'est. Ce site se présente sous la forme d'une vaste voûte anticlinale flanquée de part et d'autre de trois bassins houillers qui sont respectivement le bassin de Béchar-Kenadsa au nord-ouest, le bassin de Abadla au sud-ouest et le bassin de Mézarif-Nekheila à l'est; les deux chaînes majeures Djebel Béchar et Djebel Mézarif constituant l'anticlinal médian de la Zousfana [8].

Le bassin de Béchar-Kenadsa s'étend à 20 Km à l'ouest de Béchar, et est situé à environ 700Km au sud de la côte méditerranéenne, entre l'Atlas saharien au nord, la bordure du Grand Erg occidental à l'est et le Hammada du Guir à l'ouest. Ce bassin est localisé dans la partie nord-ouest du sud oranais. Ce bassin est couvert en majorité de dépôts du crétacé, du tertiaire et du quaternaire [6],[8],[9].

Le bassin de Abadla situé à 60Km au sud-est de Béchar occupe la partie sud-ouest de la région du sud-oranais. Au nord, il est séparé du bassin de Béchar-Kenadsa par l'anticlinal de Chebket Mennouna, et à l'est, l'anticlinal de la Zousfana le sépare du bassin de Mézarif. Vers le sud-ouest, les affleurements du carbonifère sont marqués par les sédiments du néogène ou fin de l'ère tertiaire [6],[7],[10].

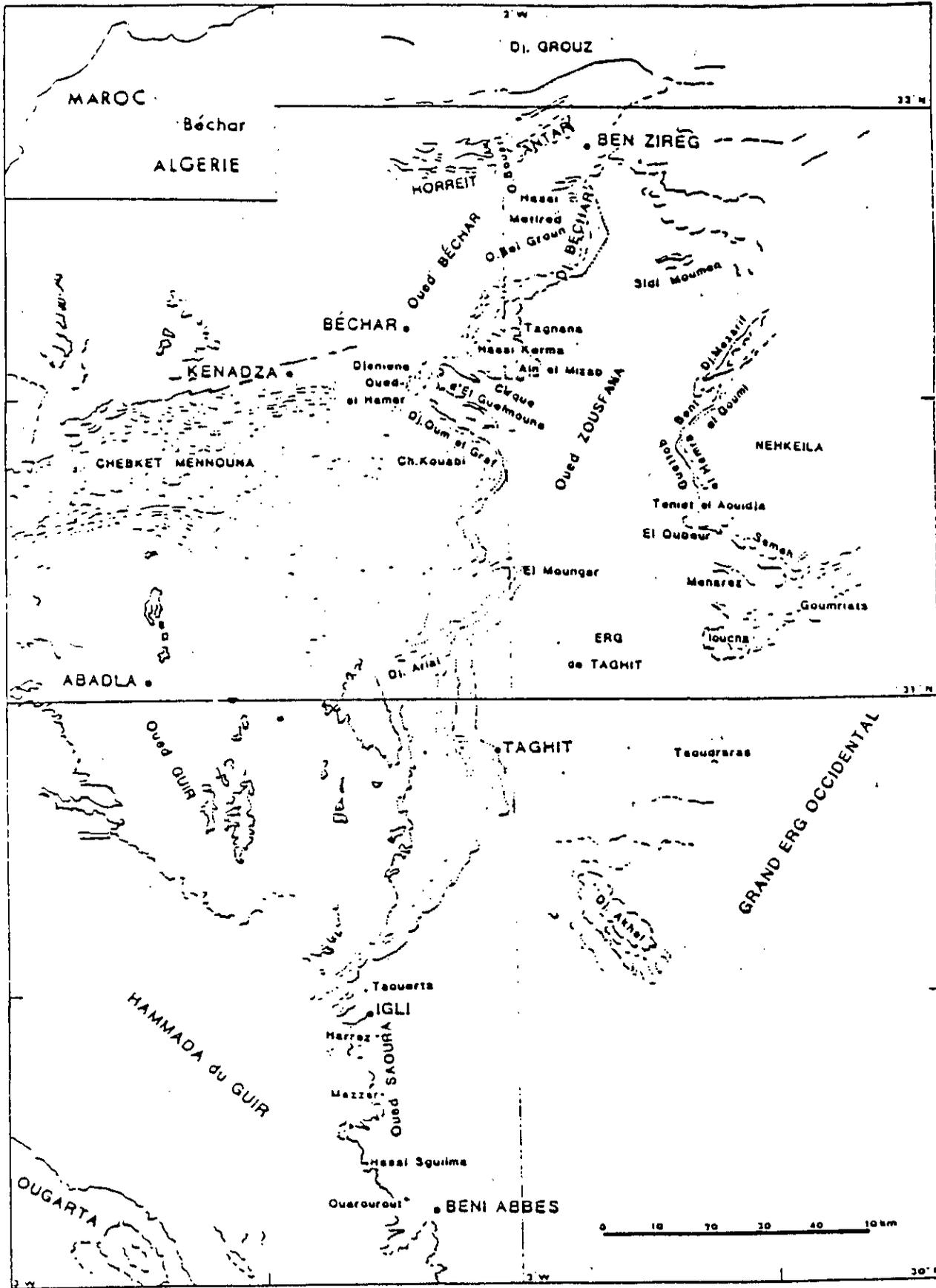
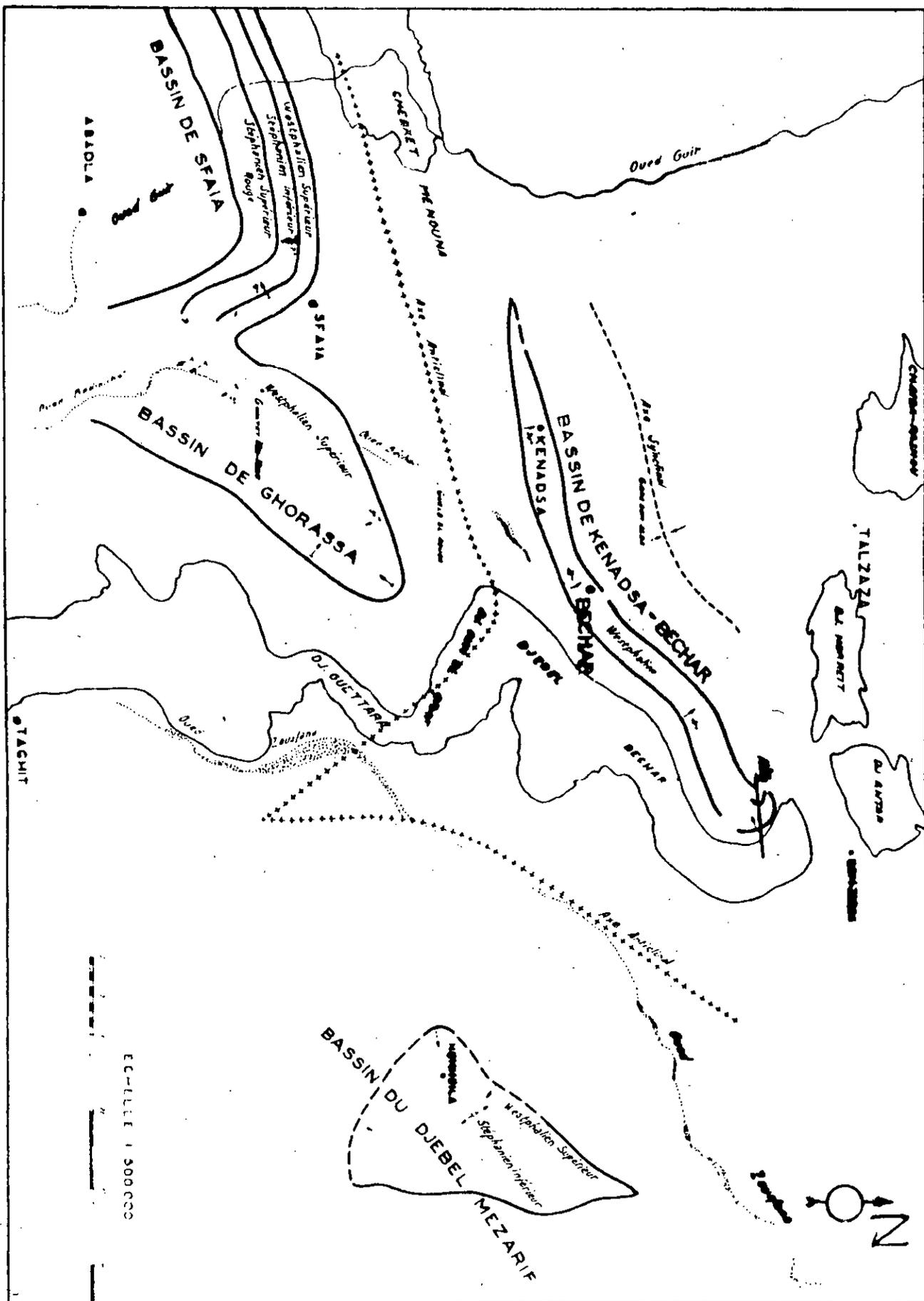


Fig. 1 - Carte d'ensemble du Bassin de Béchar [8]

Figure 2 : Carte du site carbonifère de la région de Béchar [6]



Le bassin de Mézarif-Nekheila à 70 Km à l'est de Béchar, est situé à l'est de l'anticlinal de la Zousfana. Les sédiments carbonifères disparaissant à l'est sous la couverture des calcaires lacunaires hammadiens, forment quelques structures alignées nord-est, sud-ouest. La principale d'entre elles est l'anticlinal dissymétrique de Nekheila affleurant partiellement à la surface [7],[8],[9].

La reconnaissance géologique de la région du sud-oranais remonte aux années 1900, où les premiers fossiles datant du carbonifère ont été décelés. En effet, les premiers échantillons de flore fossilisée, prémisses probables de la présence de charbon, ont été recueillis en 1904. Dès 1907, des empreintes de plantes du carbonifère et des lits de houille dans la région de Béchar et de Kenadsa ont été signalés par G.B.M.Flammand[7]. Plus tard en 1917, une veine de charbon nommée "Rouzaud" a été mise à jour en creusant un puits au Sud de la Zouïfa de Kenadsa. Ainsi donc, 1917 fut l'année de la découverte du charbon en Algérie et le début d'une production houillère dans le sud-oranais [9].

Des prospections de D.Dussert[9] en 1921, il ressort que le carbonifère de la région de Béchar a été divisé en deux parties, l'une inférieure comprenant les grès, les calcaires et les argiles avec dépôts de faune marine, et l'autre supérieure composée de grès et d'argiles schisteuses avec formation de flore. Ceci amena à diviser les dépôts carbonifères en deux ensembles: le carbonifère marin et le carbonifère continental. Par ailleurs, M.Pirouet[9] révéla des informations sur le crétacé, le tertiaire et le quaternaire reprises et approfondies par G. Delépine[7] en datant ces niveaux de calcaires en question comme zone de passage entre le Westphalien D et le Westphalien C. Des travaux ultérieurs entrepris par P.Deleau[7], ont montré que le carbonifère allant du viséen au Westphalien C inférieur, est bien représenté par des dépôts marins à faune abondante et par des dépôts continentaux appartenant au Westphalien C supérieur, au Westphalien D et au stéphanien. La série du stéphanien, dépôt de couches rouges, est apparente dans les bassins

de Mézarif et de Abadla, par contre invisible dans le bassin Béchar-Kenadsa marquée plutôt par des formations plus récentes. Enfin, dans le sud-oranais les intercalations de charbon sont connues dans les seules assises des Westphaliens C supérieur et D formant le carbonifère productif [9].

Les bassins houillers de Béchar-Kenadsa, Abadla et Mézarif sont des synclinaux étendus d'origine tectonique séparés par des zones anticlinales. Les veines de charbon des bassins de Béchar-Kenadsa et de Abadla se présentent selon des plans légèrement ondulés, quasiment réguliers et presque sans failles. Le houiller productif affleure sur de très longues distances dans ces deux bassins facilitant ainsi leur exploitation à ciel ouvert. Cependant, il est à remarquer que l'épaisseur des couches est relativement faible, en moyenne 0,70 m [6]. Quant au bassin de Mézarif, la profondeur des veines également peu épaisses oscille entre 100 et 700 mètres [7].

Dans l'ensemble, les réserves cumulées de ces trois bassins sont estimées à quelques 300 millions de tonnes [5]. L'arrêt total de la production houillère dans le bassin de Béchar-Kenadsa a été décidé au début de l'année 1976 [5].

I.2- Nature et préparation des échantillons de charbons étudiés

Pour les besoins de cette étude, nous avons prélevé deux types d'échantillons, provenant du bassin de Béchar-Kenadsa, à partir d'amas non oxydés, dont la conservation a été jugée convenable, que nous avons dénommés respectivement K-I et SK-II. Un troisième type de charbon dénommé A-III, a été prélevé directement de la mine Mennouna, gisement "Tahar Ouali" dans le bassin de Abadla.

I.2.1- Nature des échantillons de charbons

Le premier échantillon K-I de couleur brunâtre, assez friable et tendre, provient de deux amas localisés respectivement à la sortie du siège d'exploitation de la mine Didi et au

niveau de la centrale électrique de Béchar, toutes deux présentement abandonnées. Une masse de 20Kg (10Kg de chaque amas) a été recueillie à une profondeur d'environ 1 mètre et en divers endroits de ces amas.

L'échantillon SK-II d'aspect rouge sombre à reflets noirâtres et bien plus dur que l'échantillon K-I, ce qui lui confère un caractère schisteux, a été prélevé à la sortie du siège sus-nommé. Ce schiste carbonneux constitue en fait le toit des veines du charbon K-I. Une masse de 20 Kg a été également recueillie.

Quant au troisième échantillon A-III, masse compacte et stratifiée de dureté légèrement supérieure à K-I, caractéristique des houilles, il provient des cinq veines de la galerie de la mine Mennouna. Nous y avons extrait et prélevé une quantité de 20kg. De plus, il a été mis à notre disposition par l'EREM, une quarantaine de Kg de ce charbon issu de la même mine.

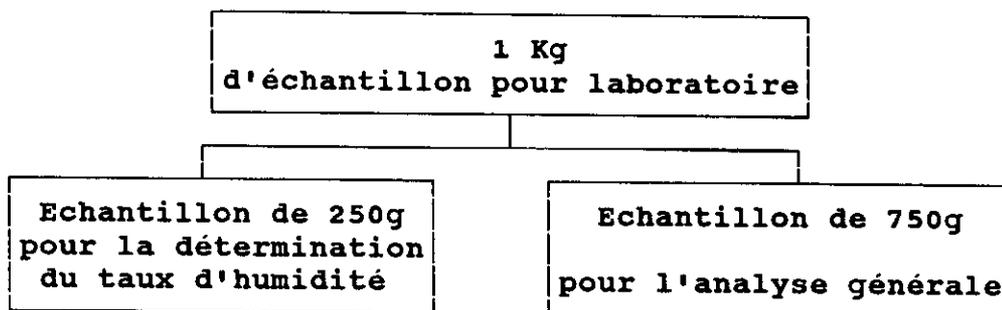
Enfin, en vue d'une bonne conservation de nos échantillons prélevés, nous avons pris la précaution de stocker chacun d'entre eux dans des emballages étanches en polyéthylène avant d'être préparés.

I.2.2 - Préparation des échantillons de charbons

Pour l'analyse générale et la détermination du taux d'humidité de nos charbons, les échantillons K-I, SK-II et A-III ont nécessité une préparation. Celle-ci a été effectuée sur des parties aliquotes appelées "échantillons pour laboratoire" d'un Kg prélevées sur chacun des échantillons précités, selon les recommandations de la Norme-ISO 5069/2-1983(F).

Le principe général consiste en la comminution des particules de l'échantillon global par concassage et broyage suivi du prélèvement d'un échantillon commun qui est réparti en quatre parties égales, afin d'en extraire l'échantillon pour laboratoire. Enfin, comme l'indique le schéma ci-dessous, l'échantillon pour

laboratoire est divisé à son tour en quatre parties.



Une partie, soit 250g servira à la détermination de l'humidité et les trois parties restantes, soit 750g seront utilisées pour l'analyse générale.

Le protocole opératoire suivi lors de la préparation des échantillons est le suivant.

L'échantillon global est concassé et réduit dans un broyeur pour donner un échantillon de granulométrie 10mm environ. De cet échantillon est prélevé un échantillon commun de quatre Kg, soumis à son tour à un broyage le réduisant à passer à travers un tamis de 3,15mm d'ouverture de maille carrée. L'opération de broyage est menée dans un broyeur à boulets fermé hermétiquement afin d'éviter toute perte d'humidité et la poussière.

Cet échantillon commun est ensuite divisé en quatre parties pour permettre de prélever 1Kg d'échantillon pour laboratoire qui servira à toutes les analyses. Il ya lieu d'ajouter que l'échantillon destiné à l'analyse générale subit de nouveau un fin broyage suivi d'un tamisage, et que seule la fraction recueillie entre 40 et 60 μ m, soit environ 500g, est utilisée pour l'analyse.

Enfin, les échantillons ainsi préparés sont placés dans des récipients secs et hermétiquement fermés afin d'éviter toute oxydation.

CHAPITRE DEUXIEME

CLASSIFICATION DES ECHANTILLONS
DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, le charbon n'est nullement du carbone, mais un mélange constitué, essentiellement, de matière organique hétérogène et, à un degré moindre, d'eau et de composés minéraux formant les cendres et répartis en particules discrètes dans toute la masse. Aussi, de par cette hétérogénéité, il n'existe pas de classification universelle. Néanmoins, l'analyse pétrographique s'appuyant sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite (R), et les analyses dites immédiate et élémentaire, ont contribué, en 1956, à établir la classification internationale des charbons.

II.1- Origines du charbon

Le charbon est un matériau physiquement et chimiquement hétérogène. Il est constitué principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec des quantités moindres de soufre et d'azote. Des composés minéraux, formant les cendres, sont répartis en particules discrètes dans toute la masse du charbon. Par chauffage, tous les charbons produisent des goudrons et des gaz. Certains fondent et deviennent plastiques, produisant un résidu de coke, tandis que d'autres conduisent à un simple résidu carboné friable appelé "Char" [11],[12].

Il est maintenant généralement admis que le charbon résulte de l'accumulation de débris végétaux ultérieurement recouverts, comprimés et graduellement transformés en une roche organique en passant par les stades successifs: tourbe, lignite, "charbon brun", charbon subbitumineux, charbon bitumineux et anthracite. Cette évolution s'effectue en général, avec accroissement progressif de la teneur en carbone et décroissance de l'indice de matières volatiles et de la teneur en oxygène. Ce processus est

appelé carbonisation qui englobe la diagenèse et la catagenèse.

La diagenèse ou stade biochimique, dans laquelle les facteurs biochimiques ont joué un rôle prépondérant dans la lente décomposition bactérienne anaérobie des matériaux végétaux et qui inclut la totalité de la période de formation de la tourbe, a porté la teneur initiale en carbone de 40-45% à plus de 60% avec augmentation de l'aromaticité [13].

La catagenèse ou métamorphisme est une étape géochimique ou étape de houillification durant laquelle, après enfouissement sous des sidéments minéraux, la matière organique a été soumise à des contraintes à la fois thermiques et mécaniques. Sous l'effet prolongé de températures élevées et de forte pressions, elle s'est lentement transformée d'abord en lignite puis en houilles (avec pour terme ultime l'anhracite) par appauvrissement en oxygène et enrichissement progressif en carbone accompagnés de modifications marquées des propriétés physiques de la matière: couleur, dureté et friabilité, densité, ... [12], [14].

La nature de la végétation ayant donné naissance au dépôt et le degré de décomposition des débris végétaux d'une part, ainsi que les conditions géologiques de pression et de température ayant modifié cette tourbe d'autre part, caractérisent respectivement "le type" et "le rang" du charbon. Ces notions de type et de rang d'un charbon peuvent être précisées par l'étude des structures macroscopique et microscopique de la matière organique qui fait appel aux méthodes de la pétrographie [12], [13]

II.2- Constitution pétrographique

Le charbon est un agrégat de substances discernables au microscope. L'analyse montre deux fractions distinctes, l'une minérale, de composition chimique et de propriétés physiques bien définies, constituée de minéraux, l'autre organique non homogène variant dans de larges limites et formée d'éléments dits macéraux par analogie aux minéraux.

L'analyse pétrographique de ces macéraux a permis d'élaborer une toute première classification des charbons sur la base des quatre types connus de composants macroscopiques assez bien définis et appelés lithotypes(suffixe-ain):

- le **vitrain**, cohérent et uniforme, de texture brillante et vitreuse;

- le **clarain**, qui présente une surface lisse et brillante lorsqu'on le casse à angle droit du plan de stratification;

- le **durain**, dur, présentant une texture compacte et des faces rugueuses et mates après cassure;

- le **fusain**, matériau pulvérulent avec parfois des bandes fibreuses.

L'avènement des techniques de microscopie a conduit à la substitution de cette classification par celle basée sur les microlithotypes(suffixe-ite) ou composants microscopiques bien mieux définis. En effet, ces microlithotypes ont été répartis par les pétrographes, en trois groupes de macéraux (suffixe-inite): la vitrinite(V), l'exinite(E) et l'inertinite(I) [12],[14],[15].

- La **Vitrinite(V)**, constituant prédominant dans le charbon, est d'aspect homogène formant un ciment englobant les autres macéraux. Elle tire son origine des tissus ligneux, des écorces et des feuilles de végétaux fossilisés. Aussi, la vitrinite est composée principalement de deux macéraux qui sont la télinite, macéral constitué de parois cellulaires végétales encore apparentes, et la collinite, macéral dans lequel on note l'absence de structure cellulaire à l'observation au microscope. De par sa structure graphitique, la vitrinite représente la partie cokéfiante du charbon.

- L'**Exinite(E)** ou **liptinite**, masse hétérogène, est formée des restes fossilisés de spores, d'algues, de cuticules et de corpuscules résineux. Aussi, est-elle constituée de macéraux divers tels que sporinite, alginite, cutinite, résinite, subérinite, fluorinite, bituminite, etc. Par ailleurs, l'exinite formant la portion du charbon la plus riche en hydrogène est

considérée comme ayant la structure chimique la plus aliphatique, et celle responsable de la formation des goudrons et des gaz. L'existence de l'exinite confère au charbon des teneurs élevées en matières volatiles. Il est à noter également, que plus le rang du charbon augmente, plus les propriétés de l'exinite tendent vers celles de la vitrinite, d'où la difficulté de les discerner au microscope.

- L'**Inertinite(I)**, masse de structure cellulaire où subsistent des cavités provenant des vaisseaux ligneux des plantes, est formée de matériaux végétaux divers (herbes, plantes, arbrisseaux) et d'hyphes ou filaments cellulaires de champignons. Les principaux macéraux constituant l'inertinite sont les suivants: fusinite, semi-fusinite, macrinite, micrinite et sclérotinite. L'inertinite représente la partie inerte du charbon et ne peut ni se cokéfier, ni se volatiliser. Aussi, noterons-nous de faibles teneurs en hydrogène et en matières volatiles donnant un caractère aromatique prononcé à l'inertinite.

A des fins pratiques, il apparaît utile de considérer également, en plus de ces groupes monomacéraux (V), (E) et (I), certains microlithotypes dérivant d'associations binaires et ternaires de tels groupes. L'on rencontre ainsi, dans les particules de charbon broyé, parmi les bimacéraux et les trimacéraux, les principaux microlithotypes suivants:

- . la clarite : (V) + (E)
- . la vitrinertite : (V) + (I)
- . la durite : (E) + (I)
- . la duroclarite : [(E) + (I)] + [(I)] + [(V) + (E)]
- . la clarodinite : [(V) + (E)] + [(I)] + [(V) + (I)]
- . la vitroexite : [(V) + (I)] + [(I) + (E)] + [(V) + (E)]
- . la carbominérite: (V)+(E)+(I) + MM (matières minérales).

Enfin, nous présentons dans le **tableau I** un résumé global de la constitution pétrographique des charbons.

Tableau I: Constituants pétrographiques des charbons [15].

Lithotypes	Groupe macéral	Macéral	Origine	Chimie	Microli-thotypes
VITRAIN brillant ayant l'aspect d'un verre noir	VITRINITE (V)	Télinite Collinite	Tissus ligneux, écorces, feuilles, etc.	Teneurs inter- médi- aires en hy- drogène et matiè- res vola- tiles.	mono % macé- en raux Vol V : 95 E : 95 I : 95
CLARAIN lisse et brillant	EXINITE (E) ou LIPTINITE	Sporinite, Cutinite, Résinite, Alginite, Subérinite, Fluorinite, Bituminite, Exudatinite	Exine de spores, cuticules résines, algues, lièges, huiles et graisses végétales	Teneurs en hyd- rogène et ma- tières volati- les plus élevées carac- tère Alpha- tique	Bimacé- raux Clarite V+E: 95 Vitri- nertite V+I: 95 Durite E+I: 95 Trimacé- raux:
Fusain pulvéru- lent ou fibreux	INERTINITE	Fusinite Semi- Fusinite Macrinite	Tissus ligneux, matériaux végétaux divers et hyphes de champi- gnons.	Teneurs en hyd- rogène et ma- tières volati- les plus faibles carac- tère aroma- tique.	Durocla- rite V+E+I+I+E Clarodi- nite V+E+ I+V+I Vitro-V+E exite +I+E +V+I Carbomi- nérite V+E+I+MM
DURAIN dur et mat	(I)	Micrinite Sclérotini- te			

Par ailleurs, l'analyse macérale ou pétrographique permet de définir la nature d'un charbon à l'aide des deux critères évaluant son type et son rang.

II.3- Critères de type et de rang

Le type d'un charbon est fonction du groupe macéral prépondérant. Il existe ainsi trois types de charbon qui sont [15]:

- type gélifié : plus de 66% de vitrinite.
- type fusinisé : plus de 33% d'inertinite.
- type sapropélique: plus de 33% d'exinite.

Il faut signaler également, que le type sapropélique formant la transition entre le charbon et les schistes bitumineux (boghead et cannels coals) présente peu d'intérêt pour les usages industriels.

Outre son type, la nature d'un charbon est déterminée par son degré de houillification, appelé rang. Ainsi, en plus de sa composition macérale particulière, le charbon doit être caractérisé par sa position le long de la chaîne évolutive qui a conduit progressivement des débris végétaux initiaux aux tourbes, aux lignites, aux houilles et finalement aux anthracites. La majorité des paramètres, que l'on peut adopter pour définir le critère de rang, sont des grandeurs globales. Chaque paramètre est déterminé sur l'ensemble du charbon sans prendre en compte la composition macérale. Parmi les paramètres, que l'on peut envisager, on retiendra l'indice de matières volatiles, le pouvoir calorifique ou la teneur en humidité. En fait, les propriétés des macéraux pris individuellement ne dépendent que du rang; d'où l'idée de repérer le rang d'un charbon à partir d'une propriété facilement mesurable qu'est le pouvoir réflecteur de la vitrinite ou réflectance(R) [12].

II.4- Pouvoir réflecteur de la vitrinite ou réflectance(R)

En effet, le pouvoir réflecteur de la vitrinite est le paramètre d'usage le plus courant dans l'évaluation du rang ou dans la classification des charbons. La réflectance présente l'avantage par rapport aux autres paramètres de rang précités, de déceler rapidement si le charbon à examiner est homogène ou

constitué de mélanges dont la proportion des composants peut être évaluée avec approximation. Aussi, ce pouvoir réflecteur de la lumière est déterminé par mesure optique à travers un microscope, sur la collinite, macéral d'apparence le plus homogène du groupe de la vitrinite.

Pour mesurer le pouvoir réflecteur de la vitrinite de chacun de nos échantillons de charbons, nous avons prélevé des prises d'essais de 1g auxquelles nous avons fait subir le traitement suivant. L'élimination des carbonates et des silicates qui y sont contenus, s'est effectuée par attaque aux acides chlorhydrique 2N et fluorhydrique concentré, pendant 24 heures. Les produits issus de cette attaque ont été séparés à l'aide d'alcool. Afin d'isoler la matrice organique de l'échantillon, il est ajouté une solution de bromoforme de densité 1,7 permettant ainsi la décantation des minéraux et la récupération de la phase organique surnageante. Une partie de cette phase organique additionnée de gélatine est agglomérée et séchée jusqu'à durcissement, sous forme de pastille dans un porte-échantillon en plexiglass. La pastille subit alors un polissage à l'aide d'un drap jusqu'à l'obtention d'une surface unie et lisse. La pastille ainsi obtenue est placée sur la platine d'un microscope de marque Leitz MPV2 et éclairée par une source lumineuse présentant un maximum d'intensité autour de $0,55\mu\text{m}$. Le pouvoir réflecteur est déterminé par détection, amplification et mesure de la lumière réfléchie en un grand nombre de points de l'échantillon, chaque mesure porte donc sur une plage pratiquement ponctuelle de diamètre environ $15\mu\text{m}$. Dans notre cas, nous avons effectué 100 mesures au total pour chaque échantillon. Ce pouvoir réflecteur R exprimé en pour-cent est donné par la relation suivante:

$$R(\%) = \frac{L_r}{L_i} \quad (1)$$

où L_r et L_i sont respectivement les intensités des lumières réfléchie et incidente.

Les résultats obtenus pour chaque échantillon et présentés d'une part, sous forme de tableau de valeurs (tableau II) et d'autre part, sous forme de courbes de distribution ou histogrammes (figures 3.a, 3.b, 3.c), donnent la répartition statistique des points de mesure dans une gamme ou diapason de réflectance compris entre 0,5 et 1,5% variant par pas successifs de 0,05%. La valeur du pouvoir réflecteur de l'échantillon est celle qui correspond au point médian de l'histogramme ou encore à celle obtenue à l'aide de la relation suivante:

$$R(\%) = \sum m_d \times n_p \quad (2)$$

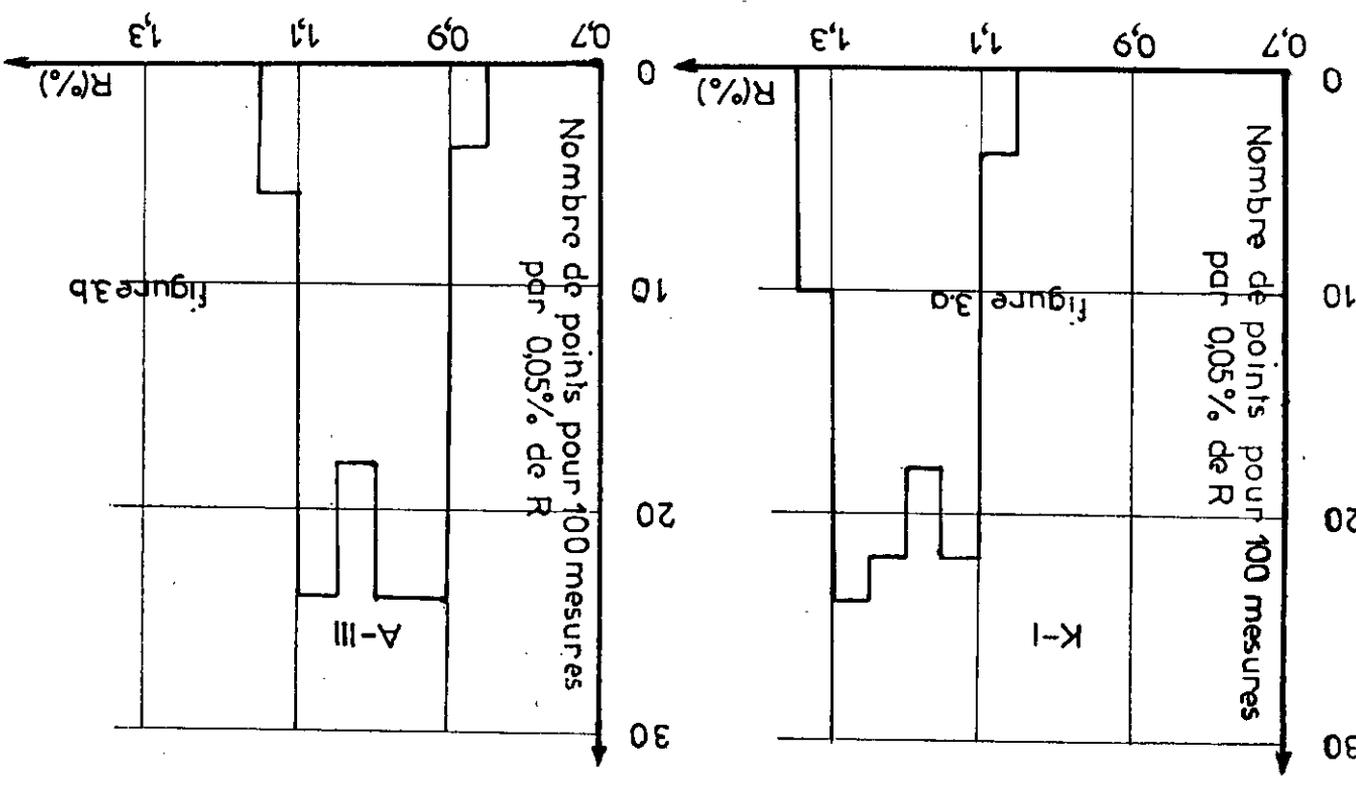
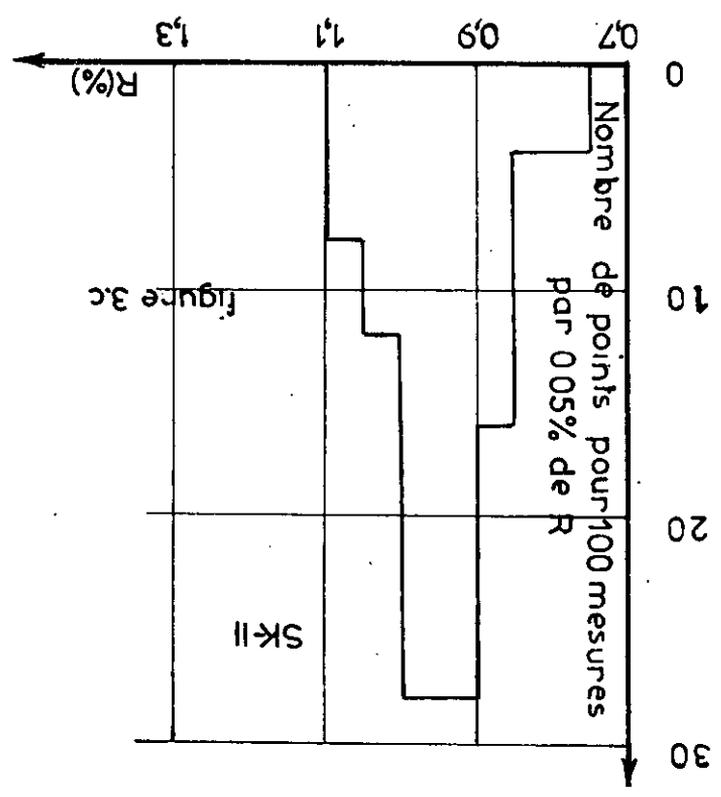
où m_d est la moyenne du diapason en % et n_p le nombre de points observés dans chacune de ces gammes rapporté au nombre total de mesures soit 100.

Tableau II: Pouvoir réflecteur des échantillons de charbons étudiés

Diapason de réflectance (%)	m_d (%)	K-I		SK-II		A-III	
		n_p (%)	R (%)	n_p (%)	R (%)	n_p (%)	R (%)
0,75 - 0,80	0,775	-		0,04		-	
0,80 - 0,85	0,825	-		0,04		-	
0,85 - 0,90	0,875	-		0,16		0,04	
0,90 - 0,95	0,925	-		0,28		0,24	
0,95 - 1,00	0,975	-		0,12		0,24	
1,00 - 1,05	1,025	0,04	1,15	0,08	0,93	0,18	1,00
1,05 - 1,10	1,075	0,22		-		0,24	
1,10 - 1,15	1,125	0,18		-		0,06	
1,15 - 1,20	1,175	0,22		-		-	
1,20 - 1,25	1,225	0,24		-		-	
1,25 - 1,30	1,275	0,10		-		-	

L'examen de ces valeurs de pouvoir réflecteur montre que nos échantillons appartiennent au stade de la catagenèse ou étape géochimique correspondant à la houillification. Ainsi, les échantillons K-I et A-III, ayant des valeurs de R supérieures

figure 3 : histogrammes de pouvoir réflecteur R des échantillons de charbons étudiés



ou égales à l'unité, se situeraient à la fin de la catagenèse, tandis que l'échantillon SK-II ($R < 1$) appartiendrait au milieu de ce stade. Il semble donc, que nos deux premiers échantillons (K-I et A-III) ayant atteint un degré de maturation avancé, peuvent être qualifiés de houilles. En effet, des études antérieures [7],[10] ont montré que la plupart des charbons de la région de Béchar étaient des charbons brillants à prédominance vitrain-clarain.

Pendant, il va sans dire que la réflectance à elle seule ne saurait être suffisante pour déterminer le rang d'un charbon, aussi y-a-t'il lieu de recourir à des analyses autres que pétrographiques, telles que l'analyse immédiate et l'analyse élémentaire.

II.5- Analyse immédiate

L'analyse immédiate, mettant en jeu l'évaluation de quelques caractéristiques physico-chimiques, permet la classification des charbons. Aussi, parmi ces caractéristiques, nous avons utilisé respectivement les diverses teneurs en eau (humidités externe W_{ex} , de rétention ou hygroscopique W_{hy} , et totale W_t), en matières volatiles (MV), en cendres (A), et en carbone fixe (C_f) et le pouvoir calorifique supérieur (Pcs) de nos échantillons.

II.5.1- Humidités (W_{ex} ; W_{hy} ; W_t)

La teneur en eau d'un charbon varie selon le rang et la nature physique des forces de liaison eau-matière solide. En outre, elle dépend du gisement d'origine, de la couche dans ce gisement, et du temps d'exposition de ce charbon à l'air.

On distingue divers types d'humidité, celle libre ou externe W_{ex} , l'humidité hygroscopique dite de rétention W_{hy} et l'humidité totale W_t .

L'humidité libre ou externe W_{ex} est la teneur en eau retenue par les forces de tension superficielle. L'humidité hygroscopique dite de rétention W_{hy} représente celle retenue par adsorption au sein de la matière organique de structure finement poreuse. Enfin l'humidité totale W_t représente la somme des humidités libre et de rétention.

Aussi à des fins de classification, avons-nous évalué pour nos échantillons de charbons bruts K-I_A, SK-II_A et A-III_A, chacune d'entre elles.

- L'humidité externe W_{ex} a été déterminée selon la Norme ISO 506 9/2-1983(F), en évaluant la perte de poids de l'échantillon exposé à l'air ambiant pendant deux heures, jusqu'à ce que cette perte soit inférieure à 0,3% de sa masse initiale. A cet effet, nous avons procédé par séchage à l'air de 100g d'échantillon répartis uniformément sur un plateau sec parallépipédique. Le taux d'humidité externe W_{ex} , est donné par la relation:

$$W_{ex} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3)$$

où m_1 est le poids du plateau sec et m_2 et m_3 ceux du même plateau avec l'échantillon de charbon avant et après séchage à l'air.

- La détermination de l'humidité hygroscopique W_{hy} a été effectuée selon les recommandations de la norme ISO 5068-1983(F). Pour cela, une ampoule à pesée rodée contenant 1g d'échantillon sec à l'air pesé au dixième de mg près à l'aide d'une balance analytique Mettler du type H 16, est placée dans une étuve à 105°C, durant une heure. La relation donnant le taux d'humidité hygroscopique W_{hy} est la suivante:

$$W_{hy} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

où m_0 est le poids de l'échantillon de charbon avant séchage et m_1 après séchage.

- Enfin, l'humidité totale W_t exprimée en pour-cent est donnée par la somme des deux précédentes, soit

$$W_t = W_{ex} + W_{hy} \quad (5)$$

Chaque échantillon de charbon brut a fait l'objet de cinq essais. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III suivant.

Tableau III: Taux d'humidités des échantillons de charbons bruts étudiés

Essai	n°	K-I _A	SK-II _A	A-III _A
$W_{ex}(\%)$	1	0,4	0,1	0,6
	2	0,4	0,1	0,6
	3	0,4	0,1	0,6
	4	0,4	0,1	0,6
	5	0,4	0,1	0,6
$W_{ex} \text{moyen}(\%)$		0,4	0,1	0,6
$W_{hy}(\%)$	1	3,7	1,1	6,4
	2	3,8	1,3	6,3
	3	3,9	1,2	6,5
	4	3,9	1,3	6,4
	5	3,7	1,1	6,4
$W_{hy} \text{moyen}(\%)$		3,8	1,2	6,4
$W_t \text{moyen}(\%)$		4,2	1,3	7,0

Les teneurs en eau sont en général, comprises entre 1,5 et 10% environ pour les houilles et les anthracites, par contre elles sont beaucoup plus élevées pour les lignites et les tourbes[14]. Les résultats obtenus montrent que nos échantillons K-I_A et A-III_A de par leur teneur semblent appartenir aux houilles, par contre SK-II_A avec de faible teneur(1,3%) ne peut être qu'un schiste carbonneux.

II.5.2-Teneur en cendres (A)

Les cendres constituant le résidu de l'incinération du charbon à l'air proviennent des complexes inorganiques et des matières minérales associées. En effet, ces cendres provien-

ment, soit de l'argile, de la pyrite, du calcaire, du sable et d'autres produits minéraux à l'état plus ou moins dispersé dans la couche de charbon, soit de l'argile et des schistes du toit ou du mur de la veine. En général, des teneurs élevées sont à éviter, car les cendres sont des produits inertes qui diminuent le rendement thermique [13].

Pour la détermination de la teneur en cendres de nos échantillons de charbons bruts, nous avons suivi les prescriptions de la norme ISO 1171-1981(F). 1g d'échantillon pesé au dixième de mg près et placé dans un creuset en silice fondue est introduit dans un four à moufle avec programmation de température HERAUS. L'échantillon subit alors une élévation de température à raison de 8°C/mn jusqu'à 500°C, puis jusqu'à 815°C à raison de 10,5°C/mn. Cette température finale est maintenue durant 1heure.

La teneur en cendres **A** n'est autre que le résidu de combustion de cet échantillon de charbon exprimé en pourcentage massique selon la relation

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} 100 \quad (6)$$

où m_1 désigne le poids du creuset vide et de son couvercle, m_2 le poids du creuset, de son couvercle et de l'échantillon de charbon brut, et m_3 , le poids du creuset, de son couvercle et du résidu de combustion.

Le nombre d'essais effectués sur chacun de nos échantillon de charbons bruts K-I_A, SK-II_A et A-III_A est évalué à cinq.

Quant à La teneur en cendres rapportée à l'échantillon sans son humidité totale(A/sec) et exprimée en pourcentage massique, celle-ci s'écrit:

$$A/sec = \frac{A_{\text{moyen}}}{100 - W_t} 100 \quad (7)$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau IV** suivant.

Tableau IV: Teneurs en cendres des échantillons de charbons bruts étudiés

Essai	n°	K-I _A	SK-II _A	A-III _A
A (%)	1	11,4	71,8	6,6
	2	11,6	71,6	6,8
	3	11,5	71,8	6,8
	4	11,4	71,7	6,6
	5	11,6	71,6	6,7
A moyen (%)		11,5	71,7	6,7
A/sec (%)		12,0	72,6	7,2

L'examen des résultats obtenus montre que les échantillons K-I_A et A-III_A, de par leur teneur en cendres, semblent appartenir aux houilles alors que le taux en cendres élevé de SK-II_A (72 %) ne laisse aucun doute quant à son appartenance à la catégorie des schistes carbonneux.

II.5.3- Matières volatiles (MV)

Les matières volatiles comprennent la portion du combustible qui se dégage sous forme de produits gazeux lorsque le charbon est chauffé à l'abri de l'air. Cette portion dépend des paramètres opératoires de chauffage: température et temps. Cette caractéristique est très importante pour l'utilisation du charbon. En effet, les combustibles à haute teneur en matières volatiles brûlent avec une longue flamme et peuvent donner une abondante fumée.

L'indice de matières volatiles (MV) exprimé en (%) est défini par la perte de masse du charbon (diminuée de la perte due à l'humidité totale) lorsque celui-ci est chauffé à l'abri de l'air dans des conditions normalisées (norme ISO 562-1981(F)). 1g d'échantillon pesé au dixième de mg près est mis dans un creuset en silice fondue muni de son couvercle bien ajusté. Ce creuset est placé sur un support en acier et l'ensemble est introduit dans le four à moufle HERAUS préalablement chauffé à

900°C, durant sept minutes. L'indice de matières volatiles exprimé en %, a été déterminé en utilisant la relation suivante.

$$MV = \frac{100 (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W_t \quad (8)$$

où m_1 est la masse du creuset vide et de son couvercle, m_2 et m_3 les masses du creuset avec son couvercle et son contenu, avant et après chauffage, et W_t l'humidité totale de l'échantillon en (%).

Une moyenne de cinq essais a été réalisée pour chacun des échantillons de charbons bruts K-I_A, SK-II_A et A-III_A.

A des fins de classification, nous avons également calculé les indices de matières volatiles rapportés aux échantillons d'une part, sans leur humidité totale (MV/sec) et d'autre part, sans leurs cendres (MV/pur). Ces indices sont respectivement donnés par les relations suivantes:

$$MV/sec = \frac{MV_{moyen} \times 100}{100 - W_t} \quad (9)$$

$$MV/pur = \frac{MV_{moyen} \times 100}{100 - (A + W_t)} = \frac{MV/sec \times 100}{100 - A} \quad (10)$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V suivant

Tableau V: Indices de matières volatiles des échantillons de charbons bruts étudiés

Essai	n°	K-I _A	SK-II _A	A-III _A
MV (%)	1	29	13	39
	2	27	12	41
	3	27	11	40
	4	29	12	41
	5	28	12	39
MV moyen (%)		28	12	40
MV/sec (%)		29,2	12,2	43,0
MV/pur (%)		33,2	44,4	46,3

Ces résultats indiquent que les échantillons K-I_A et A-III_A, de par leur teneur en matières volatiles, semblent appartenir à la catégorie de charbons de rang intermédiaire, par contre la faible teneur enregistrée pour l'échantillon SK-II_A est caractéristique des schistes charbonneux.

II.5.4- Pouvoir calorifique supérieur (Pcs)

La propriété la plus importante d'un combustible est sa capacité à fournir de la chaleur par combustion ou oxydation des substances formant ce combustible. La chaleur dégagée, mesurée dans des conditions déterminées, est appelée pouvoir calorifique supérieur du combustible. L'unité de chaleur est la calorie qui est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1g d'eau de 14,5 à 15,5°C.

Rappelons que le pouvoir calorifique supérieur est déterminé en faisant brûler dans un calorimètre, une masse soigneusement pesée de combustible, dans des conditions standards; la chaleur dégagée étant absorbée par une masse connue d'eau, dont on mesure l'élévation de température.

Les déterminations du pouvoir calorifique supérieur (Pcs) de nos échantillons ont été effectuées à l'aide d'une bombe calorimétrique adiabatique à volume constant Analis munie de ses accessoires, selon les recommandations de la Norme ISO 1928-1976(F). Toutes les pesées d'échantillons ont été effectuées au dixième de mg près .

Le mode opératoire consiste à peser dans une coupelle en platine une masse m de 1g d'échantillon sec à l'air préalablement homogénéisé, et à l'introduire dans une bombe calorimétrique adiabatique dont les bornes sont reliées à un fragment de fil d'allumage. Le positionnement de la coupelle sur son support doit permettre le contact de l'une des extrémités du fil d'allumage avec l'échantillon à analyser. Le couvercle ajusté et vissé sur le corps de la bombe est suivi du chargement en oxygène de celle-ci jusqu'à une pression de 25 bar sans retirer l'air qui s'y trouvait. Puis, la bombe est introduite

dans le vase calorimétrique dans lequel est ajouté de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que la face supérieure du couvercle de la bombe soit submergée. La température d'équilibre de la jaquette adiabatique et celle du vase calorimétrique sont réglées de sorte qu'elles soient égales à la température initiale T_i . Après la mise à feu, la température du vase est suivie, à l'aide d'un thermomètre digital au millième toutes les 30 secondes jusqu'à ce que trois lectures consécutives soient identiques. Cette température stabilisée est noté T_m température maximale. Enfin, l'eau recueillie dans la bombe est récupérée dans un vase à filtration en vue de son dosage en acides nitrique et sulfurique, formés au cours de la combustion.

La méthode de calcul du pouvoir calorifique supérieur Pcs s'exprime par la relation

$$Pcs = \frac{E (T_m - T_i + c) - (a + b)}{m} \quad (11)$$

où Pcs désigne le pouvoir calorifique supérieur à volume constant exprimé en cal/g,

E l'équivalent en eau du calorimètre en g,

T_i la température initiale en °C,

T_m la température maximale en °C,

c la correction de température due à l'échange de chaleur avec l'extérieur,

a la correction nécessitée par la formation d'acides,

b la correction nécessitée par la chaleur de combustion du fil d'allumage, et m la masse de la prise d'essai g.

Pour l'ensemble des mesures, l'équivalent en eau du calorimètre E est maintenu égal à 2500g. Celui-ci représente la masse de la bombe et de ses accessoires soit 2150g et celle de l'eau déminéralisée additionnée soit 350g.

Quant aux diverses corrections entrant dans l'expression de Pcs , elles ont été déterminées de la façon suivante.

- Correction de température c due à l'échange de chaleur

avec l'extérieur. Celle-ci est donnée par la relation approchée

$$c(^{\circ}\text{C}) = (n - n')k_2 - n'k_1 = nk_2 - n'(k_2 + k_1) \quad (12)$$

où n est le temps écoulé depuis la mise à feu jusqu'à l'instant où la température maximale est atteinte. n' désigne le temps écoulé depuis la mise à feu jusqu'à l'instant où l'élevation de température atteint les 6/10 de l'écart de température ($T_m - T_i$). k_1 est la valeur moyenne de l'abaissement de la température initiale T_1 par minute observée, lors de la période préliminaire (durée 5mn) et k_2 celle observée pour la température maximale T_m , lors de la période finale (durée 5mn). Ces valeurs s'écrivent:

$$k_1 = \frac{T_i - T_0}{5} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{T_m - T_f}{5} \quad (14)$$

où T_0 et T_f étant les températures respectivement à l'instant $t = 0$ et à la fin de l'essai.

- Correction a (en cal) due à la formation d'acides nitrique et sulfurique. Ces acides sont titrés à l'aide d'une solution décimormale de carbonate de potassium. Aussi, la valeur de a s'écrit comme étant: $a = 3 \times \text{volume de } K_2CO_3 \text{ en ml nécessaire à la neutralisation de ces acides.}$

- Correction b (en cal) due aux chaleurs nécessaires à la combustion du fil de coton, du fil constantan et de la cellulose. Cette correction a été évaluée en moyenne, lors des différents essais, à 130 cal.

Nous avons représenté dans les tableaux VI.a, VI.b, VI.c suivants, les valeurs expérimentales obtenues avec les différents échantillons. Il y a lieu de noter que chaque échantillon a fait l'objet de deux essais.

Tableau VI.a: Pouvoir calorifique supérieur (Pcs)
de l'échantillon de charbon brut K-I_A

Période	1 ^{er} essai			2 ^{eme} essai		
	temps (mn)	T (°C)	Autres paramètres	temps (mn)	T (°C)	Autres paramètres
Prélimi- naire	0	2,240		0	2,261	
	1	2,259	m = 0,9856g	1	2,263	m = 1,0248g
	2	2,261		2	2,266	
	3	2,266	k ₁ = 0,006°C	3	2,269	k ₁ = 0,0028°C
	4	2,268		4	2,272	
	5	2,270	T _i = 2,270°C	5	2,275	T _i = 2,275°C
A l l u m a g e						
Période princi- pale	5,5	2,700		5,5	2,891	
	6	3,440		6	3,631	
	6,5	4,230		6,5	4,421	
	7	4,790	T _m = 5,248°C	7	4,986	T _m = 5,429°C
	7,5	4,920		7,5	5,101	
	8	5,148	T _m - T _i = 2,978	8	5,329	T _m - T _i = 3,154
	8,5	5,192		8,5	5,373	
	9	5,220	k ₂ = 0,0036°C	9	5,401	k ₂ = 0,0018°C
	9,5	5,236		9,5	5,417	
	10	5,240	n = 6 mn	10	5,421	n = 6 mn
	10,5	5,244		10,5	5,425	
	11	5,248	n' = 1,45mn	11	5,429	n' = 1,45mn
11,5	5,248		11,5	5,429		
12	5,248		12	5,429		
Début de la baisse de température						
Période finale	13	5,245		13	5,426	
	14	5,234		14	5,425	
	15	5,233	V K ₂ CO ₃ =	15	5,424	V K ₂ CO ₃ =
	16	5,231		16	5,421	
	17	5,230	8,60 ml	17	5,420	7,65 ml
Corrections	c(°C)	0,008		0,004		
	a(cal)	26,00		23,00		
	b(cal)	130,00		130,00		
Pcs	(cal/g)	7415,79	7554,64			
Pcs moyen (cal/g)		7485,22				

Tableau VI.b: Pouvoir calorifique supérieur (Pcs)
de l'échantillon de charbon brut SK-II_A

Période	1 ^{er} essai			2 ^{eme} essai		
	temps (mn)	T (°C)	Autres paramètres	temps (mn)	T (°C)	Autres paramètres
	prélimi- naire	0 1 2 3 4 5	2,258 2,259 2,262 2,265 2,268 2,272	 m = 0,9768g k ₁ = 0,0028°C T _i = 2,272°C	0 1 2 3 4 5	2,224 2,228 2,230 2,232 2,236 2,238
A l l u m a g e						
Période princi- pale	5,5 6 6,5 7 7,5 8 8,5 9 9,5 10 10,5 11 11,5 12	2,588 2,918 3,478 3,608 3,836 3,880 4,160 4,176 4,180 4,184 4,185 4,186 4,186 4,186	 T _m = 4,186°C T _m - T _i = 1,914 k ₂ = 0,0016°C n = 6mn n' = 1,45 mn	5,5 6 6,5 7 7,5 8 8,5 9 9,5 10 10,5 11 11,5 12	2,532 2,860 3,420 3,548 3,829 3,873 4,152 4,156 4,160 4,165 4,166 4,167 4,167 4,167	 T _m = 4,167°C T _m - T _i = 1,929 k ₂ = 0,0018°C n = 6mn n' = 1,45mn
Début de la baisse de température						
Période finale	13 14 15 16 17	4,183 4,182 4,181 4,179 4,178	 V K ₂ CO ₃ = 6,00 ml	13 14 15 16 17	4,166 4,165 4,163 4,159 4,158	 V K ₂ CO ₃ = 6,30 ml
Corrections	c(°C) a(cal) b(cal)	0,003 18,00 130,00			0,004 19,00 130,00	
Pcs	(cal/g)	4754,81			4763,53	
Pcs moyen	(cal/g)	4759,17				

Enfin, pour les besoins de l'utilisation de la classification internationale du charbon, nous avons également déterminé les valeurs du pouvoir calorifique supérieur rapporté d'une part au charbon sans cendres mais avec son humidité de rétention (**Pcs/s.cendres**) et enfin au charbon totalement sec et sans cendres (**Pcs/pur**). Pour cela nous avons utilisé les relations suivantes:

$$\text{Pcs/sec} = \text{Pcs} \frac{100}{100 - W_t} \quad (15)$$

où W_t est l'humidité totale de l'échantillon en %.

$$\text{Pcs/s.cendres} = \text{Pcs} \frac{100}{100 - (W_{ex} + A)} \quad (16)$$

où W_{ex} et A sont respectivement les taux en humidité de rétention et en cendres de l'échantillon.

$$\text{Pcs/pur} = \text{Pcs/sec} \frac{100}{100 - A} \quad (17)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII.

Tableau VII: Pouvoirs calorifiques des échantillons de charbons bruts étudiés

Echantillons	Pcs cal/g	Pcs moyen	Pcs/sec moyen	Pcs/s. cendres	Pcs/pur cal/g
K-I _A	7416 7555	7480	7810	8490	8870
SK-II _A	4755 4764	4760	4823	-	-
A-III _A	7259 7119	7180	7730	7760	8330

Les valeurs de pouvoirs calorifiques supérieurs des échantillons K-I_A et A-III_A, indiquent que ces combustibles sont de rang intermédiaire, par contre la faible valeur de pouvoir calorifique enregistrée pour l'échantillon SK-II_A est significative des schistes charbonneux.

II.5.5-Teneur en Carbone fixe (C_f)

Le carbone fixe (C_f) est le complément à 100 du total des pourcentages de matières volatiles et de cendres sur le charbon sec, à savoir

$$C_f = 100 - (W_t + A + MV) \quad (18)$$

Les valeurs moyennes des échantillons de charbons étudiés sont les suivantes:

$$K-I_A = 56,3\% ; SK-II_A = 15\% \text{ et } A-III_A = 46,3\% .$$

Les valeurs calculées du carbone fixe des échantillons $K-I_A$ et $A-III_A$, indiquent que ces combustibles sont de rang voisin, par contre la faible valeur enregistrée pour l'échantillon $SK-II_A$ montre bien que ce dernier est à classer dans la catégorie des schistes charbonneux.

II.5.6- Résultats et conclusions de l'analyse immédiate

Afin de pouvoir utiliser la classification internationale [12], qui compte 10 classes numérotées (1A et 1B), 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9, les valeurs moyennes obtenues pour les trois échantillons étudiés ont été rapportées respectivement à l'échantillon sec, pur (charbon sec et sans cendres) et enfin à l'échantillon sans cendres mais avec son humidité de rétention noté/s. **cendres.**

La classification internationale comme le montre le **tableau VII** ci-dessous, utilise l'un des deux paramètres de "rang" suivants: l'indice de matières volatiles sur pur (MV/pur), pour les charbons n'excédant pas 33%, et le pouvoir calorifique supérieur rapporté au combustible sans cendres ($Pcs/s.cendres$) mais avec son humidité de rétention, pour les charbons à plus de 33% de matières volatiles [12].

En outre, cette classification ne s'applique qu'aux charbons dont le pouvoir calorifique supérieur ($Pcs/s.cendres$) excède 5700 cal/g.

Tableau VII: Classification internationale des houilles [12]

N° Classes	1A	1B	2	3	4	5	6	7	8	9
MV/pur (%)	3 à 6,5	5 à 10	10 à 14	14 à 20	20 à 28	28 à 33				
Pcs/s.cendres (cal/g)							>7750	>7200	>6100	>5700

Nous avons rassemblé dans le **tableau VIII**, l'ensemble des valeurs moyennes obtenues, lors de l'analyse immédiate pour nos trois échantillons de charbons bruts étudiés.

Tableau VIII: Analyse immédiate des échantillons bruts de charbons bruts étudiés

Echantillon	K-I _A	SK-II _A	A-III _A
Humidité externe: W_{ex} (%)	0,4	0,1	0,6
Humidité de rétention: W_{hy} (%)	3,8	1,2	6,4
Humidité totale: W_t (%)	4,2	1,3	7,0
teneur en cendres: A (%)	11,5	71,7	6,7
A/sec (%)	12,0	72,6	7,2
Matières Volatiles: MV (%)	28,0	12,0	40,0
MV/sec (%)	29,2	12,2	43,0
MV/pur (%)	33,2	44,4	46,3
Pcs (cal/g)	7480	4760	7190
Pcs/sec (cal/g)	7810	4820	7730
Pcs/s.cendres (cal/g)	8490	-	7760
Pcs/pur (cal/g)	8870	-	8330
Carbone fixe: C_f (%)	56,3	15,0	46,3

De l'examen du **tableau VIII** et en regard à la classification internationale des houilles, il en ressort que de nos trois échantillons de charbons bruts étudiés:

- SK-II_A présentant d'une part, un **Pcs** inférieur à 5700 cal/g et d'autre part, un taux de cendres (% **A**) très élevé, ne saurait être classé comme houille ou charbon. Nous pouvons cependant, le ranger dans la catégorie des schistes carbonneux, eu égard à son indice de matières volatiles élevé (**MV/pur** = **44,40%**).

- l'échantillon K-I_A possédant un taux de matières volatiles (**MV/pur**) de 33,2 % peut être rangé dans la classe 6 des charbons; de plus, son pouvoir calorifique supérieur (**Pcs/s. cendres**) de 8490 cal/g dépasse de loin la valeur de 7750 cal/g.

- l'échantillon A-III_A ayant une valeur de **MV/pur** nettement supérieure à 33%, ne peut être classé qu'à l'aide de son pouvoir calorifique supérieur (**Pcs/s. cendres**). Aussi, la valeur observée égale à 7760 cal/g permet de le ranger à la limite des classes 6 et 7.

Cet essai de classification est en outre, confirmé par les valeurs du pouvoir réflecteur précédemment déterminé pour nos trois échantillons (**tableau II**). En effet, à la classe 6 correspond un pouvoir réflecteur (**R**) de la vitrinite compris entre 0,8 et 1,1; c'est le cas notamment des échantillon K-I_A avec une valeur de **R** égale à 1,15 et A-III_A avec une valeur de 1,0. Par ailleurs, les résultats ainsi obtenus sont comparables à ceux relevés antérieurement, par d'autres auteurs, [6], [7], [9], [10], sur la base de l'analyse immédiate.

II.6- Analyse Élémentaire

Ce type d'analyse vise à atteindre la composition élémentaire des charbons en carbone, hydrogène, azote, oxygène, et soufre, et permet par la même, de contribuer à leur classification à l'aide de leurs teneur respective en C, H, et O.

II.6.1- Analyse du carbone, hydrogène et azote par la technique "CHN".

Ainsi, la détermination du carbone organique (C_{org}), de l'hydrogène et de l'azote des échantillons de charbons bruts étudiés K-I_A, SK-II_A et A-III_A a été effectuée à l'aide d'un appareil "CHN" Perkin Elmer, modèle 240C. Un échantillon de masse m pesé dans une nacelle en platine au dixième de μg près à l'aide d'une microbalance accessoire du "CHN", et placé dans un tube à combustion dans une atmosphère gazeuse d'oxygène et d'hélium; l'hélium jouant le rôle de gaz vecteur. Les gaz issus de cette combustion-réduction de l'échantillon et portés par l'hélium arrivent au niveau d'un catharomètre ou détecteur à conductibilité thermique.

Trois essais à blanc effectués à l'aide de 3 nacelles vides en platine, visent à déterminer le zéro en μV correspondant à chaque élément N, C et H.

Afin de déterminer les sensibilités relatives K exprimé en $\mu V/\mu g$ de l'appareillage vis à vis de chacun de ces éléments N, C et H, trois essais ont été effectués sur une substance étalon en l'occurrence l'acétanilide de formule $C_6H_5NHCOCH_3$ de masse 135,17.

Les valeurs moyennes observées de sensibilité K sont respectivement les suivantes:

$$K_N = 7,3 \pm 0,3 \mu V/\mu g; K_C = 22,0 \pm 0,1 \mu V/\mu g; K_H = 58 \pm 3 \mu V/\mu g.$$

La connaissance de ces facteurs K permet donc de déterminer la composition massique en % de chaque élément C, H et N de l'échantillon à étudier.

Aussi, les essais effectués sur nos échantillons de charbons bruts ont donné les résultats suivants rassemblés dans le tableau IX.

Tableau IX : Analyse élémentaire des échantillons de charbons bruts étudiés par "CHN".

Echantillon	C _{org.} (%)	H (%)	N (%)
K-I _A	81,2	4,2	1,5
SK-II _A	61,2	6,1	1,2
A-III _A	75,8	4,7	1,6

Afin de compléter l'analyse élémentaire, nous avons procédé à la détermination des teneurs respectivement en soufre et en carbone minéral de nos échantillons; la teneur en oxygène étant déduite par différence.

II.6.2- Analyse du soufre par la méthode Eschka

Le soufre est présent dans le charbon sous forme organique et sous forme inorganique. Les formes inorganiques sont la pyrite FeS_2 , le gypse CaSO_4 , et le sulfate de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Le soufre organique est présent dans les molécules complexes du charbon et est uniformément distribué dans toute sa masse [13]. La teneur en soufre total (S), a été établie par la méthode Eschka. Cette dernière faisant l'objet de la Norme ISO 334-1975(F) consiste à calciner l'échantillon, dans une atmosphère oxydante, en présence d'un mélange massique composé de deux parties d'oxyde de magnésium calciné MgO et d'une partie de carbonate anhydre de potassium K_2CO_3 . Dans ces conditions, les matières combustibles sont éliminées et le soufre est transformé en sulfate. Celui-ci est extrait par précipitation au chlorure de baryum BaCl_2 et dosé gravimétriquement.

Le mode opératoire suivi pour le dosage du soufre total consiste tout d'abord à mélanger intimement dans un récipient 0,5g d'échantillon de charbon à analyser avec 2,5g du mélange Eschka. Le mélange résultant est transvasé dans un creuset en silice qui, une fois pesé est placé dans un four à moufle. Une montée en température est programmée permettant d'atteindre 800°C en 1heure. Après avoir maintenu cette température pendant

1heure et demie, le creuset est retiré. Une fois refroidi, le mélange ainsi calciné est transféré dans un bêcher contenant 30ml d'eau déminéralisée auxquelles sont ajoutées les eaux de rinçage du creuset. 1ml de peroxyde d'hydrogène titrant à 300mg/l est ajouté au contenu de ce bêcher, lequel est maintenu à 80°C pendant 30mn. Puis, il est procédé à la filtration et au lavage du résidu à l'eau déminéralisée chaude. Après avoir porté le filtrat à ébullition, l'excès de peroxyde d'hydrogène est dosé à l'acide chlorhydrique 1N jusqu'à son élimination totale; l'indicateur étant le rouge de méthyle. L'ébullition est encore prolongé durant 5minutes pour chasser le gaz carbonique CO₂. La solution d'environ 250ml qui en résulte est portée à nouveau à ébullition dans un vase à filtration couvert. Le chauffage est réduit progressivement jusqu'à cessation de l'ébullition. Il est ajouté à la solution obtenue par 10ml de chlorure de baryum BaCl₂ à 85g/l. Après agitation, le précipité de BaSO₄ ainsi obtenu est retenu sur papier filtre sans cendres et lavé à l'eau chaude. Puis l'ensemble est placé dans un creuset en platine préalablement calciné et taré pendant 15 minutes à 800°C dans un four à moufle. Afin d'améliorer la précision, un essai à blanc sans échantillon de charbon a été effectué dans les mêmes conditions.

Ainsi, la teneur en soufre total (S) de l'échantillon s'exprime à 0,1% près à l'aide de la relation suivante (Norme ISO 334-1975 (F)):

$$S(\%) = \frac{13,74 (m_2 - m_3 + 0,0080)}{m_1} \quad (19)$$

où m_1 est la masse de l'échantillon à étudier, m_2 la masse de sulfate de baryum formé au cours de l'essai proprement dit et m_3 la masse de sulfate de baryum trouvé au cours de l'essai à blanc.

Les résultats expérimentaux et les teneurs en soufre sont regroupés dans le **tableau X** suivant.

Tableau X: Teneurs en soufre total (S) des échantillons de charbons bruts étudiés

Echantillon	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	S (%)	S _{moy}
K-I _A	0,4978	0,1986	0,0472	4,400	4,2
	0,5123	0,1921		4,101	
SK-II _A	0,5030	0,0575		0,499	0,6
	0,4990	0,0646		0,699	
A-III _A	0,4966	0,0753		1,000	1,2
	0,5010	0,0902		1,400	

II.6.3- Carbone minéral

Enfin, la teneur en carbone minéral (C_m) a été évaluée par dosage en retour à la soude 1,33N de l'acide chlorhydrique 2N ayant servi à attaquer l'échantillon de charbon, et ce à 95°C. Les valeurs moyennes obtenues exprimées en pour-cent sont les suivantes: K-I_A = 0,2; SK-II_A = 0,5; A-III_A = 0,2.

Cette méthode reste insuffisante et peu précise car la dissolution complète du carbone minéral n'est jamais atteinte; c'est le cas de la calcite, de la sidérite, de la dolomite,...

II.7- Résultats et conclusions de l'analyse élémentaire

Nous avons rassemblé dans le tableau XI suivant, les valeurs moyennes de l'ensemble des résultats obtenus par analyse élémentaire.

Tableau XI: Analyse élémentaire des échantillons de charbons bruts étudiés

Echantillon	C _{org} (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	C _m (%)
K-I _A	81,2	4,2	8,5	1,9	4,2	0,2
SK-II _A	61,2	6,1	30,9	1,2	0,6	0,5
A-III _A	75,8	4,7	16,7	1,6	1,2	0,2

Les valeurs obtenues montrent que la classification précédemment établie est quelque peu respectée. En effet, la faible teneur en carbone de l'échantillon SK-II et son excessif taux en oxygène ne permettent de le classer que dans la catégorie des schistes carbonneux et non des houilles.

En revanche, les valeurs observées pour les échantillons K-I et A-III, permettent de les ranger dans la catégorie des houilles .

Cependant, il y a lieu d'ajouter que la composition élémentaire à elle seule, ne peut être retenue de manière générale, comme critère de rang. Aussi, y-a-t'il lieu de combiner les résultats des trois analyses.

II.8- Conclusion générale

Afin de tenter de classer nos échantillons, nous nous sommes référés à la classification internationale précédemment citée et aux fourchettes de valeurs les plus fréquemment observées des propriétés des diverses classes de charbons résumées dans le tableau XII suivant [12].

Tableau XII: Fourchettes des valeurs les plus fréquentes des propriétés des classes de charbon [15].

Classes		1	2	3	4	5	6	7	8	9
%	MV	0,3	10-14	14-20	20-28	28-33	33-41	33-44	35-50	42-50
	C	91-95	90-92	89-91	86-91	84-86	81-84	80-84	74-84	74-80
	H	3-4	4-4,5	4,5-5	4,8-	5-5,4	5,2-5,7	5,2-5,7	5-6	5-6
	O	1,3-2	2-3	2,5-4	3-6,5	5,5-8	6-11	7-12	10-18	12-20
Pcs/pur 10 ³ cal/g		8,64-8,67	8,64-8,72	8,72	8,64-8,72	8,5-8,72	0,8-1,1	0,6-0,85	0,5-0,65	0,4-0,5
R (%)		2,3-5	1,9-2,3	1,6-1,9	1,3-1,6	1,1-1,3	0,8-1,1	0,6-0,85	0,5-0,65	0,4-0,5

Par ailleurs, nous avons rassemblé et condensé dans le **tableau XIII** ci-dessous, les résultats de nos trois analyses effectuées sur les échantillons de charbons bruts étudiés.

Tableau XIII: Résultats des analyses immédiate et élémentaire et du pouvoir réflecteur obtenus pour les échantillons de charbons bruts étudiés.

Echantillon	MV/pur (%)	C (%)	H (%)	O (%)	Pcs/pur (cal/g)	R (%)
K-I _A	33,2	81,2	4,2	8,5	8870	1,15
SK-II _A	44,4	61,2	6,1	30,9	-	0,93
A-III _A	46,3	75,8	4,7	16,7	8330	1,00

Ainsi, l'examen des résultats obtenus pour nos échantillons comparés à ceux du **tableau XII** montre que :

- l'échantillon SK-II_A est à exclure de la classe des houilles et charbons et à ranger plutôt comme schiste quelque peu charbonneux,

- l'échantillon K-I_A semble appartenir à la classe 6 eu égard aux valeurs trouvées,

- l'échantillon A-III_A de par les valeurs de la composition élémentaire notamment, pourrait être rangé dans la classe 8

En conclusion, sur la base des valeurs trouvées et notamment celles de leur indice de matières volatiles et de leur teneur en carbone, les charbons K-I_A et A-III_A peuvent avoir un débouché en tant que matière première pour la production d'électricité, la fabrication de gaz industriels, ..., donc comme combustibles, mais aussi comme matières de base de la carbochimie en faisant appel aux traitements valorisants tels que gazéification par divers agents (O₂, H₂O, CO₂, H₂), liquéfaction.

En ce qui concerne le pouvoir cokéfiabie de K-I et A-III, aucune conclusion ne peut être tirée pour l'heure, en dépit des avis positifs émis antérieurement [6], [7], [10]. Néanmoins, leur utilisation en tant que telles est subordonnée à la connaissance de la constitution chimique de chacune de leurs phases: minérale et organique. Aussi, traiterons-nous de la caractérisation des échantillons bruts, mais aussi des fractions minérale et organique.

CHAPITRE TROISIEME

CARACTERISATION DES ECHANTILLONS
DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES

Les charbons ou combustibles fossiles solides sont des mélanges constitués de deux parties chimiques distinctes: minérale et organique. Leur caractérisation passera donc, par l'étude de chacune de ces deux parties.

III.1- Constituants minéraux des charbons

Les matières minérales présentes dans les charbons peuvent être classées en deux catégories [11],[14].

III.1.1- Matières minérales de constitution

Les matières minérales de constitution proviennent des tissus végétaux ayant donné naissance aux charbons. Elles sont chimiquement liées à la matière organique mais cependant en proportions très faibles excédant rarement 1 %.

III.1.2- Matières minérales de mélanges

Les matières minérales de mélanges résultent des bancs de roches intercalés dans les veines de charbon ou de fragments rocheux abattus en même temps que le charbon. Les matières minérales sont constituées de minéraux complexes où dominent principalement [1],[11],[14],[15]:

- les alumino-silicates (argiles, kaolinites, illites).
- les oxydes (SiO_2 , Fe_2O_3).
- les carbonates (CaCO_3 , Fe_2CO_3 , $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$).
- les sulfures et sulfates (FeS_2 , $\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$).

Nous représentons dans le **tableau XIV** suivant les principaux minéraux rencontrés dans les charbons [11].

III.1.3- Rôle et importance de la matière minérale dans la reconversion du charbon

Le développement des voies de reconversion du charbon est lié à l'amélioration de nos connaissances de cette matière première. En effet, au cours de la reconversion du charbon (combustion, pyrolyse, gazéification, liquéfaction), la matière minérale se transforme en cendres: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO . En

outre, des traces métalliques (B, Ba, Cu, Mn, Sn, Sr, Zn, Zr, V, ...) peuvent se trouver distribuées dans la structure du charbon [16], [17]. Ces traces métalliques peuvent jouer un rôle catalytique. Il est reconnu, à cet égard, [18] que la matière minérale contenue dans les cokes est considérablement réactive lors des processus de graphitisation et de gazéification catalytique.

Tableau XIV: Minéraux majeurs contenus dans les charbons [11].

SILICATES	Carbonates
Minéraux argileux:	Calcite : CaCO_3
Kaolinite: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Dolomite : $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
Illite	Sidérite : FeCO_3
Montmorillonite	Aragonite : CaCO_3
Chlorite	Ankérite : $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$
Couches mixtes d'argiles.	Dawsonite: $(\text{Na}, \text{Al})\text{CO}_3(\text{OH})_2$
	Strontianite: SrCO_3
Autres	SULFATES
Quartz: SiO_2	Gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Chalcedony: SiO_2	Baryte : BaSO_4
Feldspath : $(\text{K}, \text{Al})\text{Si}_3\text{O}_8$	Anhydrite : CaSO_4
Tourmaline: $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	Coquimbite: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	Szomolnokite: $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
SULFURES	Natrojarosite:
Pyrite : FeS_2	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Marcassite: FeS_2	Thenardite: Na_2SO_4
Sphalérite: ZnS	Bassanite : $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Galène : PbS	
	AUTRES MINERAUX
	Apatite : $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
	Goyazite: $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Anatase : TiO_2
	Hématite: Fe_2O_3
	Goethite: $\text{Fe}(\text{OH})_3$
	silicates de Zircon: ZrSiO_4

Par ailleurs, J. KISTER et coll. [19] ont particulièrement insisté sur l'importance que revêt la connaissance de la partie minérale du charbon pour le choix du procédé lors de sa conversion. En effet, et dans le cas de la liquéfaction du charbon, par exemple, la présence des minéraux intervient directement dans les problèmes techniques de filtration, d'abrasion, de corrosion, et d'empoisonnement des catalyseurs. En outre, certains minéraux peuvent avoir un effet catalytique positif non négligeable.

Enfin, il ne faut pas perdre de vue que la composition minérale intervient directement dans la valeur d'un charbon de façons différentes. D'une part, des éléments comme le soufre, le phosphore, le plomb, l'arsenic, le cadmium, le mercure, ou l'uranium peuvent avoir un rôle nuisible; d'autre part, le germanium et le vanadium, s'ils peuvent être récupérés, donnent au contraire, une plus-value au charbon [11],[14],[18],[19].

III.2- Analyse des minéraux du charbon

Pour l'analyse des minéraux et des traces métalliques contenus dans le charbon, plusieurs techniques sont utilisées [16]. Nous pouvons citer la diffraction des Rayons-X, la microscopie électronique couplée à la microsonde, les spectroscopies infrarouge IR classique et IR à Transformée de Fourier, la spectroscopie d'absorption atomique, la spectroscopie de fluorescence atomique, la spectroscopie d'émission inductive (ICP ou torche à plasma), la spectrométrie de masse à dilution d'isotope, l'analyse par activation de photon, l'analyse par activation de neutron avec séparation radio-chimique, autoradiographie après activation.

La détermination des éléments en traces nécessite de prendre des précautions particulières, en vue de limiter les sources d'erreurs résultant des pertes d'éléments inorganiques volatiles. Cela peut intervenir, en général, lors des procédés de préparation des cendres. Il existe, à cet effet des procédés d'incinération lente à faible température (LTA) et à haute température (HTA), [19],[20]. Cependant, les résultats analytiques sont souvent entachés d'erreurs. Cela résulte évidemment, de l'hétérogénéité et de la variété des types de charbons auxquelles se superpose le problème de la conservation des échantillons, afin d'éviter l'évolution par oxydation [16],[19].

Les modes de distribution des inclusions minérales ne sont pas suffisamment bien connus. Leur étude est particulièrement intéressante par microscopie électronique couplée à la microsonde. Elle permet justement, de révéler d'intéressants détails qu'il n'est guère possible d'obtenir par des méthodes macroscopiques traditionnelles. En effet, la microscopie électronique à transmission couplée à la microsonde permet la possibilité de dis-

tinguer les liaisons discrètes des différents éléments des inclusions minérales avec la matrice organique, à la condition que ces derniers aient un numéro atomique $Z > 11$ afin d'être détectés par microsonde [21], [22]. Le microscope électronique à balayage couplé à la microsonde permet de fournir des résultats semi-quantitatifs et de renseigner, de façon spécifique, sur le mode de distribution des éléments en traces dans les inclusions minérales. L'identification de ces éléments est notamment possible à de très faibles teneurs.

Enfin, l'association de plusieurs techniques d'analyses permet d'affirmer la présence de tel ou tel minéral ou de plusieurs minéraux associés. Il faut rappeler, à cet égard, que les caractéristiques inhérentes à un charbon restreignent le choix des techniques d'analyses. Nous avons opté de mener la caractérisation de la matrice minérale de nos échantillons de combustibles fossiles solides de la région de Béchar au moyen de méthodes physiques d'analyse telles que diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, spectrométries d'absorption et d'émission atomiques.

III.2.1- Préparation des échantillons à l'analyse

Les échantillons bruts K-I_A, SK-II_A, A-III_A de granulométrie 40-60 μ m ont subi deux types de préparation; le premier thermique a conduit à l'obtention de la seule partie minérale, le deuxième chimique a permis de recueillir simultanément les deux parties minérale et organique.

III.2.1.1- Fusion des cendres des échantillons de charbons étudiés

Le traitement thermique destructif consiste tout d'abord, à chauffer progressivement jusqu'à 815°C, l'échantillon brut préalablement séché à l'air, jusqu'à obtention de cendres. A leur tour, ces cendres sont calcinées à 1000°C, dans un four à moufle, afin d'éliminer tout produit organique résiduel. Cet essai permet donc d'obtenir une partie minérale débarrassée de la partie organique. En outre et à des fins d'analyse par spectrométrie d'émission atomique, une fraction de cette partie minérale, en l'occurrence 0,2g, subit une fusion à 950°C au

métaborate de lithium (1g), dans un creuset en platine, durant 15 minutes. Il faut préciser, à cet égard, qu'une première prise de 0,50g de métaborate de lithium Li_3BO_4 a été préalablement étalée sur l'ensemble de la surface de la base du creuset auxquelles s'ajoutera la prise entière des cendres, qui sera recouverte par le reste de la prise en Li_3BO_4 . En effet, cette précaution permet d'obtenir une fusion complète de l'échantillon. Au terme de cette fusion, le creuset et son contenu sont immergés dans un bûcher en téflon renfermant 100 ml de HNO_3 à 5%. Ce mélange est ensuite soumis à agitation magnétique jusqu'à formation d'une solution limpide. Enfin, le produit est transféré dans une fiole jaugée de 250ml que l'on complète à l'eau bidistillée.

III.2.1.2- Déminéralisation des échantillons de charbons étudiés

Le traitement chimique non destructif consiste à déminéraliser l'échantillon brut, afin d'obtenir une partie organique solide et une partie minérale en solution, toutes deux soumises à analyses ultérieures. Tout d'abord, une fusion alcaline à la soude à 318°C permet d'éliminer les ions sulfates de l'échantillon brut. Puis, par attaque à l'aide d'un mélange d'acides chlorhydrique à 10% et nitrique concentré, nous récupérons les carbonates et la pyrite en solution. Enfin, la dissolution des silicates et des aluminates s'effectue par attaque simultanée à l'acide fluorhydrique à 40% et à l'acide sulfurique concentré. Le résidu solide obtenu, après plusieurs lavages à l'eau déminéralisée, n'est autre que la partie organique.

III.2.1.2.1- Fusion Alcaline des Sulfates (SO_4^{--})

Afin d'éliminer les ions sulfates, nous avons soumis nos échantillons de charbons bruts, soit respectivement 2g de K-I_A et 3g de SK-II_A à la fusion alcaline à la soude (2g et 6g NaOH en pastilles).

L'opération a été réalisée à 318°C dans des bûcher en Téflon, disposés sur plaque chauffante. Après refroidissement des solutions obtenues, les résidus organiques sont séparés par filtration.

Les solutions résultant de la dissolution complète des ions sulfates (SO_4^{--}) sont récupérées en premier lieu, suivies des filtrats de lavage à l'eau bidistillée chaude des résidus organiques. Il faut préciser que 2g d'échantillon A-III_A soumis à ce même essai, n'ont pas permis de récupérer de solution après filtration du résidu organique. Ce qui laisse supposer l'absence des ions sulfates (SO_4^{--}) dans cet échantillon.

III.2.1.2.2- Dissolution des carbonates et de la pyrite

A l'issue de la fusion alcaline les résidus organiques récupérés subissent une attaque acide, afin d'éliminer les carbonates et la pyrite, à l'aide d'un mélange d'acides chlorhydrique à 10% (30 et 40ml) et nitrique concentré (10ml). Les solutions résultantes sont portées à une température de 100°C, durant une heure. Après refroidissement de ces solutions, les résidus organiques sont filtrés, lavés et récupérés de même que les filtrats.

III.2.1.2.3- Dissolution des silicates et aluminates

Afin d'éliminer les silicates et aluminates, les résidus organiques solides secs récupéré de l'étape précédente sont traités par l'acide fluorhydrique à 40% (40ml pour K-I_A, A-III_A, et 60ml pour SK-II_A) et par l'acide sulfurique concentré (4ml pour K-I_A, A-III_A et 6ml pour SK-II_A). Une évaporation des solutions obtenues s'ensuit jusqu'à apparition de fumées blanches d'anhydride sulfureux SO_2 . Après refroidissement, il est respectivement ajouté aux échantillons K-I_A et A-III_A d'une part et SK-II_A d'autre part, 2g et 3g de l'acide borique en poudre H_3BO_4 , et 5ml et 7,5ml d'acide sulfurique concentré; l'acide borique aidant à éliminer l'excès de HF.

Les solutions obtenues subissent un chauffage de nouveau, jusqu'à apparition de fumées blanches de SO_2 , poursuivi au delà, une demie heure environ durant. Après refroidissement et lavage à l'eau bidistillée, les solutions recueillies sont portées à ébullition jusqu'à obtention de solutions limpides. Le refroidissement et la filtration de ces dernières permettent de recueillir des résidus organiques solides et des filtrats des-

tinés tous deux aux analyses ultérieures. Enfin et au terme de cette déminéralisation chimique, le taux de matières minérales M en % a été évalué pour chacun de nos échantillons K-I_A, SK-II_A et A-III_A. Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau XV** suivant, où sont portées également les teneurs en cendres A précédemment évaluées lors de l'analyse immédiate.

Tableau XV: Taux en matières minérales et en cendres des échantillons de charbons bruts étudiés.

Echantillon	M (%)	A (%)
K-I _A	7,0	11,5
SK-II _A	71,0	71,7
A-III _A	4,5	6,7

L'examen de ce **tableau** montre que les valeurs de taux de matières minérales M obtenues par déminéralisation chimique sont comparables aux teneurs en cendres A déterminées lors de l'analyse immédiate. Les différences observées notamment pour les échantillons K-I_A et A-III_A sont probablement dues au fait que les cendres n'ayant pas été calcinées à 1000°C, contiennent encore des produits organiques résiduels ayant pour effet d'augmenter ces teneurs en cendres A.

Par ailleurs nous pouvons constater que, pour l'échantillon SK-II_A, la valeur élevée de son taux M (71%) permet de confirmer son appartenance à la catégorie des schistes charbonneux.

III.2.1.3- Extraction au benzène des échantillons de charbons bruts étudiés.

Une dernière préparation de nos échantillons a consisté à extraire au benzène la fraction soluble de nos charbons, afin d'une part d'évaluer leur solubilité et de permettre une analyse par RMN protonique d'autre part. Les extractions ont été effectuées à l'aide d'un appareillage de laboratoire du type Soxhlet. Le benzène utilisé est un produit Fluka de pureté analytique.

Des masses d'échantillons respectivement de 15g pour K-I_A et A-III_A et de 20g pour SK-II_A soumises chacune à extraction durant 50 heures, avec 400ml de benzène, ont donné les résultats suivants de solubilité exprimée en %:

$$K-I_A = 5,8 \% ; SK-II_A = 3,1 \% ; A-III_A = 9,5 \%$$

Lors de ces essais, nous avons pu remarquer la forte coloration rouge brunâtre de ces extraits benzéniques; ce qui n'a pas permis de les analyser par spectroscopie infrarouge mais plutôt par RMN du proton.

L'élimination totale du benzène de ces extraits par évaporation, a permis d'observer pour l'ensemble de nos échantillons, un résidu rouge brun du type colloïdal. Par ailleurs, s'agissant de charbons de bas rang, nous avons également réalisé une extraction à la pyridine. Toutefois, les extraits n'ont pu être analysés par RMN protonique.

Nos échantillons ainsi préparés ont pu être soumis à caractérisation de chacune de ces parties minérale et organique à l'aide de diverses méthodes physiques d'analyse.

III.3 - Caractérisation de la partie minérale des échantillons de charbons étudiés.

Cette caractérisation a été menée par diverses techniques analytiques, à savoir la diffraction R-X et la microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde dans le cas des échantillons bruts, et les spectrométries d'absorption et d'émission atomiques dans le cas des solutions.

III.3.1-Analyse par diffraction-RX

Afin d'évaluer qualitativement les minéraux contenus dans nos échantillons de charbons, des analyses menées tant sur des échantillons bruts que leurs cendres calcinées à 1000°C ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1710, à radiation K α du cuivre.

Le protocole opératoire est le suivant.

Les échantillons prélevés ont été finement pulvérisés jusqu'à atteindre une granulométrie comprise entre 40 à 60 μ m. Nous rappelons en effet, qu'un broyage excessif (taille des grains < à 10 μ m) peut entraîner la destruction des structures cristallines des constituants. Par ailleurs, le remplissage des porte-échantillons a été réalisé du côté arrière de l'évidement.

Cette précaution permet d'une part, une répartition statistique des grains et d'autre part d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction.

L'appareillage d'opération est un diffractomètre Philips W 1710 à radiation Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le tube radiogène est alimenté par 40 KV et 30 mA. Nous avons opéré sur fente automatique de divergence (ADS); la fente de réception étant de 0,2mm et celle de diffusion est de 1 degré. Le monochromateur courbe est en graphite et le détecteur un compteur proportionnel à gaz. La vitesse goniométrique ou de balayage angulaire a été fixée à $2,4 \times 2\theta / \text{min}$ ($\theta = \text{angle de diffraction}$). Enfin, la sensibilité de l'appareil est de 2×10^3 coups ou impulsion par secondes (CPS) avec une constante de 02 secondes.

Les résultats d'analyse par diffraction-RX nous ont permis d'identifier les principaux minéraux de constitution résumés dans le tableau XVI suivant.

Tableau XVI: Principaux minéraux de constitution des échantillons de charbons bruts et de leurs cendres révélés par diffraction R-X

Echantillon	Principaux minéraux de constitution	
K-I	brut	Quartz; Pyrite; Sulfate de fer; Anhydrite; Dolomite; Gibbsite.
	cendres	Quartz; Hématite; Anhydrite.
SK-II	brut	Quartz; Pyrite; Kaolinite ; Illite; Chlorite; Anhydrite; Dolomite.
	cendres	Quartz; Hématite; Illite; Anhydrite.
A-III	brut	Quartz; Pyrite; Anhydrite; Calcite.
	cendres	Quartz ; Hématite; Anhydrite; Calcite

- | | | | |
|------------------|--|---|--|
| * Quartz | $\equiv \text{SiO}_2$ | * Anhydrite | $\equiv \text{CaSO}_4$ |
| * Pyrite | $\equiv \text{FeS}_2$ | * Calcite | $\equiv \text{CaCO}_3$ |
| * Hématite | $\equiv \text{Fe}_2\text{O}_3$ | * Dolomite | $\equiv (\text{Ca, Mg}) (\text{CO}_3)_2$ |
| * Sulfate de fer | $\equiv \text{FeSO}_4$ | * Gibbsite | $\equiv \text{Al}(\text{OH})_3$ |
| | * Kaolinite | $\equiv \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| | * Illite | $\equiv (\text{K, H}_2\text{O})\text{Al}_2(\text{Al, Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | |
| * Chlorite | $\equiv (\text{Si, Al})\text{O}_{10}(\text{Mg, Fe})\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{Al, Fe, Mg, Mn})(\text{OH})_2$ | | |

L'ensemble des échantillons examinés révèlent outre la présence de quartz, du fer associé différemment; de la pyrite dans les bruts et de l'hématite dans les cendres résultant probablement de la calcination de la pyrite et des autres sels de fer. On trouve également dans les échantillons, du calcium sous forme d'anhydrite, de calcite et de dolomite, et à un degré moindre de l'aluminium sous forme de gibbsite ou d'argiles stables (kaolinite, illite et chlorite). Par ailleurs, il faut remarquer que l'échantillon de charbon A-III contrairement aux autres, est relativement pauvre en minéraux. La prépondérance des minéraux dans l'échantillon SK-II, lui confère le caractère de schiste carbonneux. Ces résultats montrent aussi, que l'abondance de minéraux dans nos échantillons croit dans l'ordre A-III, K-I et SK-II.

La diversité de phases minérales en présence résulte probablement de l'origine des échantillons; toutefois nous relevons dans le cas de nos échantillons de charbons une similitude de composition, ceci permet de supposer qu'il ont une même origine. Enfin, ces principaux minéraux de constitution se retrouvant principalement dans les charbons subbitumineux et les schistes carbonneux [11],[14],[15], confirment, de par leur existence dans nos échantillons, la classification établie précédemment.

III.3.2- Analyse par microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde

Nous avons eu recours au microscope électronique à balayage couplé à la microsonde afin d'obtenir le maximum de renseignements sur le mode de distribution des particules métalliques et la texture des inclusions minérales dans nos échantillons. Cette méthode nous a permis également, d'identifier les principaux minéraux de constitution se retrouvant sous forme d'inclusions minérales dans les échantillons bruts. Les analyses ont été effectuées au moyen d'un microscope électronique à balayage couplé à la microsonde Cameca de type Camebax Microbeam-CX 319.

La préparation de l'échantillon a été menée selon le protocole opératoire suivant.

Chaque échantillon de roches est fixée à l'aide de résine "araldite" à la capsule du porte-échantillon. L'ensemble est métallisé à l'or. Cette métallisation vise à créer une conductivité parfaite pour éviter l'accumulation de charges sur la surface à examiner. L'observation s'est effectuée sous une tension d'accélération du faisceau d'électrons de balayage d'environ 20 à 25 KV et une intensité absorbée à la surface de l'échantillon de 30 à 35 nA.

L'analyse du spectre X émis par l'échantillon lors de son bombardement par le faisceau d'électrons, s'est effectuée par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde et a permis ainsi une identification et une évaluation semi-quantitative des éléments constituant l'échantillon. Il faut souligner cependant, qu'il existe des difficultés d'analyser des éléments légers tels que B, C, N et O, dont les rayonnements caractéristiques sont mous et facilement absorbés.

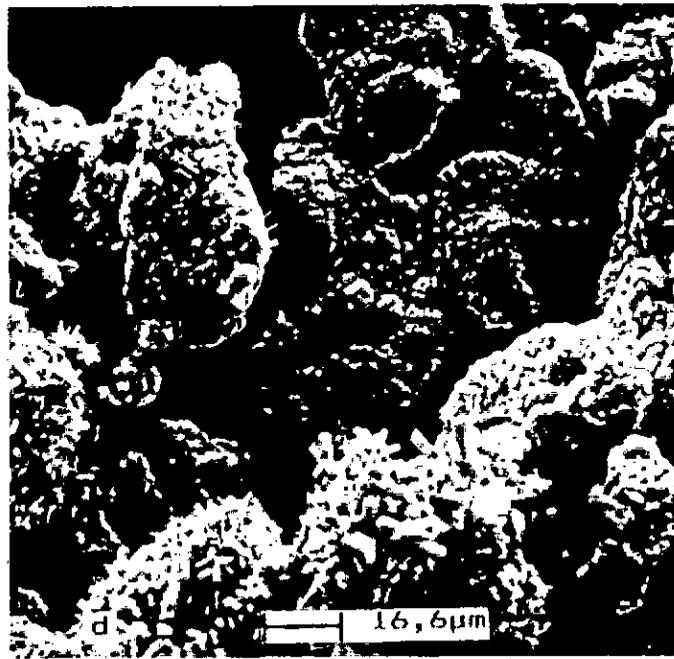
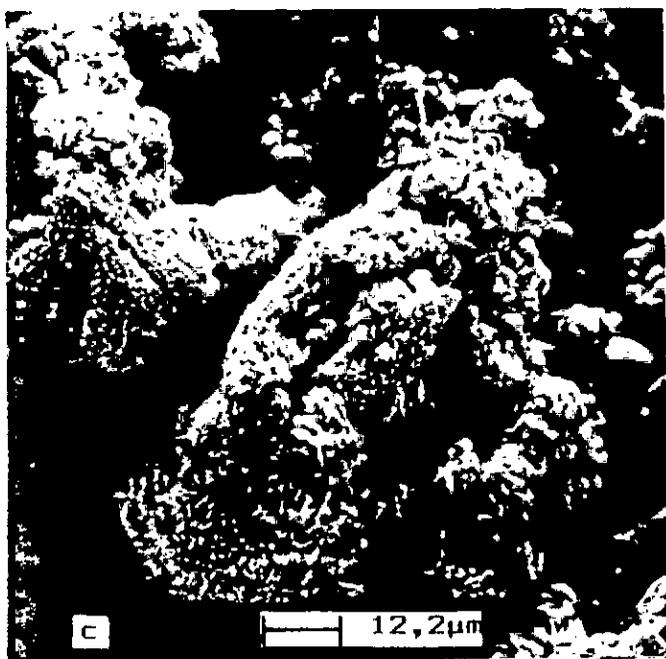
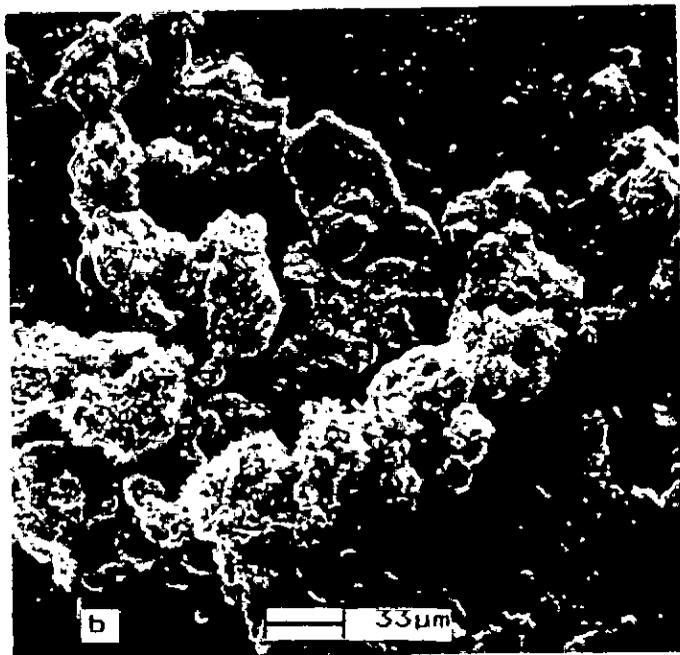
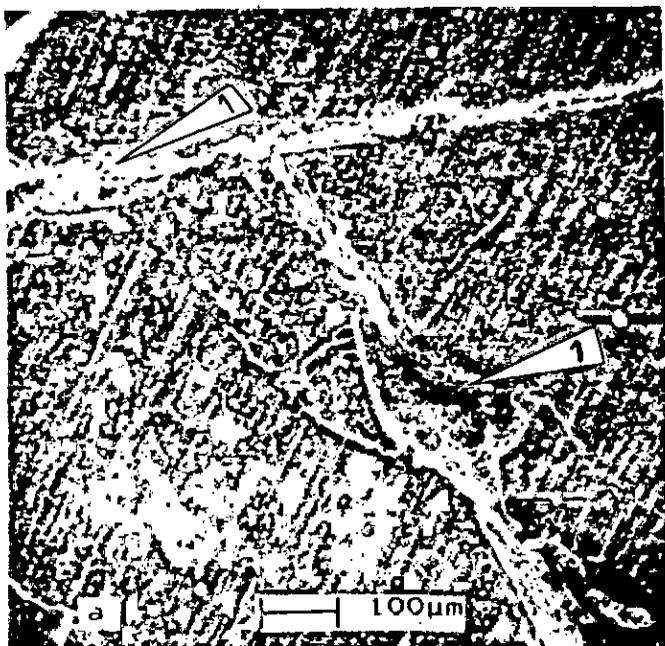
Notons enfin, que la microsonde utilisée est entièrement automatisée et pilotée par un ordinateur du type Digital PDP11.

De l'observation des photos dont quelques unes sont représentées sur les **planches I à VI**, il ressort que nos échantillons recèlent principalement, les minéraux suivants:

- | | |
|----------------------------|--|
| (1) -inclusion minérale | (6) -quartz |
| (2) -pyrite | (7) -calcite |
| (3) -anhydrite en fibres | (8) -agrégat de kaolinite
et d'argile |
| (3') -anhydrite en rosette | (9) -illite |
| (4) -gibbsite | (10) -hématite |
| (5) -dolomite | |

Ces minéraux sont regroupés par famille selon chacun des échantillons, dans le **tableau XVII**.

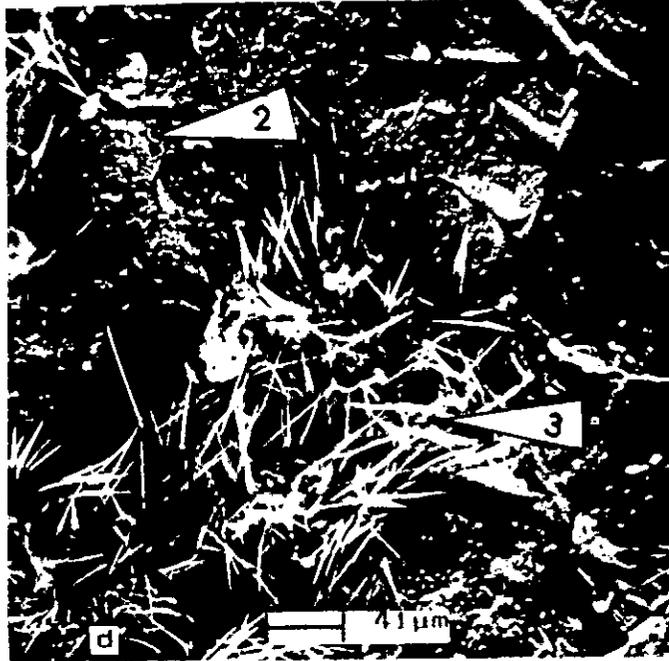
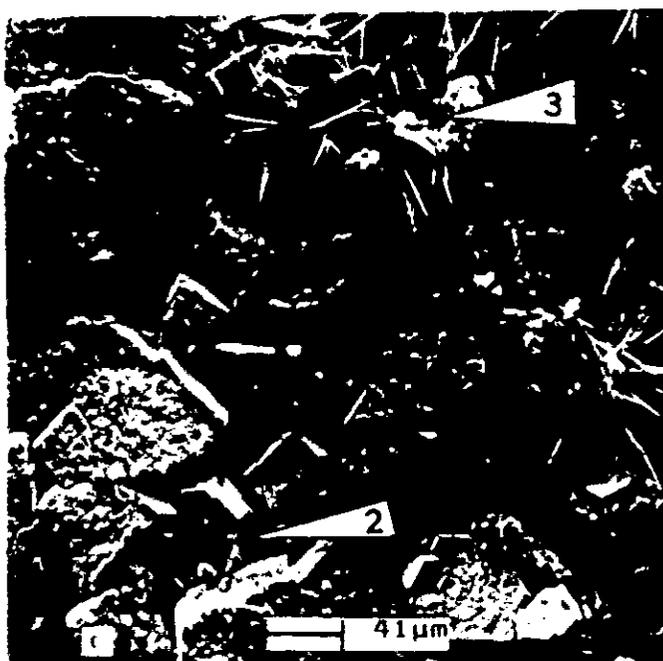
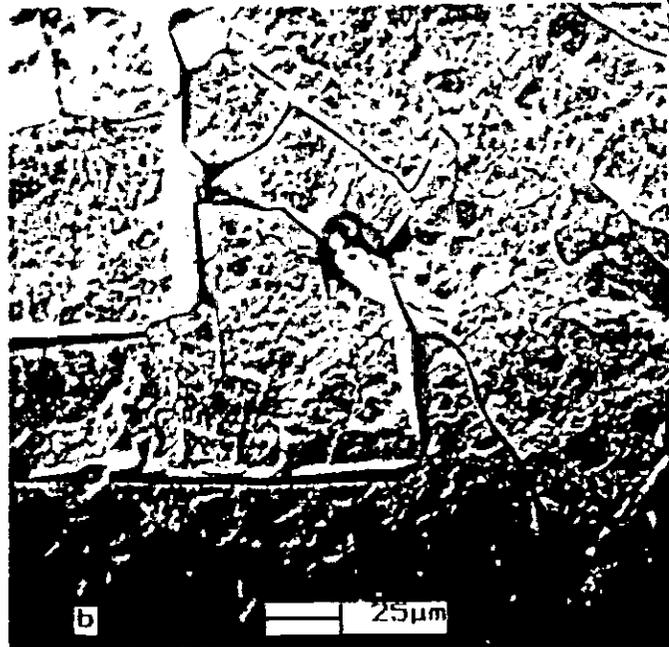
Les résultats de ce tableau viennent confirmer ceux déjà observés lors de l'analyse par diffraction-RX. En effet, si le quartz, la pyrite, l'anhydrite et la dolomite sont des minéraux communs à l'ensemble des échantillons, la calcite n'est commune qu'aux seuls échantillons SK-II_A et A-III_A. Nous noterons également, la présence de gibbsite dans l'échantillon K-I_A, de kaolinite et d'illite dans le schiste SK-II_A, et enfin, d'hématite dans l'échantillon brut A-III_A.



Quelques inclusions minérales
dans l'échantillon de charbon K - 1

a, b, c, d : Inclusions minérales (pyrite,
dolomite, anhydrite et quartz)
e : Pyrite de forme cubique parfaite.

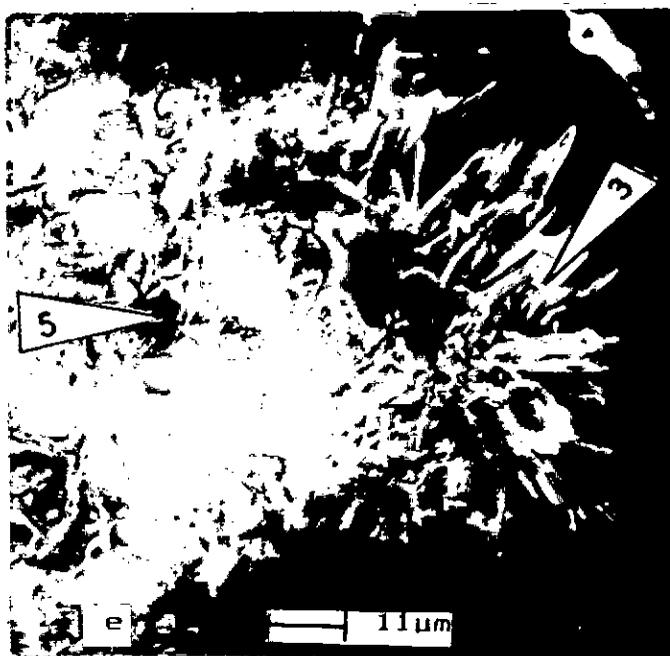
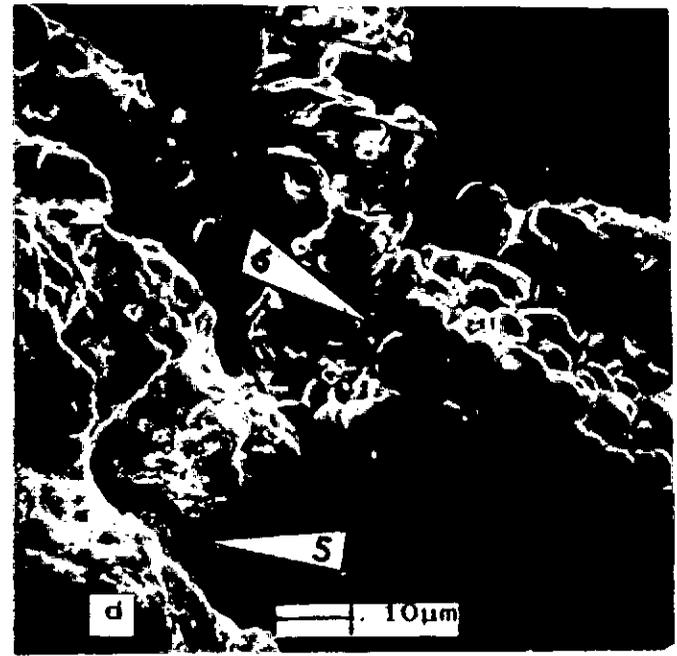
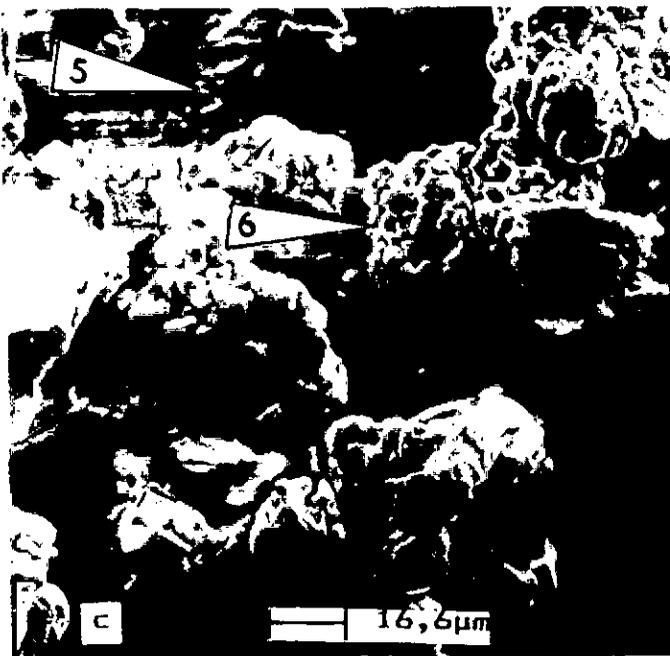
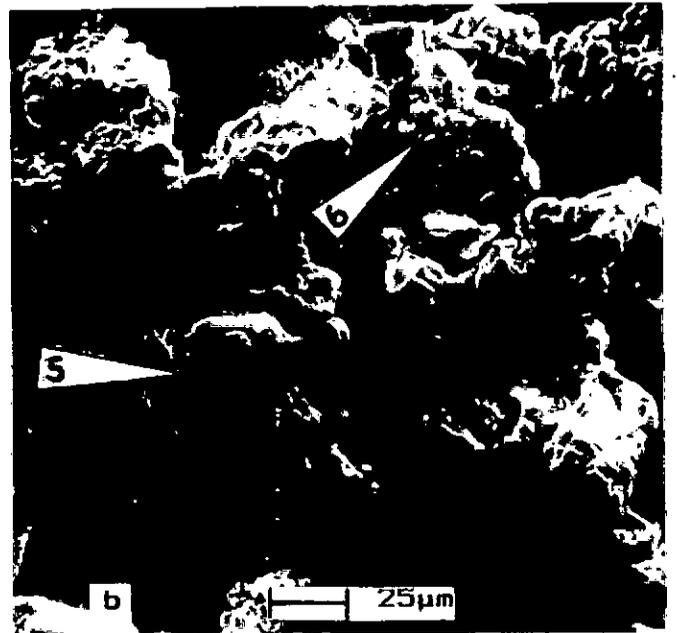
Légende détaillée : Inclusion minérale
(1) ; Pyrite (2) ; Anhydrite en fibres (3) ;
Anhydrite en rosette (3') ; Gibbsite (4) ;
Dolomite (5) ; Quartz (6) ; Calcite (7) ;
Agrégat de kaolinite et d'argile (8) ; Illite
(9) ; Hématite (10).



Quelques inclusions minérales
dans l'échantillon de charbon K - 1

- a, b : Pyrite de forme cubique parfaite.
- c, d : Pyrite et anhydrite
- e : Anhydrite en forme de rosette

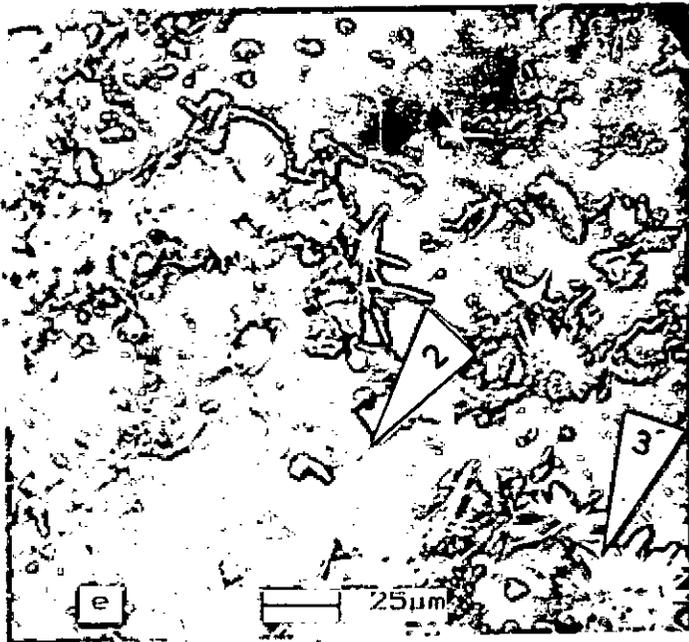
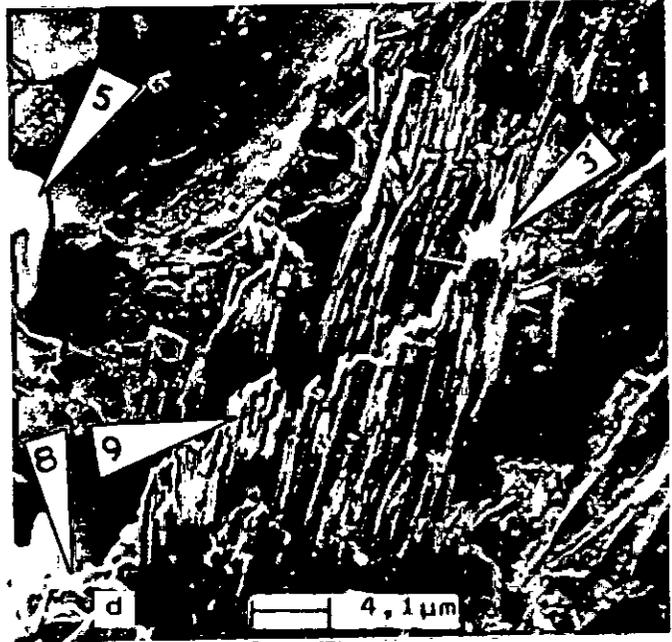
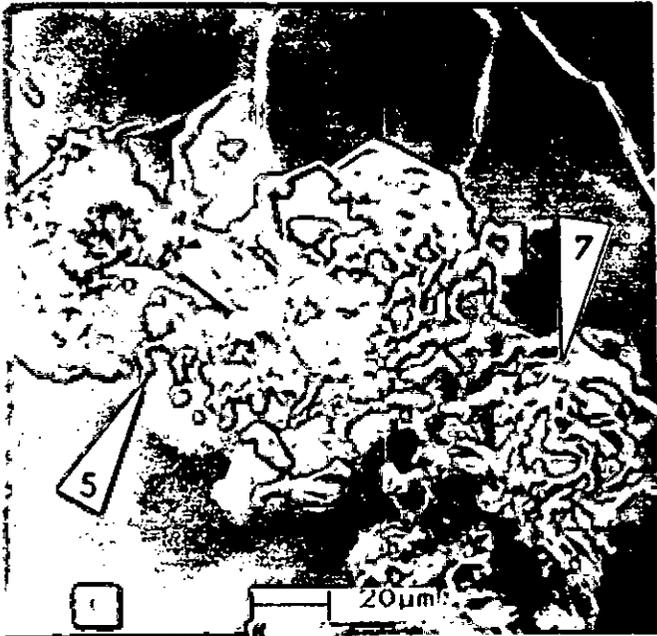
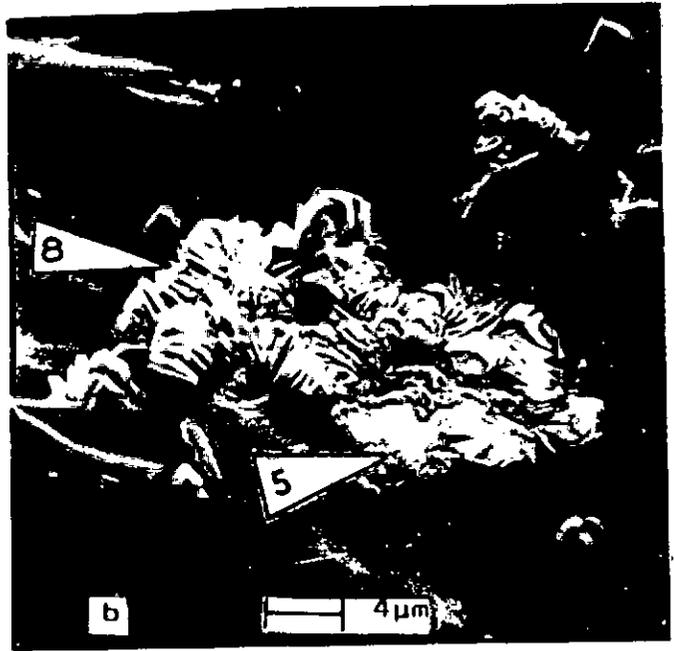
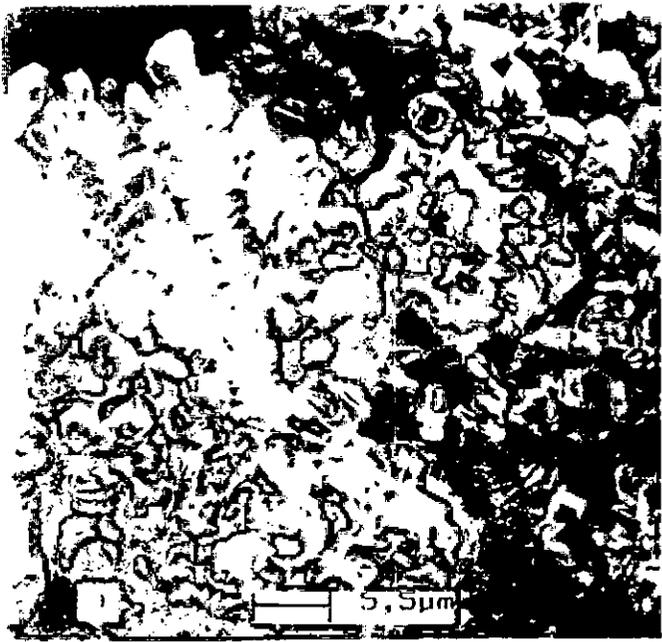
Légende détaillée : cf; Planche I



Quelques inclusions minérales
dans l'échantillon de charbon K - I

- a : Anhydrite en rosette, gibbsite dolomite.
- b, c, d : Agrégats de dolomite et de quartz.
- e : Agrégats de dolomite et d'anhydrite.

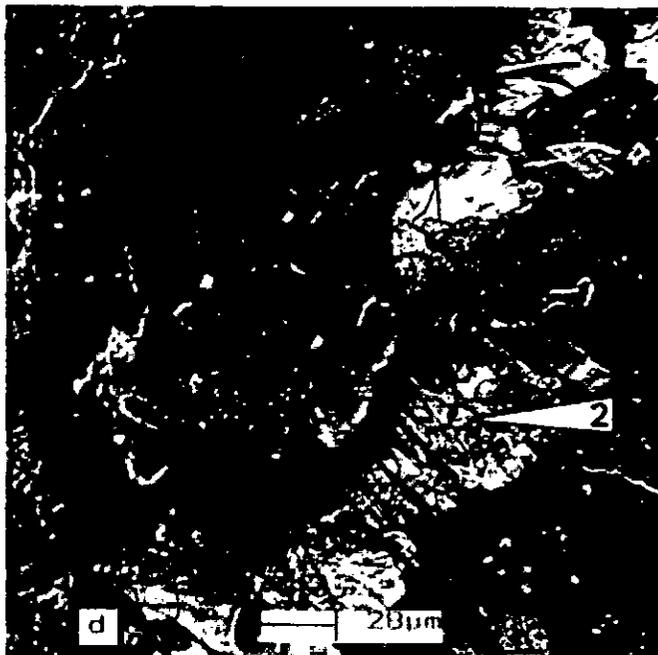
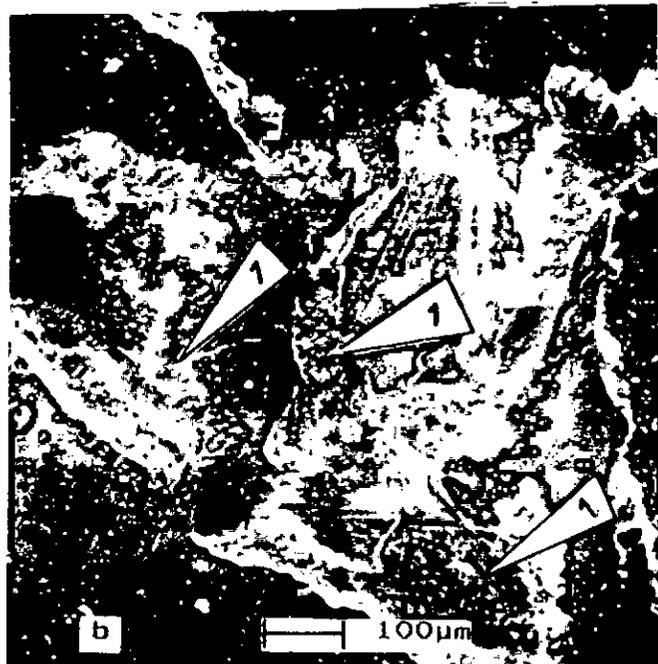
Légende détaillée : cf; Planche I



Quelques inclusions minérales
dans l'échantillon de schiste carbonneux
SK - II

- a : Agrégats de kaolinite et d'argile.
- b : Agrégats de kaolinite, de dolomite et de quartz.
- c : Calcite et dolomite.
- d : Agrégats d'illite, de dolomite, de kaolinite et de quartz.
- e : Pyrite et anhydrite.

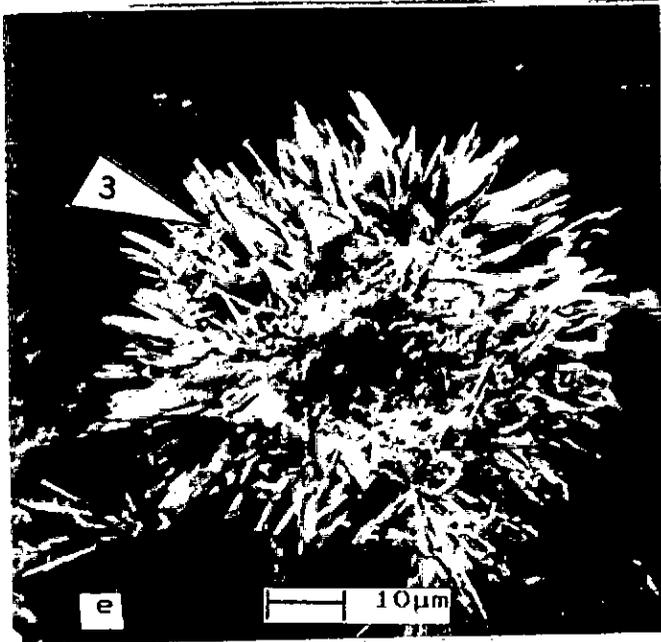
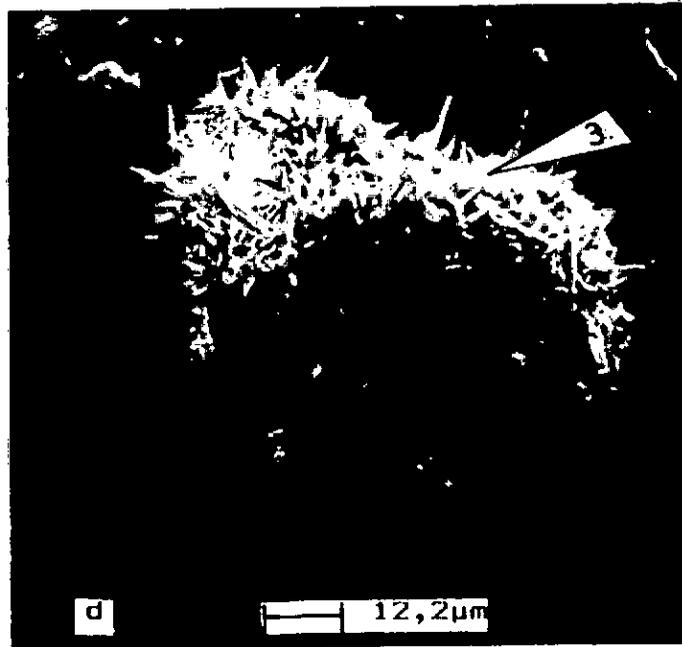
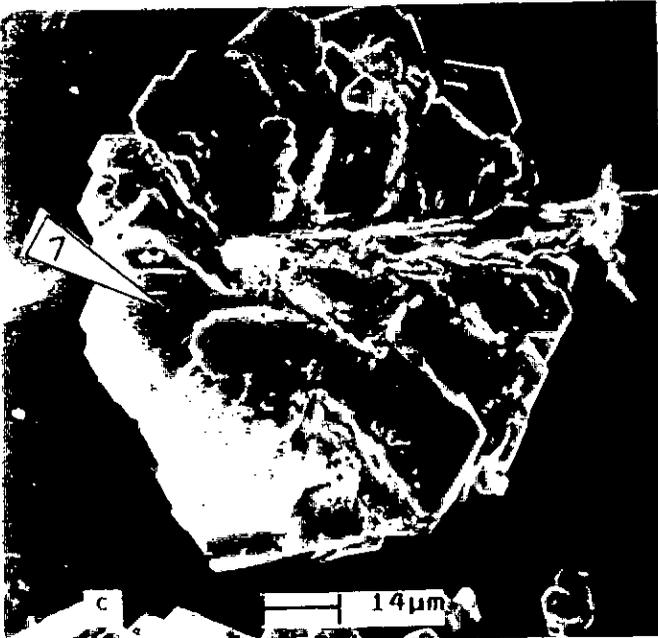
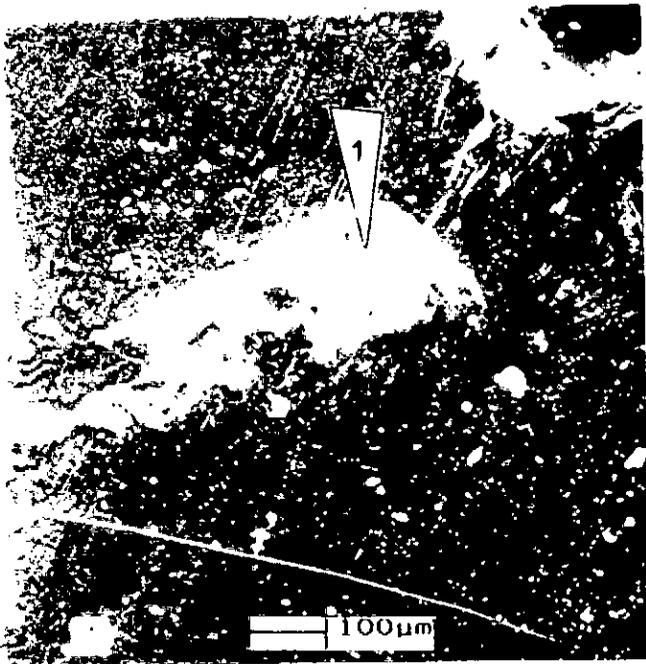
Légende détaillée : cf; Planche I



Quelques inclusions minérales
dans l'échantillon A-III

- a, b : Inclusions minérales.
- c : Pyrite à cristallinité discrète en forme de feuillets.
- d : Pyrite et matrice organique.
- e : Hématite et dolomite.

Légende détaillée : cf; Planche I



Quelques inclusions minérales
dans l'échantillon A-III

- a : Inclusions minérales.
- b, c : Rosettes de calcite.
- d, e : Variété de rosette
d'anhydrite.
- e : Hématite et dolomite.

Légende détaillée : cf; Planche I

Tableau XVII: Principaux minéraux de constitution des échantillons de charbons bruts étudiés révélés par microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde

Echantillon	Principaux minéraux de constitution
K-I _A	Quartz; Pyrite; Anhydrite; Dolomite; Gibbsite.
SK-II _A	Quartz; Pyrite; Kaolinite; Illite; Dolomite; Anhydrite; Calcite.
A-III _A	Quartz; Pyrite; Anhydrite; Calcite; Dolomite; Hématite.

Les planches I à III représentent l'échantillon K-I. L'on remarquera les inclusions minérales d'argiles et de cristaux de quartz. Les prises de vue e(planche I) à d(planche II) montrent que la pyrite localisée dans l'échantillon K-I_A possède bien une structure cristalline cubique parfaite. Aussi, il apparaît sur ses unités de surface cristalline des lignes d'orientations spécifiques assez caractéristiques d'une minéralisation qui s'est opérée à une température élevée. En outre, nous avons relevé une variété d'anhydrite sur les photos c et d(planche III), dont les cristaux sont de nature fibreuse en comparaison à celle illustrée par la prise de vue e(planche II) où l'anhydrite est sous forme de rosette. La cristallisation de la dolomite apparaît sous forme rhomboédrique discrète dans la planche III par rapport à celle du quartz, qui présente une structure de cristaux arrondie tel que le montrent les photos b à d de cette dernière planche.

La pyrite dans l'échantillon SK-II apparaît en forme de pellicules fissurées et l'anhydrite en forme de rosettes dans la photo e(planche IV). L'illite figure sous forme de cristaux en baguette sur la photo d(planche IV).

L'échantillon A-III représenté sur les prises c(planche V) et d(planche V) présente une autre variété de pyrite dont la structure est à cristallinité discrète sous forme de feuilletts. L'hématite quant à elle, est représenté sur la photo e(planche V).

Par ailleurs, les résultats obtenus par microsonde montrent que nos échantillons bruts contiennent des éléments majeurs tels que silicium Si, fer Fe, calcium Ca, aluminium Al, magnésium Mg, potassium K, sodium Na, et d'autres éléments à l'état de traces tels que V, Ga, Ge, Ti, Ni, Sn, Sr, Cd, Cu, Cr, Ag, ... Notons cependant que les résultats observés pour les éléments en traces doivent être pris avec prudence et ce, en dépit de leur existence déjà signalée dans la littérature, [16], [17], [18], [22], [23], [24]. En effet, ces éléments peuvent être le résultat d'une confusion avec le bruit de fond de l'appareil à sensibilité élevée; l'instrument les ayant assimilés à des pics d'éléments chimiques.

III.3.3-Analyse par spectroscopies d'émission inductive et d'absorption atomiques

Afin d'évaluer quantitativement les principaux éléments constitutifs de la partie minérale, l'analyse des échantillons mis en solution à l'issue des traitements thermique et chimique a été effectuée par spectrométrie d'émission atomique, à l'aide d'un appareil Hilger Analytical, modèle ICP 2500 entièrement automatisé, couplé à un micro-ordinateur Octopus (250 kbytes). Il est à noter que l'utilisation de la technique d'absorption atomique avec un appareil Perkin Elmer 370A, n'a été rendue nécessaire que dans le cas de l'analyse des solutions de silicates et d'aluminates obtenues par attaque à l'acide fluorhydrique, afin de préserver le nébuliseur en quartz de la torche à plasma d'argon (ICP 2500).

L'appareillage d'émission atomique utilisée est muni d'un système monochromatique, d'un spectromètre optique mobile et d'un réseau holographique. L'ensemble est couplé à un système de dispersion polychromatique constitué de 35 photomultiplicateurs pour l'analyse simultanée de 35 éléments et de deux réseaux holographiques de diffraction couvrant les gammes spectrales de 1742 à 3500 et 4373 à 8799 Å. Les systèmes mono et polychromatique sont alignés, de sorte qu'ils reçoivent la même émission de lumière provenant du plasma afin de permettre l'analyse séquentielle. Le plasma d'argon est alimenté par un générateur de

radio-fréquence (RF) de 27,12MHz, de puissances d'entrée 500KVA et de sortie 2500Watts. Il assure une stabilité de fréquence de l'ordre de 0,05%. Le pilotage des analyses et la gestion des données sont assurées par un micro-ordinateur Octopus à 250 kbytes. En outre et dans le souci d'une meilleure précision analytique, un standard interne (Co à 10ppm) est inclus dans tous les échantillons à analyser. Cela assure d'une part, la correction automatique des résultats et d'autre part permet d'exclure toute imprécision ou dérive due aux fluctuations du débit de l'échantillon ou des paramètres du plasma (débits d'Ar, RF...). Les mesures de concentration ont été répétées 3 à 4 fois en fonction de la reproductibilité analytique que l'on peut lire sur la visu du micro-ordinateur. Les résultats retenus représentent la moyenne des mesures effectuées. Enfin et parallèlement aux analyses de nos échantillons, des mesures de contrôle à l'aide d'éléments standards combinés ont été systématiquement réalisées (une fois toutes les 7-10 analyses) afin de vérifier et d'éliminer toute dérive probable. Aussi, il faut souligner que les solutions de standards combinées recèlent dans leur ensemble tous les éléments recherchés. En outre, on a eu recours à la spectrométrie d'absorption atomique et exclusivement pour l'analyse des solutions de silicates et d'aluminates obtenues par attaque à l'acide fluorhydrique. Pour cela nous avons utilisé un appareil Perkin Elmer 370A.

Les résultats d'analyse obtenus sont reportés dans le tableau XVIII et XIX exprime les mêmes résultats rapportés à la forme oxydée la plus stable de chaque élément. La teneur de la forme oxydée est le produit des teneurs observés dans le tableau XVIII par le coefficient d'oxydation de chacun des éléments pris sous sa forme la plus stable. Ce coefficient d'oxydation Coef.ox. est calculé à l'aide de la relation suivante:

$$\text{Coef.ox.} = \frac{\text{masse molaire de la forme oxydée la plus stable}}{\text{masse atomique de l'élément}}$$

Les valeurs des tableaux XVIII et XIX semblent confirmer les résultats obtenus précédemment par diffraction R-X et

Tableau XVIII: Analyse quantitative de la partie minérale
des échantillons de charbons étudiés

Eléments	K-I _{A1}	K-I _{C2}	SK-II _{A1}	SK-II _{C2}	A-III _{A1}	A-III _{C2}
Si (%)	14,10	14,75	17,72	18,09	11,84	12,46
Fe (%)	16,68	17,36	19,84	20,63	12,52	13,17
Ca (%)	12,74	13,38	0,83	0,90	19,97	20,58
Al (%)	7,20	7,62	8,75	9,12	6,84	7,30
Mg (%)	1,50	2,10	0,72	0,90	1,40	1,70
K (%)	1,45	1,60	5,16	5,31	1,26	1,41
Na (%)	-	0,30	-	0,65	-	1,90
Mn (%)	0,13	0,20	0,17	0,26	0,10	0,18
V (%)	0,05	0,04	0,05	0,03	0,01	0,01
Ba (%)	0,07	0,09	0,04	0,05	0,06	0,08
Ti (%)	0,04	-	0,05	-	0,04	-
Ni (%)	0,04	-	0,01	-	0,06	-
Sn (%)	0,03	-	0,02	-	0,01	-
Zn (%)	0,03	0,04	0,01	0,02	0,04	0,06
Li (%)	0,01	-	0,01	-	0,01	-
Cu (%)	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,05
Sr (%)	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06
Cd (%)	0,02	-	0,01	-	0,01	-
Cr (%)	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Sb (%)	0,01	-	0,01	-	-	-
Pb (%)	0,01	-	0,01	-	0,01	-
Co (%)	-	-	-	-	0,02	-
Perte au feu (%)	-	0,88	-	1,95	-	-

X_{A1}: échantillon traité chimiquement

X_{C2}: échantillon traité thermiquement (cendres calcinées à 1000°C)

Tableau XIX: Analyse quantitative de la partie minérale des échantillons de charbons étudiés (% rapportés à la forme oxydée la plus stable de chacun des éléments)

Oxydes	K-I _{A1}	K-I _{C2}	SK-II _{A1}	SK-II _{C2}	A-III _{A1}	A-III _{C2}
Si (%)	30,16	31,55	37,91	38,71	25,32	26,65
Fe (%)	23,85	24,82	28,37	28,50	17,90	18,83
Ca (%)	17,82	18,72	1,16	1,26	27,94	28,80
Al (%)	13,60	14,40	16,53	17,23	12,92	13,80
Mg (%)	2,48	3,48	1,20	1,49	2,32	2,82
K (%)	1,75	1,93	6,22	6,40	1,52	1,70
Na (%)	-	0,40	-	0,88	-	2,56
Mn (%)	0,18	0,28	0,23	0,36	0,14	0,25
V (%)	0,09	0,07	0,09	0,06	0,02	0,01
Ba (%)	0,08	0,10	0,04	0,06	0,07	0,09
Ti (%)	0,07	-	0,08	-	0,06	-
Ni (%)	0,05	-	0,01	-	0,08	-
Sn (%)	0,04	-	0,03	-	0,01	-
Zn (%)	0,04	0,05	0,01	0,02	0,05	0,07
Li (%)	0,04	-	0,03	-	0,04	-
Cu (%)	0,03	0,03	0,01	0,03	0,05	0,06
Sr (%)	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	0,07
Cd (%)	0,02	-	0,01	-	0,01	-
Cr (%)	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02
Sb (%)	0,01	-	0,01	-	-	-
Pb (%)	0,01	-	0,01	-	0,01	-
Co (%)	-	-	-	-	0,02	-
Perte au feu (%)	-	0,88	-	1,95	-	-
Total	90,36	96,78	91,97	96,98	88,50	95,73

X_{A1}: échantillon traité chimiquement

X_{C2}: échantillon traité thermiquement (cendres calcinées à 1000°C).

III.4- Caractérisation de la partie organique des échantillons de charbons étudiés

La caractérisation de la matière organique du charbon reste une tâche ardue en raison de sa complexité, de son caractère macromoléculaire et de sa faible solubilité. Les méthodes d'analyse directes du charbon solide demeurent très limitées. Seules les spectrométries Infrarouge, Raman, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide du proton et celle du carbone 13, la résonance paramagnétique électronique et à un degré moindre, la diffraction R-X sont en mesure de fournir des informations sur la nature chimique des charbons.

En effet, les charbons sont des roches détritiques qui rassemblent une très grande variété de composés organiques (vitrinite, exinite, inertinite) d'origines animales et végétales que le métamorphisme biologique puis géologique a encore compliqué. La détermination individuelle des composés d'un matériau à haut poids moléculaire comme le charbon, demeure encore insuffisante devant l'absence de compléments d'informations sur les types de molécules d'hydrocarbures et la nature de leurs groupes fonctionnels.

Nombre de postulats relatifs à la structure des fractions organiques du charbon ont été formulés [26]. C'est ainsi que les premiers travaux [27] ont montré que la structure du charbon est un vaste réseau de feuillets aromatiques. D'autres travaux, laissent supposer que le charbon est un mélange de fractions moléculaires organiques différentes.

Ainsi, Given [27] formula son modèle de structure en émettant deux propositions: l'une concerne la constitution du charbon pris comme étant un édifice à base d'ovalène où les substituants alkyles représentent la partie non-aromatique; l'autre proposition suggère que les liaisons éther constituent les combinaisons principales des substituants alkyl-pyrène et/ou noyau coronène. Les résultats obtenus par diffraction-RX et par spectroscopie infrarouge permirent à Given de déduire que le charbon est une structure de polymères composée principalement d'une couche de feuillets aromatiques liée entre eux par les radicaux alkyles, l'oxygène et d'autres substituants.

Un deuxième modèle de structure a été formulé par Cartz et Hirsch[27], selon lequel la molécule majeure est une couche bouclée de noyaux aromatiques et hydroaromatiques condensés faiblement substitués par des radicaux alkyls (méthyle et éthyle).

D'autre part, Hill et Lyon [27] en s'appuyant sur les aspects chimiques fournis par l'analyse spectroscopique, énoncèrent un autre modèle de structure faisant du charbon un vaste et complexe réseau de noyaux aromatiques condensés et hétéroatomiques liés entre eux par des radicaux alkyls. Les centres aromatiques varient selon les hétéroatomes de liaison que l'on retrouve sous forme de système de noyaux hétérocycliques ou substitués et pouvant être à la fois aromatiques et naphténiques.

Par ailleurs, Vahrman[27] en aboutissant à la conclusion d'un autre modèle de structure a notamment montré la présence probable de n-alcanes, d'alcanes ramifiés, de cyclo-alcanes, de cycloalcènes, de benzènes alkylés, de naphtalènes et autres aromatiques condensés. En outre, dans son modèle, Vahrman attribue le rôle des centres aromatiques à la structure lamellaire des feuilletts d'atomes de carbone tétraédrique dans laquelle il serait difficile de distinguer entre les réseaux de graphite et/ou de diamant ou des deux à la fois. Cependant ce modèle de structure n'a pas fait l'unanimité.

A l'heure actuelle, le modèle de structure le plus adopté semble être celui des "aromatiques-hydroaromatiques" appelé aussi modèle de Wiser. Ce modèle considère que la macromolécule s'est constituée par réunification simultanée des "Unités monomères" polycycliques et de différents types de liaisons les reliant entre elles[15]. L'oxygène y est essentiellement représenté sous forme de groupes hydroxyles phénoliques OH, carbonyles CO (y compris quinoniques) et éthers -O- (y compris les formes hétérocycliques Penta et/ou hexagonales). Enfin, le soufre organique qui résulte probablement des structures végétales amino-acides soufrées, est figuré sous forme de thioéthers aliphatiques (pont sulfures-S- ou disulfures-S-S-) ou encore sous forme hétérocycles caractérisés par une grande stabi-

lité. Quant à l'azote présent uniquement sous forme organique, il existe très peu d'information sur son mode de combinaison.

Pour notre étude de caractérisation de la matrice organique, parmi les méthodes d'analyse, nous avons utilisé la diffraction R-X et l'infrarouge. Par ailleurs, s'agissant de charbons de bas rang, les extraits benzéniques ont pu être analysés par RMN protonique.

III.4.1.- Analyse par diffraction-RX

Les analyses par diffraction R-X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1710, sur nos échantillons déminéralisés et comparés au diagramme du graphite. La figure 5 représente les spectres observés pour chacun d'entre eux.

Nous remarquons que nos échantillons sont loin d'être du graphite; néanmoins, ils présentent un pic large et diffus à un angle 2θ d'environ 25° correspondant à celui intense du graphite. Aussi, pouvons-nous suggérer que nos échantillons ont subi un début de cristallisation traduisant ainsi une structure macromoléculaire prégraphitique.

III.4.2-Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une méthode physique rapide qui permet d'obtenir les premières indications quant à la constitution d'un matériau organique. Cependant, l'étude spectroscopique du charbon est rendue difficile en raison de sa nature organique hétérogène complexe et pour laquelle il est recommandé de l'examiner à l'état solide, car la solubilité du charbon est très faible et sa dissolution totale n'est pratiquement jamais atteinte. De récents progrès ont été accomplis dans la détermination de structure du charbon par infrarouge[28]. Les bandes d'absorption du charbon sont basées sur de larges corrélations spectres-structure et sur des connaissances acquises à partir de spectres IR du charbon, avant et

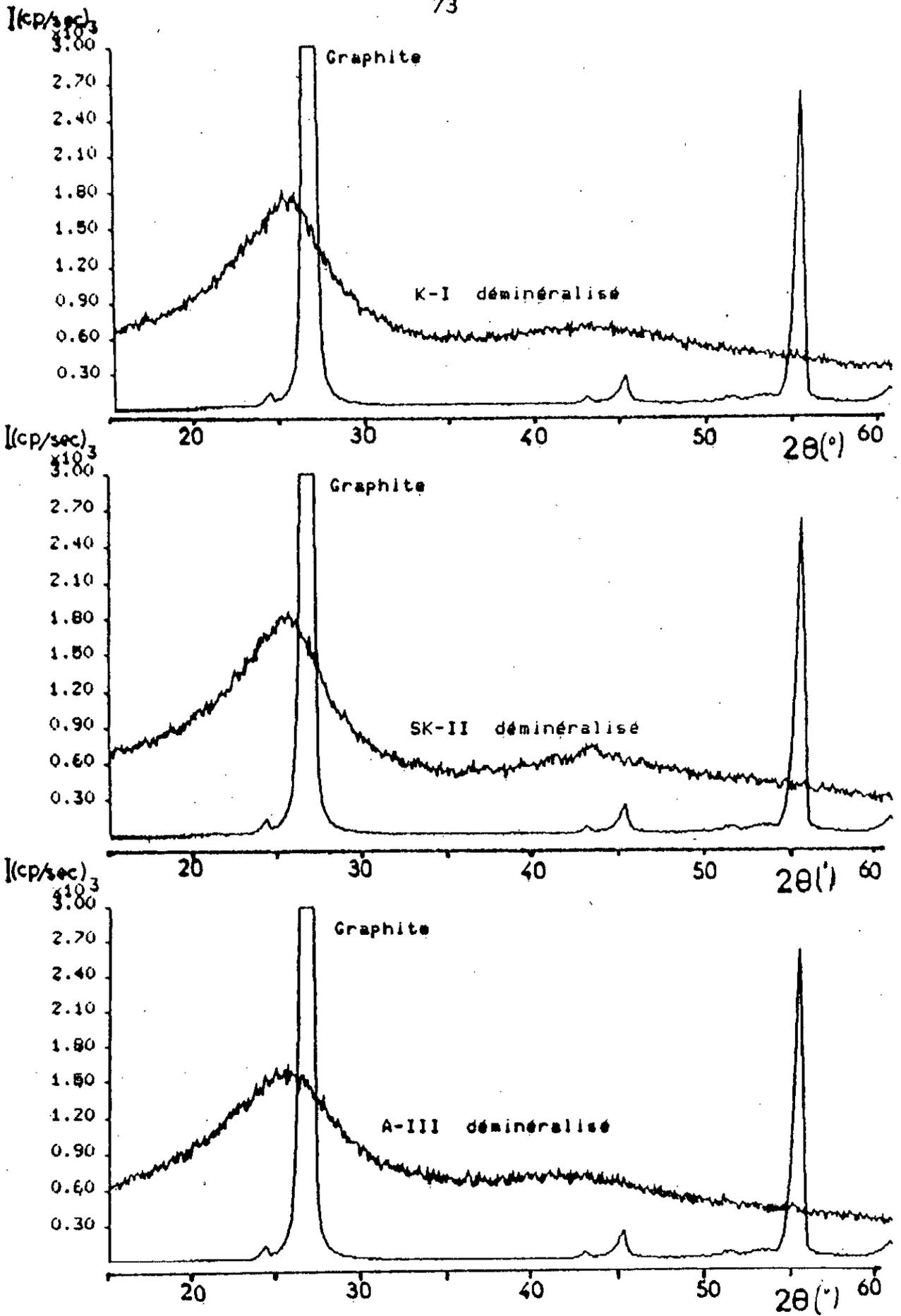


figure 5: Spectres de diffraction R-X du graphite et des échantillons déminéralisés K-I_B, SK-II_B et A-III_B

après diverses réactions chimiques. Il apparaît que les charbons de même rang et d'origines diverses ont des propriétés et des spectres IR identiques[28].

L'analyse de spectres IR de charbon a pour but d'identifier et de délimiter des groupements fonctionnels. En effet, les fonctions simples telles que alcools, cétones, esters, acides carboxyliques, chaînes paraffiniques et oléfines sont considérées présentes dans la structure du charbon, car ces groupes fonctionnels n'appartiennent qu'aux structures les plus complexes. Aussi, Il est généralement bien établi que le charbon est constitué de liaisons variées C-C aliphatiques et aromatiques, de quelques fonctions CH et de liaisons isolées C=C et C≡C. Par ailleurs, il ressort de la bande $650-400\text{cm}^{-1}$ que le taux en hydrogène aromatique par rapport à l'hydrogène total, croit proportionnellement avec le rang du charbon. Les fonctions non-aromatiques manifestent une grande absorption dans l'infrarouge, en particulier dans le cas de charbons bitumineux. Lorsque les groupes aliphatiques ou alicycliques sont présents en faible teneur, leur absorption est intense dans la bande 1600cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 760, 814 et 870cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations C-H extraplanes de groupes individuels, de deux groupes adjacents et de groupes aromatiques. D'autre part, les bandes à 1600 et 1700cm^{-1} caractérisent les groupements carbonyles ou organiques.

Ainsi, les spectres de charbons de rang élevé diffèrent de ceux de bas rang. Dans les premiers, on distingue la présence en proportions élevées de groupements aliphatiques, éthers alicycliques, carbonyles ou quinones polycycliques et dans les seconds, des liaisons H-OH, des groupements époxydes, sulfoxydes et sulfonés. Enfin, nous avons relevé dans la bibliographie différentes bandes d'absorption dans l'infrarouge et leur attribution probable que nous avons regroupé dans le **tableau XX** [20], [26], [27], [28], [29].

Tableau XX: Bandes d'attribution dans les Spectres IR de charbons [20],[26],[27],[28],[29].

Bande d'Absorption (cm^{-1})	A t t r i b u t i o n p r o b a b l e
> 5000	absorption électronique;harmoniques de vibration (faible).
3300	H-OH (ou -NH);phénols.
3030	CH non saturé;probablement aromatique.
2978	CH_3
2950 sh	CH_3
2940	CH aliphatique
2925	$\text{CH}_2, \text{CH}_2, \text{CH}$
2920-2820	Naphténique et/ou aliphatique CH_x
2780-2350	Liaison H-OH plus forte que celle de la bande 3300 cm^{-1} .
1900-1780	Bandes aromatiques où prédomine 1,2-di et 1,2,4-trisubstitution.
1700	C=O
1610	C=O...HO-(et/ou aromatique C-C avec -O-substituant);(carboxylates)
1600	Noyau aromatique C-C
1575	Noyaux aromatiques condensés C-C
1590-1470	Bandes spécifiques aux lignites.Elles sont plus aromatiques.
1460	CH_2 et CH_3 groupes aliphatiques
1450	CH_2 et CH_3 ;C-C aroamtique ou carbonate ionique
1375	Groupes CH_3
1370	Groupe CH_3 ,groupe CH_2 cyclique.
1330-1110	CO dans les structures phénoxy(pour charbons à rang faible);CO dans les structures aliphatiques.
1040-910	Argiles(kaolinite);quelques structures phénoxy.
860	Noyaux aromatiques C-CH singuliers et/ou condensés-substitution possible sur structures phénol et hydrocarbures:
833 (faible)	1,2,4-,1,2,4,5-(1,2,3,4,5-);c.a.d leur H aromatique-(1,4-charbons à haut rang)
815	1,2,4-(1,2,3,4-);c.a.d H isolé et/ou
750	2 de leur H voisin.
700 (faible)	1,2(Mono-ou1,3 aromatiques disubstitués; minéraux).
870-814-760	Atomes d'hydrogènes substitués sur noyaux benzéniques;absorption générale;
690 - 400	bandes minérales.

Pour l'examen de spectres IR de charbons, trois méthodes sont utilisées: les techniques des sections finement broyées, des moules et des pastilles aux halogènes. Par ses commodités, la méthode d'empastillage des échantillons de charbon aux sels d'halogènes, en particulier le KBr, est d'un usage très courant [26], [27], [30]. A cet effet, nous avons utilisé un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 983G. Nos échantillons de charbons bruts et déminéralisés ont été examinés sous forme de pastilles contenant 1mg de charbon et 100mg de bromure de potassium KBr préalablement desséché à l'étuve.

Les figures 6 représentent les spectres IR de nos échantillons de charbons bruts et déminéralisés entre 4000 et 300 cm^{-1} .

Une première observation rapide de ces spectres montre les principales bandes d'absorption, entre 700 et 300 cm^{-1} , attribuables aux minéraux. Afin de faciliter l'examen de ces spectres, nous avons rassemblé, dans le tableau XXI suivant, les valeurs des bandes d'absorption observées et leur attribution la plus probable.

Examinons les diverses régions:

Région 3600-3100 cm^{-1}

La présence plus ou moins grande de fonctions oxygénées est révélée par les absorptions à 3700 et 3400 cm^{-1} englobant principalement les bandes de vibration de valence OH des groupements alcoolique, phénolique et de l'eau; le massif à 3400 cm^{-1} indique une forte association de ces groupements. Le massif 3600-3100 cm^{-1} peut également inclure des bandes dues aux vibrations de valence des fonctions amines et carboxyliques. L'absorption due à l'eau et pouvant provenir du KBr a été écartée. En effet, nous avons procédé à un séchage intensif du KBr utilisé pour la préparation des pastilles et le spectrophotomètre utilisé est couplé à un dessécheur d'air.

Le massif compris entre 3600-3100 cm^{-1} est appréciable dans le cas de nos échantillons; ce qui dénote la faiblesse du rang de nos charbons car une diminution de ce massif est observée lorsque le rang du charbon augmente [28].

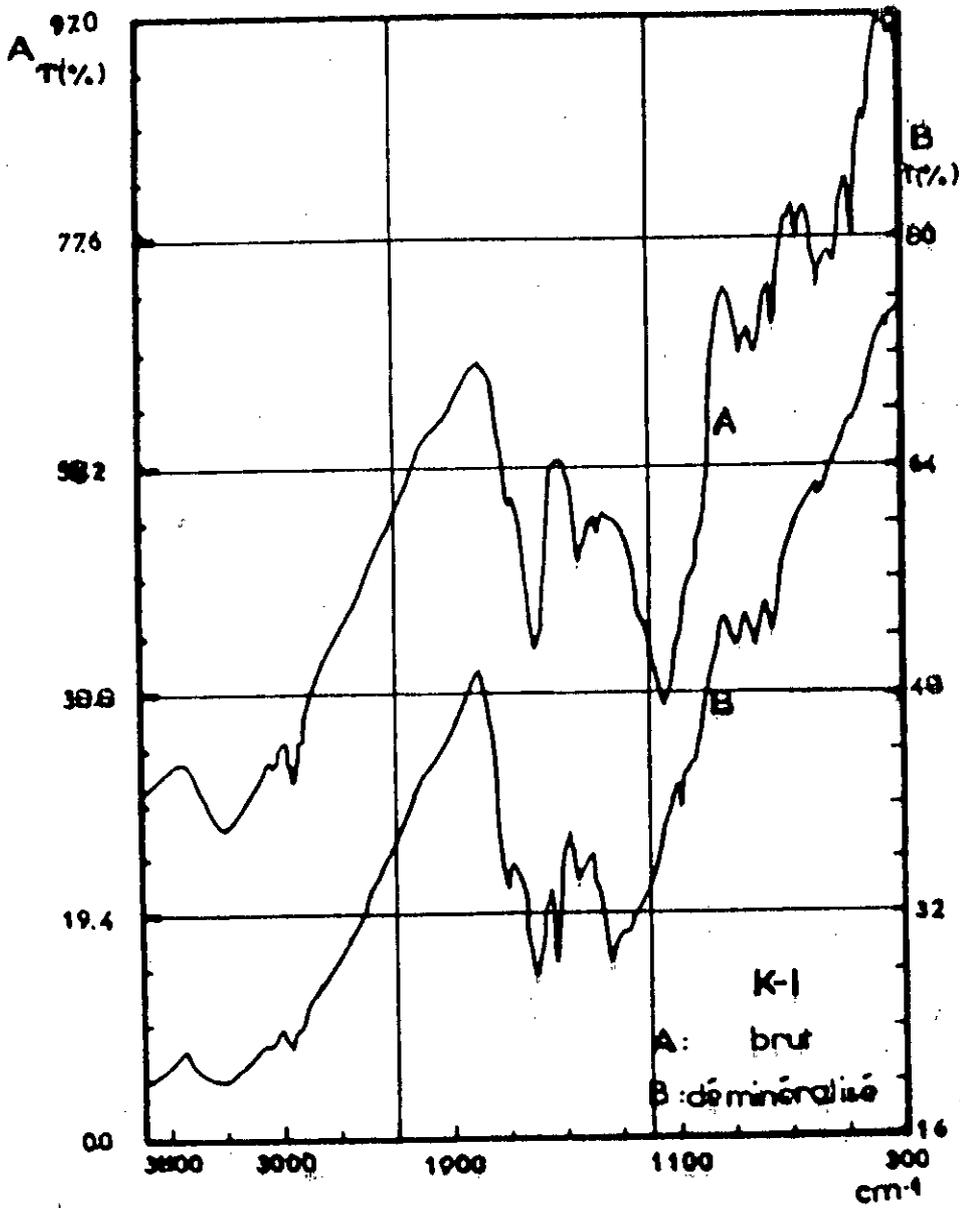


figure 6.1: Spectres IR des échantillons K-I_A brut et K-I_B déminéralisé

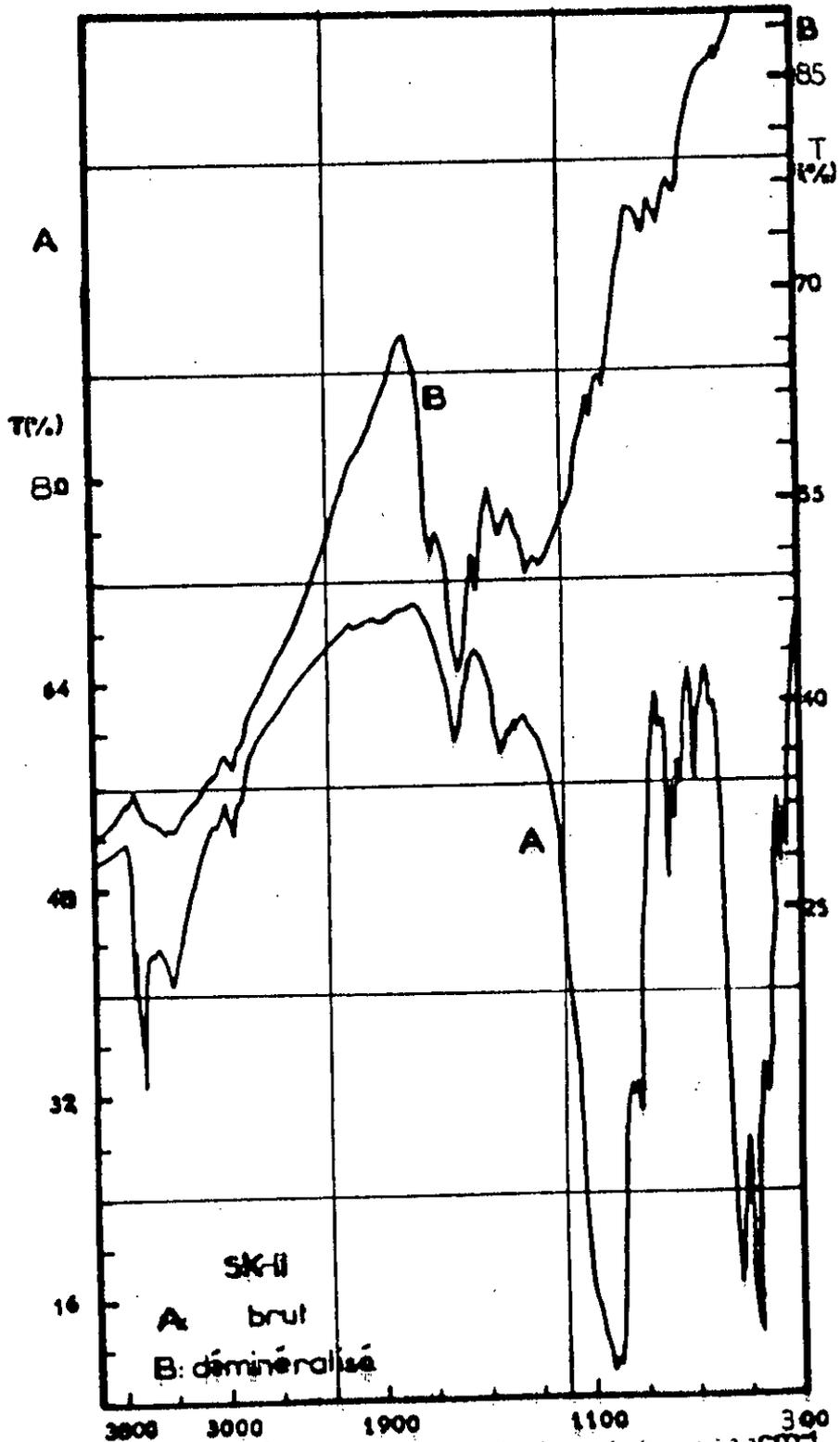


figure 6.2: Spectres IR des échantillons
 SK-II_a brut et SK-II_b déminéralisé

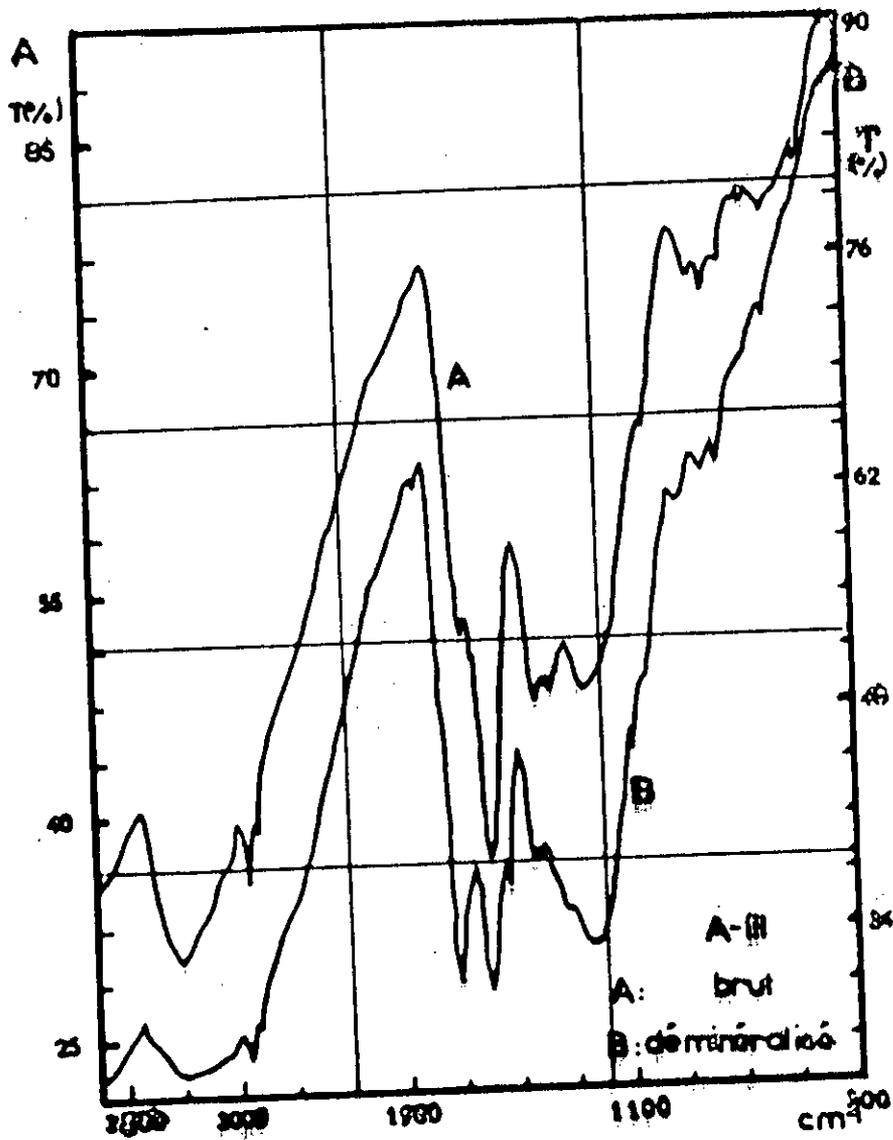


figure 6.3: Spectres IR des échantillons
A-III_a brut et A-III_b déminéralisé

Tableau XXI: Spectroscopie Infrarouge des échantillons de charbons bruts et déminéralisés: Bandes d'absorption et leur attribution la plus probable

Bandes d'absorption en cm^{-1}						Attribution la plus probable
K-I _{A1}	K-I _{B2}	SK-II _{A1}	SK-II _{B2}	A-III _{A1}	A-III _{B2}	
-	-	3697	-	-	-	√OH alcool, phénol, eau
-	-	3622	-	-	-	" " "
3409	3443	3396	3457	3400	3380	" " "associés
3050	3050	3050	3050	-	-	√=C-H
2921	2921	2921	2921	2921	2921	√ alkyle CH ₂ , CH ₃ , CH
2377	2377	2377	2377	2377	2334	√ liaison H-OH
1699	1700	-	1700	1700	1712	√C=O (aldéhyde, cétone, acide gras)
1602	1601	1621	1594	1601	1602	√C=C cycles arom.
-	1526	-	1526	-	1526	√C=C aromatique
1434	1445	1435	1435	1434	1434	√ _δ CH ₂ , CH ₃
1380	1380	-	-	-	-	√ _δ CH ₃
-	1334	-	1334	-	-	√C=C aromatique
-	-	-	-	1259	1243	√C-C; √C=O
1144	-	-	-	-	-	√ _δ C-OH phénol, alcool
-	-	1034	-	-	-	Argiles (kaolinite)
-	-	914	-	918	913	" " "
874	892	-	890	870	-	√ _δ liaison C-H aromatique, 1H isolé
818	820	800	820	820	820	" " 2H adjacents
752	750	755	755	750	750	" " plus de 2H adja.
de 667 à 345	-	de 696 à 348	-	de 600 à 348	de 667 à 350	partie minérale

X_{A1}: charbons bruts

X_{B2}: charbons déminéralisés

Région 3100-3000cm⁻¹

Entre 3100-3000 cm⁻¹, on constate l'apparition progressive d'une absorption infrarouge quand le rang du charbon croit. En effet, la teneur en carbone aromatique est indiquée par de faibles absorptions à 3050cm⁻¹ correspondant aux vibrations des liaisons de valence =C-H. Cette absorption est absente dans le spectre de nos échantillons. Cela confirme que nos charbons sont de bas rang .

Région 3000-2800cm⁻¹

Les sommets entre 3000 et 2800cm⁻¹ résultent des vibrations de valence des groupements alkyles ($\sqrt{\text{CH}_3}$, CH₂, CH). Les groupements alkyles sont repérés dans nos échantillons par la bande d'absorption à 2920cm⁻¹ caractéristique des vibrations de valence des groupements CH₃ et CH₂ et CH.

Région 1800-1500cm⁻¹

Une très forte bande d'absorption infrarouge est toujours observée vers 1600cm⁻¹. Son attribution a longtemps été controversée [28], [31], [19]. Il semble maintenant qu'il convienne de la rattacher principalement à des vibrations $\sqrt{\text{C}=\text{C}}$ et aux cycles aromatiques. Il n'est toujours pas exclu qu'elle recouvre d'autres absorptions dues à différents groupements: C=O hautement conjugués (du type aryl-CO-aryl) et associés, groupements carboxylates COO- et structure quinoniques.

Pour nos échantillons, la teneur en carbone aromatique est indiquée par l'intensité des absorptions à 1600 et 1525cm⁻¹ attribuables aux vibrations C=C des cycles aromatiques. En outre, la bande à 1700 cm⁻¹ spécifique des groupements carbonyles C=O dans les cétones, aldéhydes et acides est révélatrice.

Région 1500-900cm⁻¹

C'est une région fort complexe dans laquelle on distingue tout d'abord une forte bande vers 1445cm⁻¹, due principalement à des vibrations de déformation plane des groupements CH₂ et CH₃. Entre 1350 et 900cm⁻¹ est observé un massif mal résolu.

Il englobe un très grand nombre de bandes de vibrations: ν C=C aromatiques, ν C-C, ν CH₃, ν C-O et σ OH des phénols et alcools, ν CO des éthers et ω et τ des CH₂, produits minéraux, etc.

Pour nos échantillons, les groupements alkyles sont repérés vers 1440cm⁻¹ résultant des vibrations de déformation plane des groupements CH₂ et CH₃ et à 1380cm⁻¹, propres aux mouvements de déformation de CH₃. En outre, le massif situé entre 1350 et 950cm⁻¹, caractéristique des groupements carbonyles C=O dans les cétones, aldéhydes et acides, est attribuable aussi à un grand nombre de bandes de vibration: C=C aromatique, C-C, C-O et déformation de liaison OH des phénols et alcools, C-O des éthers, produits minéraux (argiles, kaolinite).

Région 900-700cm⁻¹

Entre 900 et 700cm⁻¹, trois bandes principales sont observées à 870, 818, et 750cm⁻¹, qui sont dues à des vibrations de déformations hors du plan des liaisons CH aromatiques (YCH) et qui correspondent effectivement à 1H isolé, 2H adjacents et plus de 2H adjacents. Ainsi pour nos échantillons, la teneur en carbone aromatique est indiquée par les trois bandes situées à 820 et 750cm⁻¹, caractéristiques de ces vibrations de déformation hors du plan.

Région 700-400cm⁻¹

On observe pour tous les charbons deux bandes infrarouge vers 530 et 460 cm⁻¹, qui sont dues principalement à la partie minérale [19],[28]. Ce qui est aisément vérifiable dans SK-II où ces deux bandes sont, particulièrement, intenses.

La spectroscopie infrarouge permet donc de rendre compte de la structure chimique globale de nos charbons en carbone aromatique et en fonctions hétéroatomiques (principalement oxygénées).

La teneur en groupements oxygénés est indiquée par l'intensité relative des absorptions à $3600-3100\text{cm}^{-1}$ (νOH), 1700cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) et $1350-900\text{cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-O}$ et δOH). Les carbones aromatiques sont repérés par les absorptions à $1600, 1525, 820$ et 750cm^{-1} . Les groupements alkyles sont repérés par les bandes à $3000-2800\text{cm}^{-1}$ ($\nu\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$), à 1445cm^{-1} ($\delta\text{CH}_3, \text{CH}_2$), et à 1380cm^{-1} (δsCH_3). Il ressort de l'examen des spectres des nos échantillons K-I et A-III, une identité quasi-apparente des structures chimiques.

Cette étude montre que la spectroscopie infrarouge peut constituer un moyen d'estimation du rang d'un charbon, car les spectres évoluent en fonction de la teneur en carbone aromatique et en oxygène et en fonction du rapport Har/Hal. Une méthode complémentaire, en l'occurrence la RMN, permettra d'évaluer le rapport Har/Hal. (hydrogène aromatique/hydrogène aliphatique).

III.4.3- Analyse en Résonance magnétique nucléaire (RMN protonique)

La résonance magnétique nucléaire présente l'avantage d'identifier la matière organique sans interférence avec le carbone minéral, et d'évaluer directement l'hydrogène aromatique et aliphatique. C'est une technique rapide et non destructive. L'hydrogène total et sa répartition entre les groupements fonctionnels chimiques est déterminé à la surface des pics RMN observés.

La caractérisation de nos échantillons de charbons a été menée sur les extraits bezénique.

Nous avons tout d'abord procédé à l'élimination totale du benzène C_6H_6 par évaporation de ces extraits et séchage du résidu organique résultant. Ce dernier est et dissout dans un mélange de chloroforme et de benzène deutérés. L'analyse de nos trois échantillons a été menée à l'aide d'un appareil de RMN Hitachi-Perkin Elmer, modèle R600. Les spectres ont été enregistrés à 60MHz en prenant comme référence le TMS (Tétraméthylsilane). Les figures 7.1, 7.2 et 7.3, représente les spectres de nos trois échantillons.

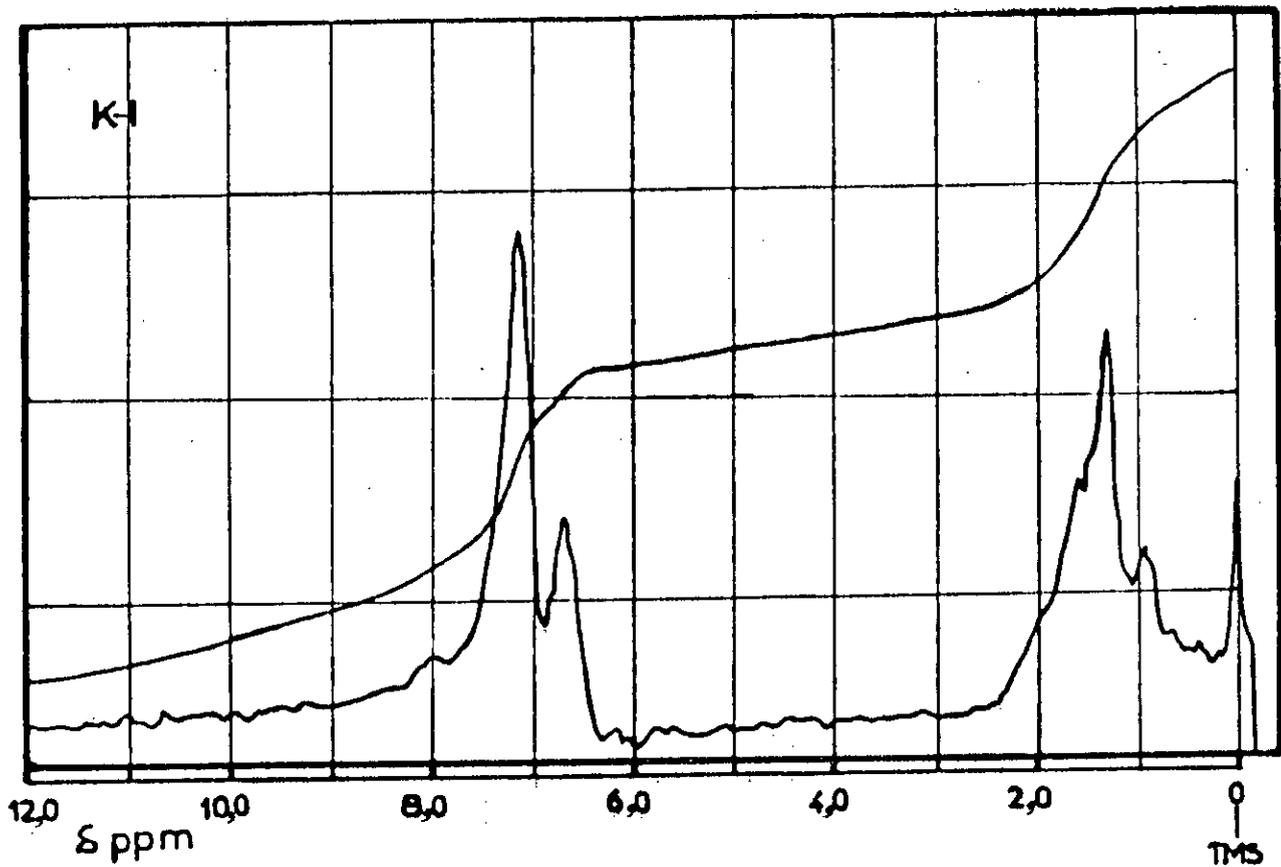


figure 7.1: Spectres RMN des extraits benzéniques de l'échantillon K-I_a brut

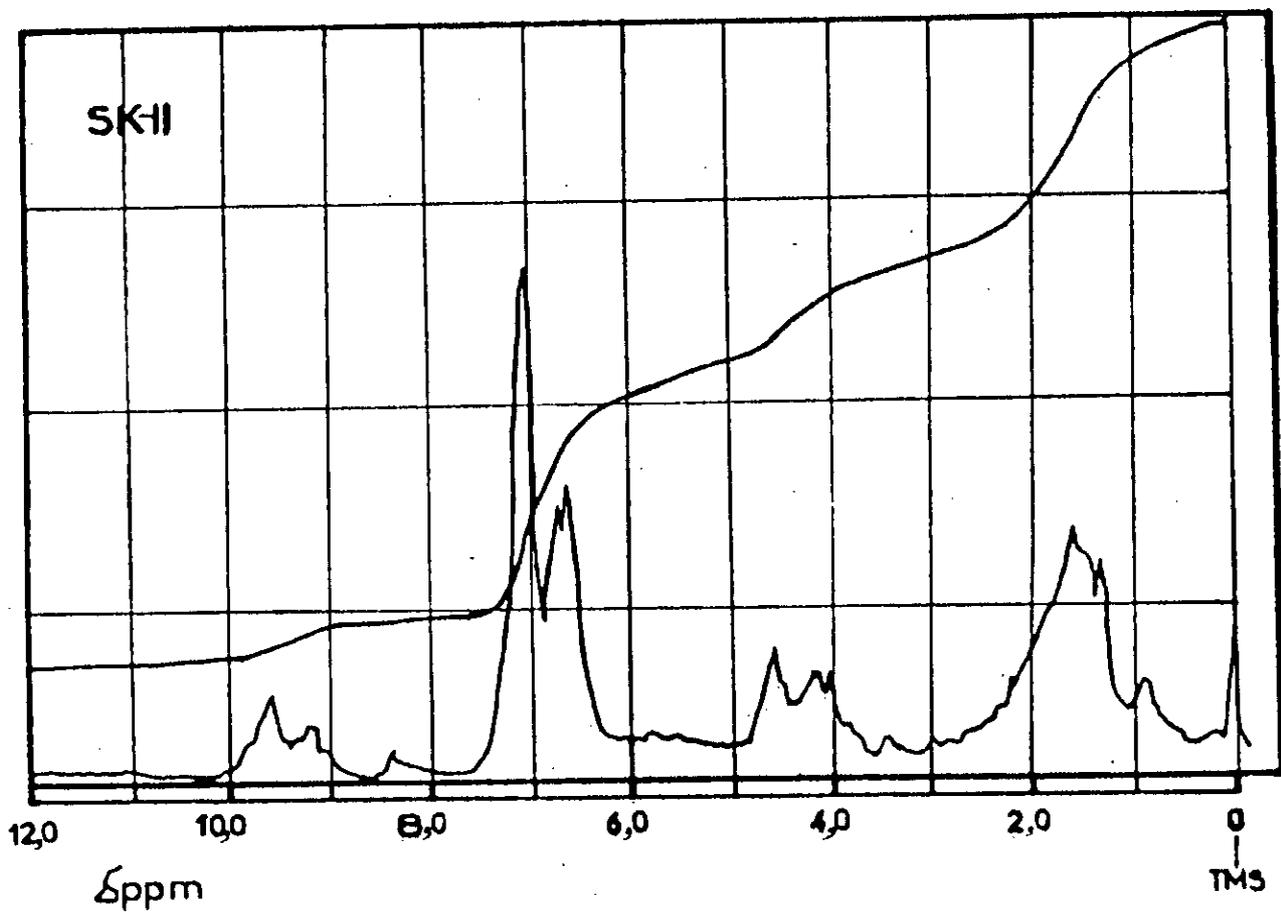


figure 7.2: Spectres RMN des extraits benzéniques de l'échantillon SK-II_a brut

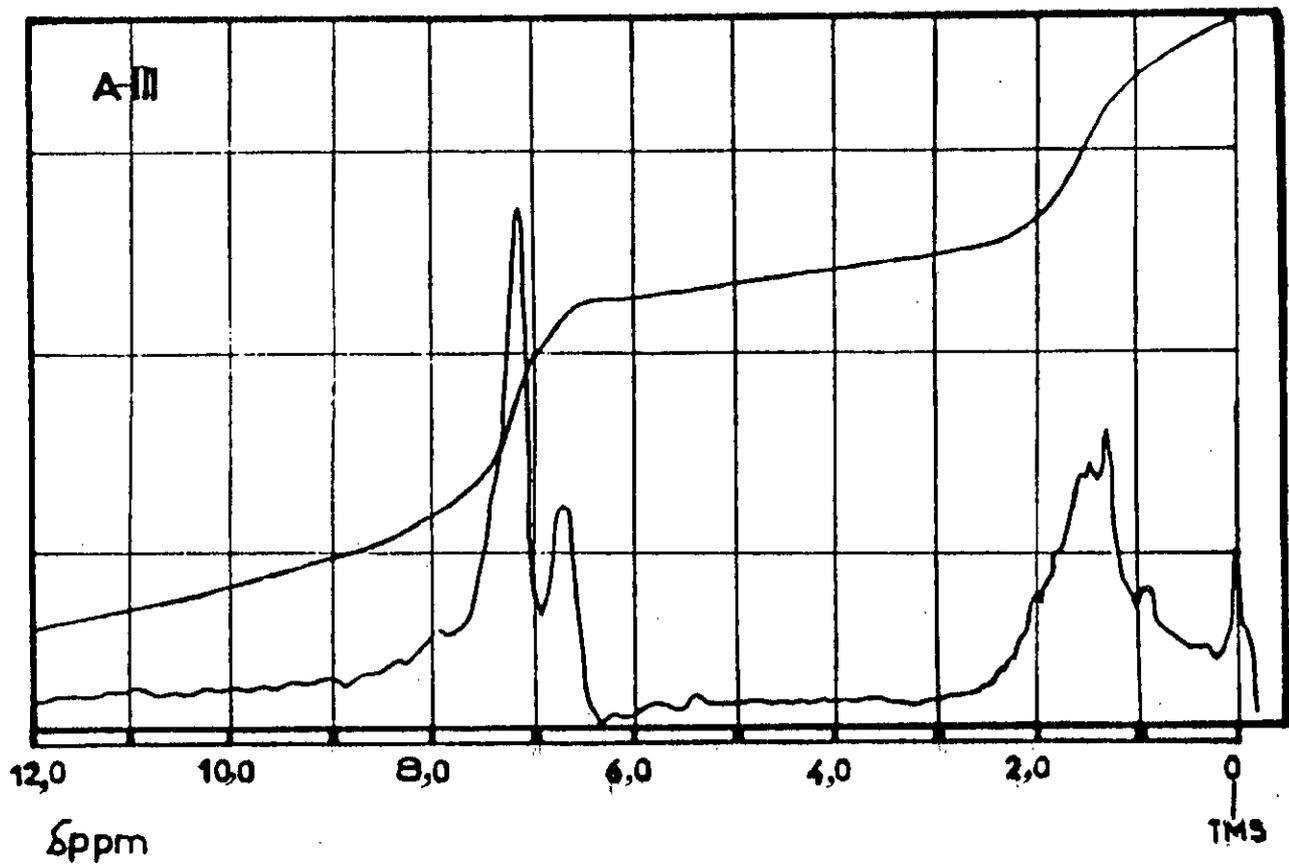


figure 7.3: Spectres RMN des extraits benzéniques de l'échantillon A-III_a brut

L'examen de ces spectres RMN montre une très large similitude des échantillons K-I et A-III. En effet, les pics apparaissant vers 7,1 et 6,7ppm, sur l'échelle des δ , sont attribuables aux hydrogènes de groupements aromatiques porteurs de chaînes aliphatiques caractérisées, à leur tour, par l'apparition à 1,25 et 0,90ppm des hydrogènes des groupements respectivement méthylène, $-\text{CH}_2-$ et méthyle, $-\text{CH}_3$.

Par ailleurs, outre le caractère aromatique que l'on retrouve grâce à la présence des pics à 7,1 et 6,6 ppm, le spectre de SK-II révèle la présence de composés oxygénés. Le pic à 9,5 ppm est caractéristique des aldéhydes, celui à 4,5 ppm est attribuable aux groupements alcooliques. Quant aux pics à 4,2 et 1,5 ppm, ils peuvent être attribués aux esters. Enfin, les pics à 1,3 et 1 ppm intéressent les aliphatiques. L'intensité relative des hydrogènes aromatiques dans nos échantillons confirme les conclusions tirées précédemment des spectres infrarouges de ces échantillons. En outre, la présence de composés oxygénés dans SK-II est révélatrice de sa nature de schiste carbonneux compte tenu de son très faible rang.

CHAPITRE QUATRIEME

ETUDE PRELIMINAIRE DE
LA DECOMPOSITION THERMIQUE PAR
THERMOGRAVIMETRIE DES ECHANTILLONS
DE CHARBONS ALGERIENS ETUDIES

Le chauffage à une température élevée du charbon provoque des changements physiques et chimiques. Ainsi nous constatons un dégagement de produits gazeux (composés volatils), et la formation de liquide (goudrons) et d'un résidu solide dénommé char.

Globalement, les produits gazeux sont constitués d' H_2O , H_2 , CO , CO_2 et d'hydrocarbures légers. Les liquides sont des espèces organiques de masses moléculaires élevées et à caractère aromatique. Le résidu solide quant à lui, est caractérisé par des rapports atomiques H/C et O/C inférieurs à ceux du charbon d'origine. La vitesse de chauffe détermine le seuil de décomposition et la plage de température dans laquelle celle-ci se déroule. L'augmentation de la chauffe en atmosphère inerte s'accompagne d'un accroissement de la teneur en goudrons; celle des produits gazeux restant constante [36].

Aussi, la thermogravimétrie est utilisée extensivement dans les domaines de conversion de charbon et de biomasse pour l'obtention d'informations caractéristiques. L'utilité des résultats obtenus par cette technique dépend en grande partie, de l'aptitude à simuler convenablement des situations pratiques.

Nous nous sommes proposés d'étudier la décomposition de nos échantillons de charbon en programmation linéaire de température jusqu'à $1000^\circ C$ sous atmosphère inerte d'azote. A cet effet, nous avons utilisé une thermobalance Setaram B.70 dont le schéma est représenté sur la **figure 8**, afin d'obtenir quelques informations préliminaires. En effet, la dégradation thermique des charbons représente une étape de départ importante dans les grands procédés de cokéfaction, de combustion et de gazéification ou liquéfaction.

IV.1-THERMOBALANCE

Une pesée précise et continue permet de suivre l'évolution d'une substance soumise à réaction dans une atmosphère gazeuse de composition déterminée à pression constante et à température fixe ou variable. L'appareil le mieux adapté à cet effet, est une balance à enregistrement continu et équipée de différents périphériques. L'installation comprend les parties suivantes: la balance, le four, la chambre de réaction et le circuit de gaz.

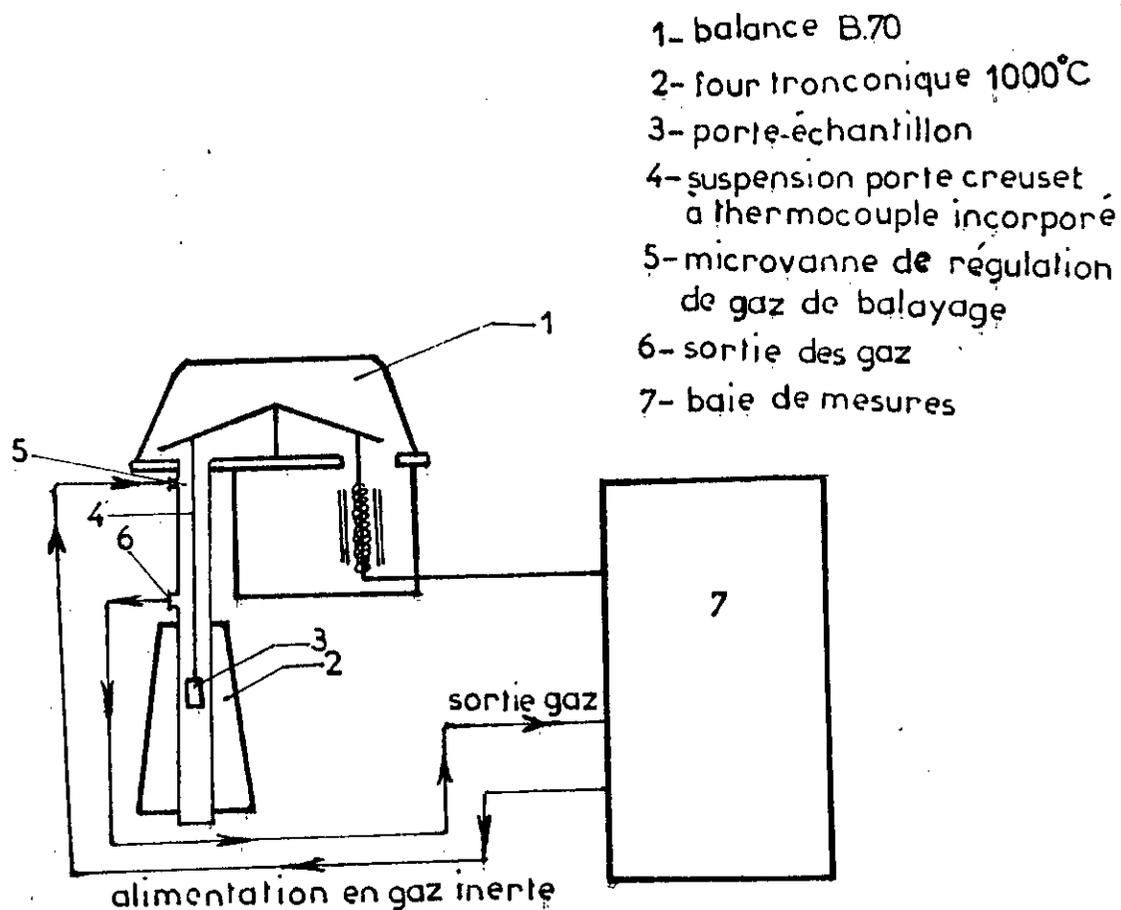


figure 8: Schéma de l'installation d'analyse thermogravimétrique

IV.1.1- La balance

La balance Ugine-Eyraud, modèle B.70 à fléau de précision est réglé à l'équilibre indifférent. La canne, porte-nacelle d'échantillon et à thermocouple incorporé est suspendue à l'une des extrémités de ce fléau. A l'autre extrémité, une suspension dite de rééquilibrage à aimant permanent sous forme de tige et à volet optique plongeant dans une bobine d'induction à haute stabilité magnétique, se déplace très lentement, lorsqu'il y a variation de poids. Un faisceau lumineux dirigé sur une cellule photorésistante est plus ou moins obturé par le volet optique suivant la position du fléau. Le courant passant dans la cellule est amplifié et alimente une bobine cylindrique fixe au centre de laquelle se trouve un des pôles de l'aimant permanent. L'équilibre s'établit en une position telle que la force électromagnétique développé compense rigoureusement le poids. Cette force est caractérisée par le courant traversant la bobine qui ne dépend que du poids indépendamment de la nature du faisceau optique et des caractéristiques de la cellule et de l'amplificateur. Le courant est mesuré sous forme d'une tension aux bornes d'une résistance et envoyé à un enregistreur vertical modulaire à tiroirs à haute vitesse de réponse de marque Servogor S.E 460. Des surcharges ou cavaliers étalonnés donnent la possibilité de recalage du fléau par 10 mg jusqu'à 150 mg ou par 100 mg jusqu'à 1500mg. Tous les éléments mobiles de la balance (fléau, suspension, rééquilibrage, cavaliers) sont placés dans une enceinte étanche au vide. La partie électronique est entièrement montée sur une plaquette de circuits imprimés transistorisés. En outre, La balance rééquilibre automatiquement une variation de poids de 0,00 à 3,2g au maximum, quelle que soit la charge (< 100g). Afin d'atteindre de grandes sensibilités, il est nécessaire de fractionner la gamme totale de rééquilibrage en sous gammes. Pour cela, il est possible de faire des combinaisons entre aimant permanent ($\phi=2$ ou 4mm) et nombre de spires de la bobine solénoïde (1 à 5 enroulements); ce qui donne 10 possibilités différentes.

Les caractéristiques de la balance sont les suivantes:

- Charge nominale: 100g
- Sensibilité, fidélité et stabilité: $5 \cdot 10^{-5}$ g
- Sensibilité relative: $5 \cdot 10^{-7}$ (sensibilité/charge)
- Constante de temps d'amortissement: 1 seconde
- Echelle linéaire de variation de poids
- Dix gammes de rééquilibrage automatique entre 0,00-0,20g
- Enregistrement potentiométrique: sensibilité ± 1 mV, zéro Central- Echelle 250mm.

IV.1.2- Four 1000°C

De forme tronconique, il est constitué d'un élément chauffant en nickel-chrome noyé dans une terre réfractaire et isolé de l'extérieur par une double paroi métallique dans laquelle est enfermé un serpentin de circulation d'eau de refroidissement. Une telle conception autorise des montées et descentes en températures très rapides. Au bas de l'enveloppe du four sont disposés deux connecteurs: l'un correspond à l'alimentation de l'élément chauffant du four, et l'autre à deux thermocouples nickel-chrome allié. Ces deux thermocouples sont destinés respectivement à la régulation et à la mesure de la température. Le four est fixé verticalement par un collier démontable qui peut coulisser sur le mât de la balance. Le réglage de la bonne verticalité du four est assuré par un dispositif point-trait-plan.

Les caractéristiques de ce four sont les suivantes:

- Température maximale d'utilisation en régime permanent: 1000°C
- Puissance maximale : 1,7 KW
- Temps minimum de montée en température de l'ambiante à 1000°C(alimentation à pleine puissance): 30 minutes.
- Constante de temps de refroidissement(alimentation coupée): 40 minutes .
- Zone d'homogénéité de température : $100\text{mm} \pm 4$ °C.
- Effet électromagnétique: inférieur à 10^{-3} tesla à pleine puissance.

IV.1.3- Chambre d'analyse

Elle est constituée d'un tube en quartz permettant d'isoler l'échantillon de l'atmosphère placé à l'intérieur du four qui lui est solidaire. Elle est équipée de deux piquages autorisant un éventuel balayage de gaz et d'un cône de raccordement. Le tube intérieur en quartz de petit diamètre qui entoure la suspension de l'échantillon diminue l'influence des courants gazeux de convection. La chambre en pyrex à circulation d'eau reçoit dans son cône femelle refroidi le cône mâle de la chambre d'analyse. Cette chambre à circulation d'eau est munie vers le haut d'un rodage sphérique de raccordement au bloc de la balance.

IV.1.4- Circuit de gaz

L'azote que nous avons utilisé est de type N45 de pureté analytique. Après détente dans un manomètre de contrôle situé dans la baie de mesure l'azote est admis dans la chambre d'analyse au moyen d'une microvanne logée dans la partie supérieure de la balance. Son évacuation s'effectue par le piquage supérieur de la chambre et arrive sur un rotamètre "Brooks" pour en mesurer le débit; ce que montre le schéma de la figure 8.

IV.1.5- Mesure et contrôle de température

La température de la zone de réaction est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel placé à 2,3 mm sous la nacelle en quartz porte-échantillon. Cette température est contrôlée au moyen d'un régulateur de température RT 3000 à commande simultanée: manuelle ou automatique. Lorsque la commande est automatique, une minuterie à lecture digitale affiche la température de régulation évaluée en mV.

La balance repose sur un socle support particulièrement stable que nous avons lesté de sable afin d'améliorer encore sa stabilité. Trois pieds calants permettent de parfaire la verticalité du système.

IV.2- Protocole opératoire

Afin d'assurer une reproductibilité des résultats, nous avons choisi de travailler en thermogravimétrie vraie. Le solide est placé dans la zone de réaction où il est porté de l'ambiante à 1000°C sous atmosphère inerte d'azote à raison de 10°C/ mn.

Initialement avec le four en position basse, on introduit une masse de 100mg de charbon(brut ou déminéralisé) de granulométrie comprise entre 40 et 60 μm . On relève le four et balaye avec un débit de 50 ml/mn d'azote pour renouveler l'atmosphère au voisinage de la matière. Ensuite et après vérification de la linéarité de l'étalonnage au moyen des cavaliers étalons, le fléau est libéré. Afin d'enregistrer la perte de masse due à la réaction de décomposition des échantillons à étudier, le chauffage est démarré pour atteindre le régime thermique. La granulométrie fine des échantillons permet une accélération importante de la cinétique de décomposition. En effet et à l'échelle du grain d'échantillon, cette réaction progresse de la surface externe vers le centre. Par conséquent, la pulvérisation entraîne une multiplication considérable de l'aire des surfaces limites entre la nouvelle phase et la matière demeurée intacte. De ce point de vue, plus la granulométrie est fine et plus l'accélération de la vitesse de décomposition doit être importante [37]. La masse retenue pour nos expériences est de 100mg. Celle-ci ne représente qu'un dixième de la hauteur de la nacelle(2cm) et permet ainsi d'éviter les pertes par projection. Par ailleurs, l'effet de tas n'est pas observable car les 100mg d'échantillon ne représente qu'une mince couche d'épaisseur 3,0mm. Notons également que nous n'avons retenu qu'une seule vitesse de chauffe soit 10°C/mn. Nous sommes parfaitement conscients que ce choix est de nature à réduire en partie les conclusions que nous aurions pu tirer d'expériences effectuées à des vitesses de chauffe différentes. La plage de température choisie dans notre étude s'étend de l'ambiante à 1000°C, car ce domaine autorise à suivre l'évolution de la réaction de décomposition tout en évitant les problèmes d'agglomération de

ces cendres qui peuvent commencer à se poser au delà de 1000°C. Par ailleurs, nous avons cherché à nous placer le plus possible dans des conditions qui minimisent les processus physiques de transfert de matière et de chaleur par rapport aux phénomènes chimiques.

VI.3-Résultats et Discussions

Les figures suivantes 9.1, 9.2 et 9.3 représentent les courbes intégrales de perte de poids en fonction de la température ou thermogrammes, ainsi que leur courbe dérivée, obtenues pour les trois échantillons bruts et déminéralisés respectivement K-I_A, SK-II_A, A-III_A, K-I_B, SK-II_B, A-III_B.

Un premier examen de ces figures montre que toutes les courbes intégrales de perte de poids présentent la même allure, soit des formes en escalier ou en "S" inversé caractéristiques de la production de matières volatiles des charbons. A l'instar de l'échantillon schisteux SK-II_A brut qui ne présente qu'une seule marche d'escalier tous les autres échantillons, qu'ils soit bruts ou déminéralisés, en présentent plusieurs de forme plus ou moins prononcée correspondant à des départs de matières volatiles différentes. Aussi, afin de faciliter l'interprétation de ces thermogrammes, nous avons tracé pour chacun de nos échantillons bruts et déminéralisés, la courbe dérivée de celle intégrale en prenant les valeurs des pentes (dm/dt) en tout point du thermogramme. De telles courbes dérivées présentent l'avantage de nous renseigner sur les différents domaines de température correspondant aux diverses matières volatilisées, et de nous préciser leur vitesse maximale atteinte à une température donnée. Nous présentons dans le tableau XXII suivant les valeurs de ces vitesses maximales pour chacun de nos échantillons de charbons bruts et déminéralisés étudiés.

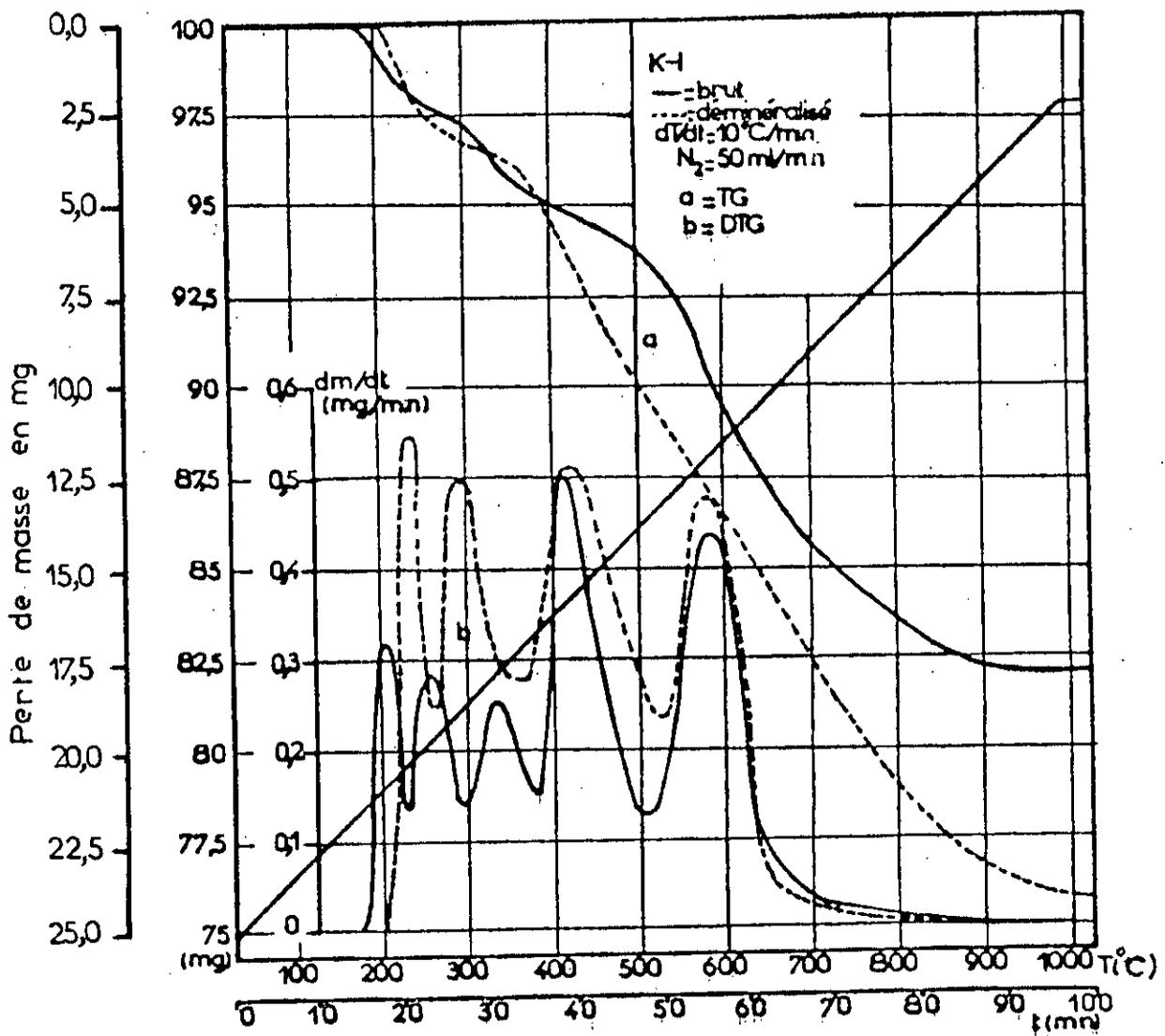


figure 9.1: Thermogrammes des échantillons K-I_a brut et K-I_b déminéralisé

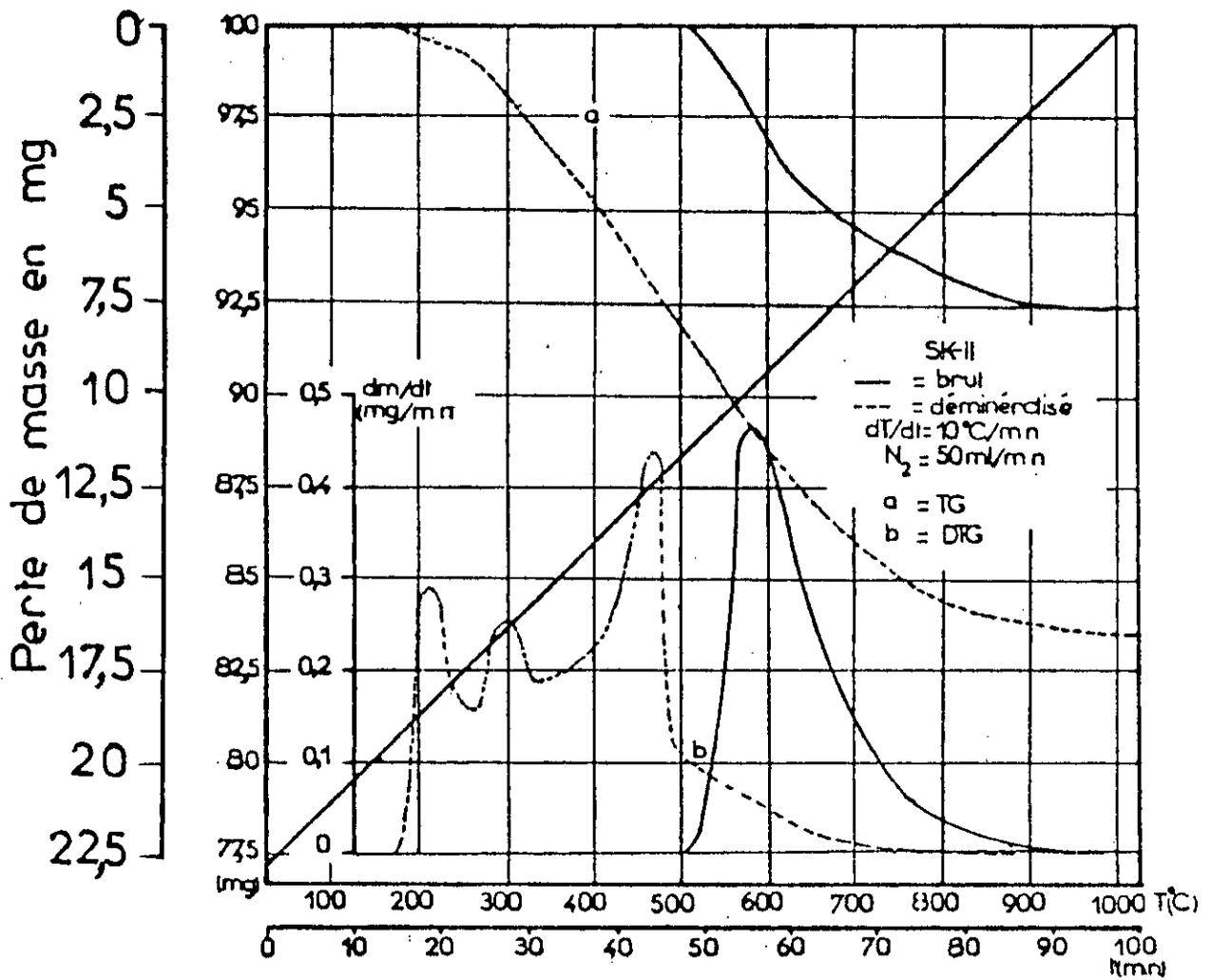


figure 9.2: Thermogrammes des échantillons SK-II_a brut et SK-II_b déminéralisé

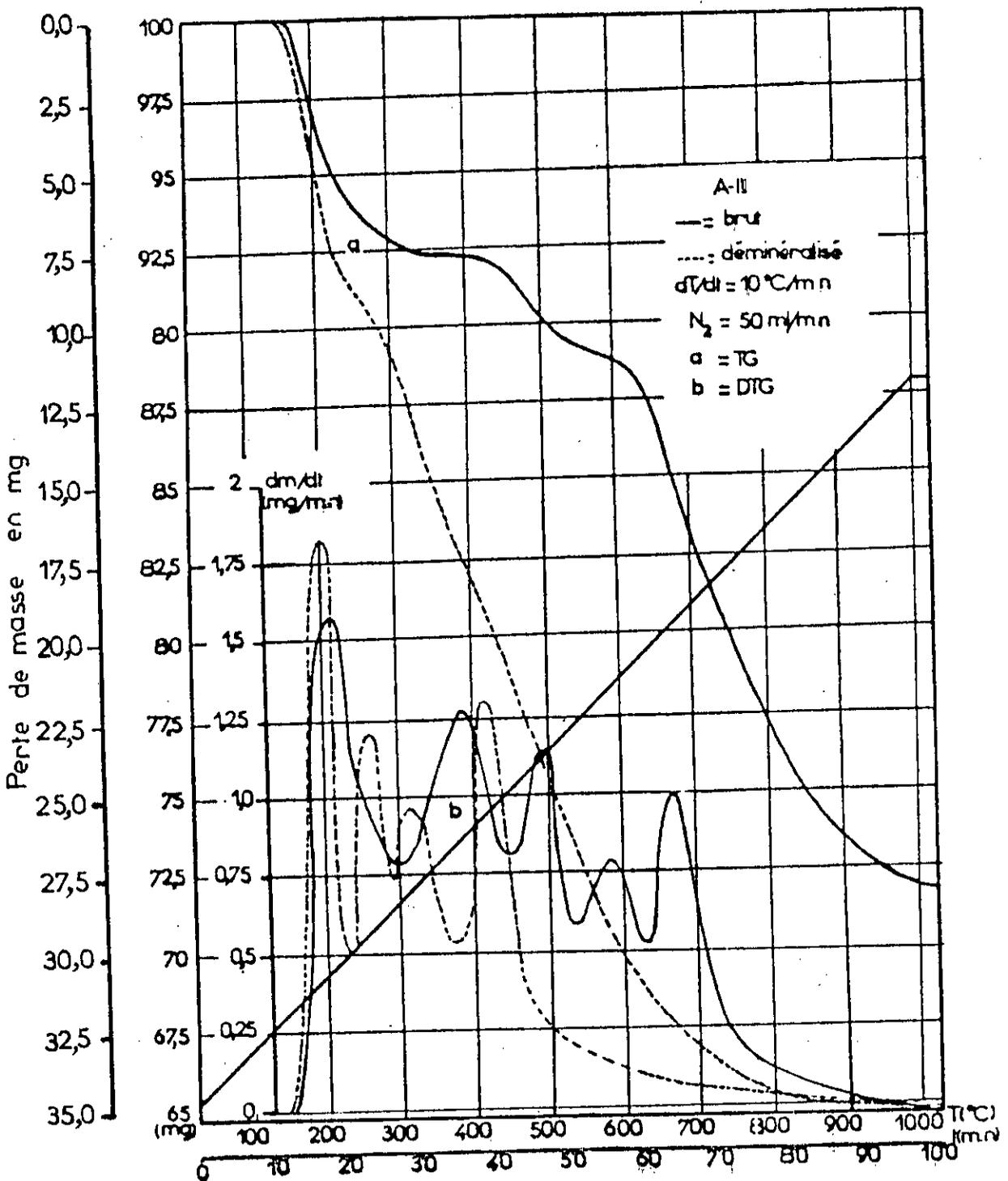


Figure 9.3: Thermogrammes des échantillons
 A-III_a brut et A-III_b déminéralisé

Tableau XXII: Valeurs des vitesses maximales atteintes à des températures données des diverses matières volatiles obtenues lors de la décomposition thermique des échantillons de charbons bruts et déminéralisés étudiés.

Echantillon	T _m (°C)	dm/dt (mg/mn)
K-I _A	215	0,32
	260	0,28
	330	0,25
	425	0,50
	600	0,43
K-I _B	230	0,55
	300	0,50
	420	0,51
	600	0,48
SK-II _A	575	0,47
SK-II _B	210	0,28
	300	0,25
	475	0,43
A-III _A	215	1,61
	375	1,26
	500	1,16
	585	0,84
A-III _B	200	1,86
	260	1,24
	310	0,98
	425	1,34

En utilisant d'une part les données bibliographiques [15], [12],[38], et d'autre part les valeurs du tableau XXII et les courbes intégrales et dérivées, nous avons pu mettre en évidence trois domaines température au dessous de 350°C, entre 350 et 500°C et entre 500 et 1000°C, dans lesquels apparaissent des phénomènes différents.

En effet, au dessous de 350°C, nous observons pour tous nos échantillons, à l'exception de SK-II_A brut, une ou plusieurs pertes de poids parfois importantes (cas de l'échantillon A-III_A brut et A-III_B déminéralisé). Cette perte pourrait être attribuée à la désorption des gaz déjà présents à l'intérieur des pores, principalement de l'eau aux environs de 200°C et probablement du méthane et du dioxyde de carbone au delà de 250°C.

Entre 350 et 500°C, et plus précisément à des températures supérieures à 400°C ($\approx 425^\circ\text{C}$) nous constatons le départ de la plupart des matières volatiles constituées en majeure partie de tar ou goudrons (hydrocarbures fortement aromatiques) de masses moléculaires inférieures à 200, de méthane, d'hydrocarbures en C_2 , C_3 et d'eau.

Entre 500 et 1000°C, soit vers 600°C pour tous nos échantillons, la perte de poids observée pourrait être attribuée tout d'abord, au méthane en quantité décroissant rapidement et au monoxyde de carbone CO. L'hydrogène apparaissant normalement avec un maximum caractéristique vers 750°C semble peu probable dans nos échantillons. Nous constatons par ailleurs, qu'au dessus de 900°C, la perte de poids devient pratiquement nulle. En effet, les réactions s'y produisant intéressent plutôt des réactions à l'état solide de réduction d'une partie des matières minérales par le carbone.

Signalons par ailleurs, que la vitesse de chauffe relativement élevée de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ a permis d'une part d'augmenter la vitesse de diffusion des matières volatiles et la formation de goudrons légers et a conduit d'autre part à plus grande perte de poids. D'autres travaux antérieurs [36], [38] ont montré que de faibles vitesses de chauffe ne produisaient que de très peu de matières volatiles et pas de goudrons. En effet, la formation de goudrons aux environs de 400-430°C peut être expliquée par la distillation et la diffusion de molécules organiques légères de masses moléculaires inférieures à 200 emprisonnées dans les pores étroits de la structure des charbons.

Les vitesses de diffusion augmentant de manière exponentielle avec la brusque élévation de température deviennent suffisamment importante à $\approx 430^\circ\text{C}$ pour que ces molécules puissent diffuser à travers le solide et être libérées dans ce cas.

Par ailleurs, l'existence simultanée de ces goudrons à poids moléculaires moyens, du méthane, d'hydrocarbures en C_2 , C_3 (type C_2H_4) et de l'eau, à des températures supérieures à 400°C pourrait s'expliquer de la façon suivante. Les ruptures des liaisons C-C conduisant à la formation notamment de radicaux méthylènes CH_2 et les coupures des ponts oxygène dans les

éthers favorisent la recombustion entre eux ou avec l'hydrogène des hydrocarbures aromatiques pour donner entre autre du méthane et de l'eau. Certes cette étude n'est que préliminaire et mériterait d'être poursuivie et approfondie ultérieurement par une analyse des produits volatilisés et par des travaux notamment de cinétique qui porteraient sur l'évaluation des énergies d'activation et des constantes de vitesse, tant en isotherme qu'en température programmée.

Par ailleurs, nous avons pu comparer à l'aide du tableau XXIII ci-dessous, les pertes de poids observées lors des essais normalisés de détermination des matières volatiles et celles obtenues par thermogravimétrie pour les échantillons de charbons bruts et déminéralisés(ou sans cendres mais avec leur humidité de rétention) étudiés.

Tableau XXIII: Comparaison des pertes de poids observées par
1- essai normalisé des MV et des MV/s.cendres
2- thermogravimétrie des échantillons de
charbons bruts(A) et déminéralisés(B) étudiés

Echantillon		K-I _A	K-I _B	SK-II _A	SK-II _B	A-III _A	A-III _B
Perte de poids en (%)	1	28,0	31,8	12,0	42,46	40,0	43,1
	2	18,0	23,0	07,5	16,5	28,1	35,0

Il s'avère que des différences notables sont observées, cependant pouvant être expliquées par le fait suivant. L'essai normalisé(ISO 562-1981(F)) est une méthode empirique s'effectuant en vase clos. Le chauffage engendre outre la pyrolyse, une combustion du charbon conduisant ainsi à une perte de poids plus importante. Cette perte est d'autant plus grande que l'échantillon possède de fortes teneurs en cendres. Ceci se remarque notamment dans le cas de l'échantillon SK-II_A où l'écart observé s'accroît lorsque l'on compare les échantillons déminéralisés à ceux sans cendres. En effet, nous pouvons penser que la déminéralisation réduit l'effet d'écran voire inhibiteur de la phase minérale des échantillons de charbons bruts.

A travers ces premiers essais préliminaires de pyrolyse de nos échantillons de charbons algériens étudiés, nous voulions notamment avoir une idée sur l'étape importante de départ de la cokéfaction, procédé de traitement valorisant fort utile pour nous.

C O N C L U S I O N S

La valorisation des gisements houillers de la région de Béchar passe nécessairement par une connaissance suffisante de ce combustible fossile solide. Aussi, avons-nous été amené à faire une étude permettant de caractériser ces charbons.

Après avoir présenté le site carbonifère, un essai de classification a été mené à l'aide d'une étude pétrographique et d'analyses immédiate et élémentaire effectuées sur trois échantillons K-I_A, SK-II_A, A-III_A prélevés dans les bassins de Béchar-Kenadsa et Abadla. C'est ainsi que les échantillons K-I_A et A-III_A peuvent entrer dans les classes respectivement 6 et 8 des charbons dits de rang moyen ou subbitumineux, tandis que l'échantillon SK-II_A ne peut être classé que dans la catégorie des schistes carbonneux, soit encore des charbons de très bas rang.

S'agissant donc de charbons, mélanges constitués d'une partie minérale et d'une partie organique, nous avons tenté de caractériser chacune d'elles à l'aide de méthodes physiques d'analyse, entre autres diffraction de R-X, microscopie électronique à balayage, spectrométries d'absorption et d'émission atomiques, spectroscopie Infrarouge, RMN du proton.

Il en ressort que pour la matière inorganique, si les principaux minéraux de constitution communs à l'ensemble des échantillons sont dans l'ordre le quartz, la pyrite, l'anhydrite et la dolomite, l'échantillon schisteux SK-II_A renferme en outre des argiles de type kaolinite, illite et chlorite.

Par ailleurs, le dosage des éléments de la matrice minérale a conforté les résultats déjà observés qualitativement. Toutefois, celui-ci n'étant pas exhaustif, il serait souhaitable de le compléter par des éléments tels que V, Ga, Ge, ..., dans la mesure où des traitements valorisants (gazéification, liquéfaction) par divers agents sont envisageables.

Pour la matrice organique, les méthodes utilisées ont permis de révéler le caractère aromatique prépondérant de nos échantillons, et l'existence de fonctions oxygénées. Il va sans dire que d'autres méthodes d'analyse devront être mises en oeuvre pour une meilleure caractérisation de la partie organique.

Enfin, la pyrolyse de nos échantillons suivie par thermogravimétrie vraie sous courant d'azote, nous a permis de déterminer trois domaines de température correspondant à diverses matières volatiles. Notons, que cette étude n'est que préliminaire et mériterait d'être poursuivie par une analyse des produits volatilisés d'une part, et leur cinétique d'autre part, tant il est vrai que la pyrolyse est une étape de départ importante dans la mise en oeuvre des grands procédés de traitements valorisants, et notamment la cokéfaction, la combustion, la gazéification et la liquéfaction. De tels traitements pourront, à leur tour, faire l'objet de travaux ultérieurs qui entreraient dans le cadre de la valorisation de nos gisements houillers, en particulier, et celui des énergies fossiles de manière générale.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] I. WENDER, **FUEL**, Août 1985, Vol 64, p.1035-1038.
- [2] R. STOBAUGH et D. YERGIN, " **L'ENERGIE DU FUTUR, rapport présenté par le groupe du 'Projet Energie' à la HARVARD Business School**", Edition ECONOMICA, Paris (1983).
- [3] G. R. HILL, **FUEL**, Août 1985, Vol 64, p.1039-1040.
- [4] M. TURPIN, **Annales des Mines**, Mai-Juin 1981, N° 5-6, p 31-41.
- [5] S. KHENNAS et al., " **Politique Energétique et Production d'électricité en Algérie**", Edition du CREA, (1982).
- [6] Anonyme, " **Notice sur les Houillères du Sud-Oranais**", KENADSA (Béchar), Janvier 1950.
- [7] Rapport KOPEX, " **Prospection du charbon**", Vol. n°1 et 2, EREM, BECHAR, Juin 1979.
- [8] M. LYS, " **Biostratigraphie du carbonifère et du Permien en Mésogée (Espagne, Afrique du Nord, Régions Egéennes, Proche-Orient) - Etudes micropaléontologique (Foraminifères), Paléobiogéographie**", Thèse d'Etat, Juin 1986.
- [9] A. ZDANOWSKI, Z. BULA, " **Estimation de l'Etat de reconnaissance des perspectives en charbon des bassins Béchar-Kenadsa et Abadla**", EREM, BECHAR, Juin 1985.
- [10] Rapport KOPEX final, " **Evaluation des réserves en charbon du gisement "Tahar OUALI" dans le bassin d'Abadla**", EREM, BECHAR, 1984.
- [11] R. COLLIN, R. WORD, " **Coal Geology and Coal Technology**", Edition Blackwell Scientific Publication, London, (1984).
- [12] CODETEC-CERCHAR, " **Propriétés des charbons et combustion en chaudière**", Tome 2, Collection des Cahiers de l'utilisation du charbon, Edition Technip, Paris (1983).
- [13] P. J. WILSON & J. H. WELLS, " **Charbon, coke et sous produits**", Edition Librairie Polytechnique CH. Béranger, Paris-Liège (1953).
- [14] R. LOISON, P. FOCH et A. BOYER, " **Le COKE**", Edition DUNOD, Paris (1970).
- [15] P. CHICHE, **Entropie** n°113-114, 1983, p.16-32.
- [16] B. GRIEPINK, H. GONSKA, A. COLOMBO et H. MUNTAU, **FUEL**, Déc. 1985, Vol 64, p.1760-1763.
- [17] C. A. PALMER et R. H. FILBY, **FUEL**, mars 1984, Vol 63, p.318-328.
- [18] O. ASAO, A. KAZUMASA et O. SGIO, **FUEL**, Nov 1984, Vol 63, p.1547-1551
- [19] M. Guiliano, G. MILLE, J. KISTER et H. DOU, **Spectra**, Mai 1985, n°103, Vol 13, p.35-38
- [20] J. KISTER, M. GUILIANO, H. RAYMOND, G. MILLE et H. DOU, " **Analyse Inter. J. Environ. Anal. Chem.** (1985), Vol. 00, p.1-22.

- [21] J.N. ROUZAUD, F. BENSALD et A. OBERLIN, *Entropie* n° 113-114, 1983, p. 33-42.
- [22] R.M. ALLEN et J.B. Vander Sande, *FUEL*, Janv 1984, Vol 63, p. 24-29.
- [23] K.J. BOMBAUGH, M. MILOSAVLJEVIC et T.K. JANES, *FUEL*, Avril 1984, Vol 63, P. 505-509.
- [24] F. GOODARZI, A.E. FOSCOLOS et A.R. CAMERON, *FUEL*, Nov 1985, Vol 64, p. 1599-1605.
- [25] R.G. HERMAN et coll., *FUEL*, Mai 1984, Vol 63, p. 673-677.
- [26] R.A. FRIDEL, In *Applies Infrared Spectroscopy*, Edition D.N. KENDALL, Reinhold, NEW YORK, 1966, p. 312-343.
- [27] J.G. SPEIGHT, In *Analytical Methods for coal and coal products*, vol II, p. 75-101, (Edit. C. Carr Jr), Academic Press, New York (1978).
- [28] M. GUILIANO, G. MILLE, J. KISTER et H. DOU, *Analisis*, 1984, Vol. 12, n° 4, P. 201-204.
- [29] J.K. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 744-752
- [30] W. ANTHONY HONEYBALL, J.W. PATRI et G. SULLIVAN, *Applied spectroscopy*, 1983, Vol 37, N° 2, p. 209-210.
- [31] R.A. FRIEDEL et G.L. CARLSON, *FUEL*, Juil. 1972, Vol. 51, p. 194-198.
- [32] M. STARSINIC, Y. OTAKE, P.L. WALKER et P.C. PAINTER, *FUEL*, Juillet 1984, Vol 51, p. 194-198.
- [33] P.L. ROBIN et P.G. ROUXHET, *Geochimica et cosmochimica Acta*, Vol 42, p 1341-1349.
- [34] M.P. FULLER et I.M. HAMMADEH, *FUEL*, Juin 1982, Vol 61, P. 529-536.
- [35] P. CARDILLO, *FUEL*, Nov 1984, Vol. 63, p. 1518-1522.
- [36] M.A. SERAGELDIN & WEI-PING PAN, *Thermochimica Acta*, 71 (1983), p. 1-14.
- [37] P. VALLET, "*Thermogravimétrie*", Monographie de Chimie Minérale Edition GAUTHIER-VILLARS, Paris (1972).
- [38] H. JÜNTGEN, *FUEL*, Juin 1984, Vol. 63, p. 731-737.
- [39] G. MILLE, J. KISTER et H. DOU, *Analisis*, 1985, Vol. 13, n° 1, P. 10-13.
- [40] J. JAGANATHAN et coll., *FUEL*, Fev 1986, Vol 65, P. 266-268.