

UNIVERSITÉ D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

3/71

1ED

THESE DE FIN D'ETUDES

ETUDE DE LA DESULFURATION
DES SULFURES DE FER

Proposée par
J. C. DAVID



Etudiée par
A. BOUDAUD

Année Universitaire 1970 - 1971



-o- UNIVERSITE D'ALGER -o-

UNIVERSITE D'ALGER

DEPARTEMENT de "GENIE CHIMIQUE"

---oOo---

THESE DE FIN D'ETUDES

ETUDE DE LA DESULFURATION
des
SULFURES DE FER

PROPOSEE PAR:
J. C. DAVID

ETUDIEE PAR:
A. BOUDAUD

ANNEE UNIVERSITAIRE 1970-71

---oOo---

J)
EXPRIME MA PROFONDE GRATITUDE A TOUS LES
PROFESSEURS QUI ONT CONTRIBUE A MA FORMATION
ET PARTICULIEREMENT A Mr. DAVID QUI A DIRIGE
MES TRAVAUX.

Ali BOUDACUD

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

La majeure partie de la houille des bassins sud-oranais renferme une proportion de soufre nettement supérieure aux normes admises dans le traitement des minerais et particulièrement en sidérurgie. Le coke des hauts fourneaux exige en effet une teneur en soufre inférieure à 1,2%. Les différentes formes et les valeurs limites du soufre contenus dans les charbons sud-oranais sont les suivantes:

forme du soufre	soufre sulfate	soufre pyriteux	soufre élé. sulfurique	soufre organique	soufre total
teneur en %	0,10 à 0,30	0,16 à 6,0	0,001 à 0,01	0,50 à 1,20	0,75 à 8,0

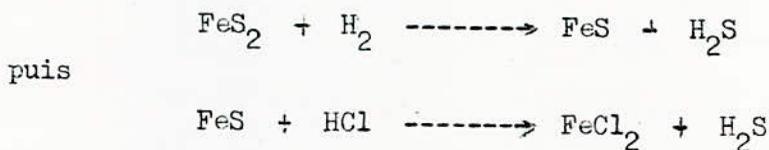
L'analyse pétrographique du charbon algérien révèle l'existence de minéraux syngénétiques intimement liés à la masse fondamentale du charbon et très finement répartis. La grande majorité du soufre présent apparaît sous forme de pyrite à grains très fins ou en paillettes minces, l'élimination de ce soufre par des méthodes physiques est très difficile ou du moins, le rendement reste très insuffisant.

Une étude de désulfuration par voie chimique a été effectuée par Mr. Salah ADROUCHE dans le cadre de son projet de fin d'études (Juin 70).

Il attaqua le charbon par un courant d'HCl gazeux. Il mena les expériences à différentes températures, en gardant constant le débit d'acide, le

temps de balayage, la granulométrie et la masse de charbon utilisée .
Il fit varier les températures d'essais de 380 à 530°C. Le rendement maximum de désulfuration était obtenu à 440°C et la teneur en soufre du charbon passa de 4,07 % à 1,06 % .

L'attaque directe de FeS_2 par HCl est impossible aux températures considérées . Cependant le charbon renferme un certain nombre d'hydrocarbures et la présence d'hydrogene expliquerait l'attaque relativement aisée de FeS_2 par HCl suivant les deux réactions successives suivantes:



Mais H_2 est - il seul responsable de cette réaction ?

La teneur relativement élevée en schistes dans le charbon nous autorise à penser que ces composés jouent un rôle positif dans la désulfuration .

Le but de cette étude est donc de vérifier si effectivement les argiles interviennent dans la désulfuration et comment ?

Afin de simplifier l'étude , nous travaillerons sur une argile dont la structure est bien connue : LE KAOLIN .

Dans une première partie nous préparerons FeS et FeS_2 puis nous ferons réagir :

FeS_2 avec HCl gazeux

FeS_2 avec le kaolin

FeS_2 - kaolin avec HCl gazeux

FeS_2 - FeS - kaolin seuls et en suite avec HCl

P L A N

PREMIERE PARTIE:

Rappel de quelques propriétés de:

- I/ FeS
- II/ FeS₂
- III/ S
- IV/ Kaolin

DEUXIEME PARTIE:

- I/ Préparation de FeS
- II/ Préparation de FeS₂

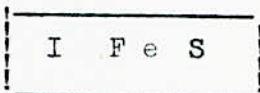
TROISIEME PARTIE:

- I/ Principe de la désulfuration
- II/ Choix de la température et des proportions
- III/ Essais
- IV/ Interpretation des résultats et conclusion

P R E M I E R E P A R T I E R E

--- Rappel de quelques propriétés de : FeS
FeS₂
S
kaolin

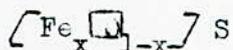
x



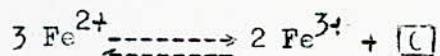
1- STRUCTURE ET COMPOSITION:

FeS est un composé semi-métallique dans lequel la liaison serait encore assez nettement ionique : il présente le phénomène d'écart à la composition stoechiométrique . Pour désigner une phase déterminée , on utilise un indice n figurant à côté du fer (Fe_nS)

A la suite de plusieurs travaux , on admet que les phases Fe_nS avec $n < 1$ se produisent par apparition de lacunes de fer et qu'il faut les noter en posant $n = 1 - x$



Le mécanisme d'apparition des lacunes serait :



Certains ions ferreux deviennent ferriques . La phase Fe_nS avec $n > 1$ (solution solide FeS-Fe) résulterait d'un mécanisme analogue (lacune de soufre) ou d'une insertion d'atomes de fer supplémentaires .

2- PROPRIETES THERMIQUES:

.Point de fusion : 1193-1199°C

.Chaleur de fusion : 60 Cal/g

.Chaleur de vaporisation: 85 Cal/g

.Chaleur de formation moléculaire: 23,07 Kcal / mole

.Stabilité et tension de vaporisation :

La tension de dissociation de FeS suivant la réaction : $2 \text{FeS} \rightleftharpoons 2 \text{Fe} + \text{S}_2$ est extrêmement faible jusqu'à 1100°C . Ce n'est qu'au voisinage du point de fusion qu'elle devient sensible . A 1600°C la dissociation devient totale .

Caractères thermodynamiques:

La chaleur de formation moléculaire de FeS est de 23,07 Kcal , à partir de Fe et de S rhomboédrique . Cette chaleur correspond à la formation de FeS stable au-dessous de 138°C . La forme qui apparaît au-delà de cette température a une chaleur de formation de 31,35 Kcal . Kelley (Bureau of Mines - Bulletin 476) a donné les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie suivantes :

T° K	H _T -H ₂₉₈ cal/mole	S _T -S ₂₉₈ cal/degré/mole
350	790	2.45
400	1550	4.48
412	1720	4.92
412	2980	7.95
500	4090	10.39
600	5400	12.78
700	6750	14.86

Les formules suivantes complètent ce tableau de chiffres

FeS : $H_T - H_{298} = 15,20 \cdot T - 4,532 (298 - 412^\circ K)$
 $C_p = 15,20 \text{ Cal/mole}$
 $H_{412} \text{ (transition)} = 1,250 \text{ Cal/mole}$

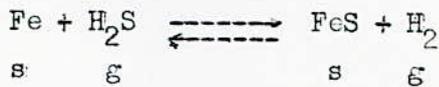
FeS : $H_T - H_{298} = 10,95 \cdot T + 1,90 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1857 (412 - 1468^\circ K)$
 $C_p = 10,95 + 3,80 \cdot 10^{-3} \cdot T$
 $H_{1468} \text{ (fusion)} = 4670 \text{ cal/mole}$

La chaleur de transition à 138°C est de 4,89 cal/mole

3-PROPRIÉTÉS CHIMIQUES:

FeS est très peu stable dans l'eau, son produit de solubilité est de $5 \cdot 10^{-8}$

Action de l'hydrogène :



Notons ces quelques valeurs à l'équilibre:

T ° C	723	800	897	994
$\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	8	12	18,5	37

La constante d'équilibre dépend de la teneur en soufre de la solution solide FeS-S : on constate que l'activité du soufre reste constante.

Action des halogènes :

Le fluor, le chlore, et l'iode réagissent sur FeS

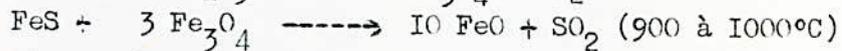
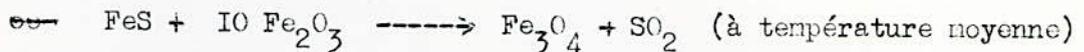
Action des réducteurs:



Ces réactions ont lieu vers 1200°C

Action des oxydes:

Deux genres de réactions:



Il y a échange du soufre et de l'oxygène entre le fer et l'autre métal :



Action des acides:

FeS fondu, contenant un excès de fer, donne H₂S mélangé à H₂ par attaque à l'acide chlorhydrique.

4- PREPARATION:

par voie sèche:

On peut opérer de diverses façons

--- a ---

Le fer solide (ou fondu) s'unit au soufre par chauffage à l'air ou en creuset fermé : le produit qui se forme contient un excès de soufre et souvent de magnétite.

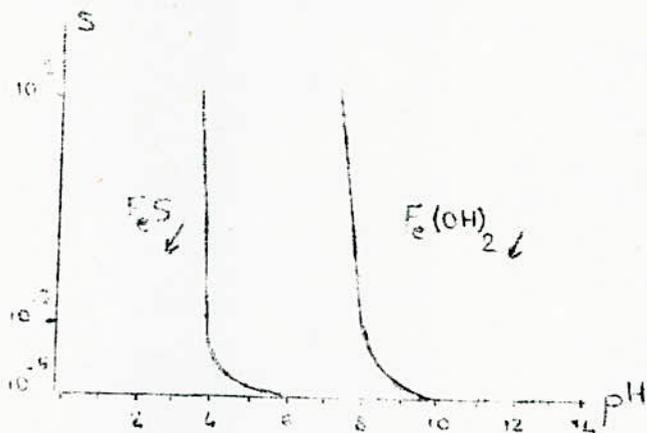
--- b ---

Un mélange bien homogène de fer et de soufre pulvérulent est chauffé : la réaction commence vers 200°C en un point et se propage à toute la masse .On peut partir de la composition stoechiométrique ou prévoir un excès de soufre . Le produit peut être refondu par la suite.

par voie humide:

Par action de H_2S sur une solution de sel ferreux. La précipitation de FeS n'est possible que si l'acide qui se forme est neutralisé : on emploie des solutions de sels ferreux contenant de l'acétate de sodium. On obtient ainsi un précipité noir pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides dilués. Humide, il subit une oxydation partielle au contact de l'air et se transforme en sulfate.

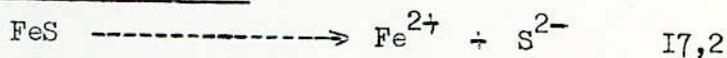
5- INFLUENCE DU p H :



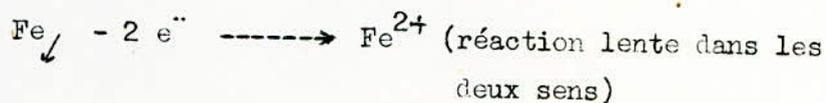
Le sulfure FeS noir précipite à pH 4 ,et s'oxyde lentement à l'air. A l'état colloïdal ,la solution est vert foncé.

Fig 1 -Solubilité apparente de l'hydroxyde et du sulfate ferreux en fonction du pH .

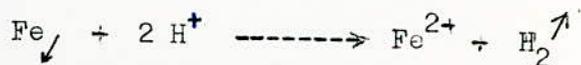
6- CONSTANCE D'EQUILIBRE:



7- OXYDO-REDUCTION:



Le fer , très réducteur , est aisément oxydé en particulier par les acides dilués .



Il est attaqué par l'oxygène en présence d'eau. Il déplace un certain nombre de métaux Sb, Pt, Ag, ... de leurs ions.

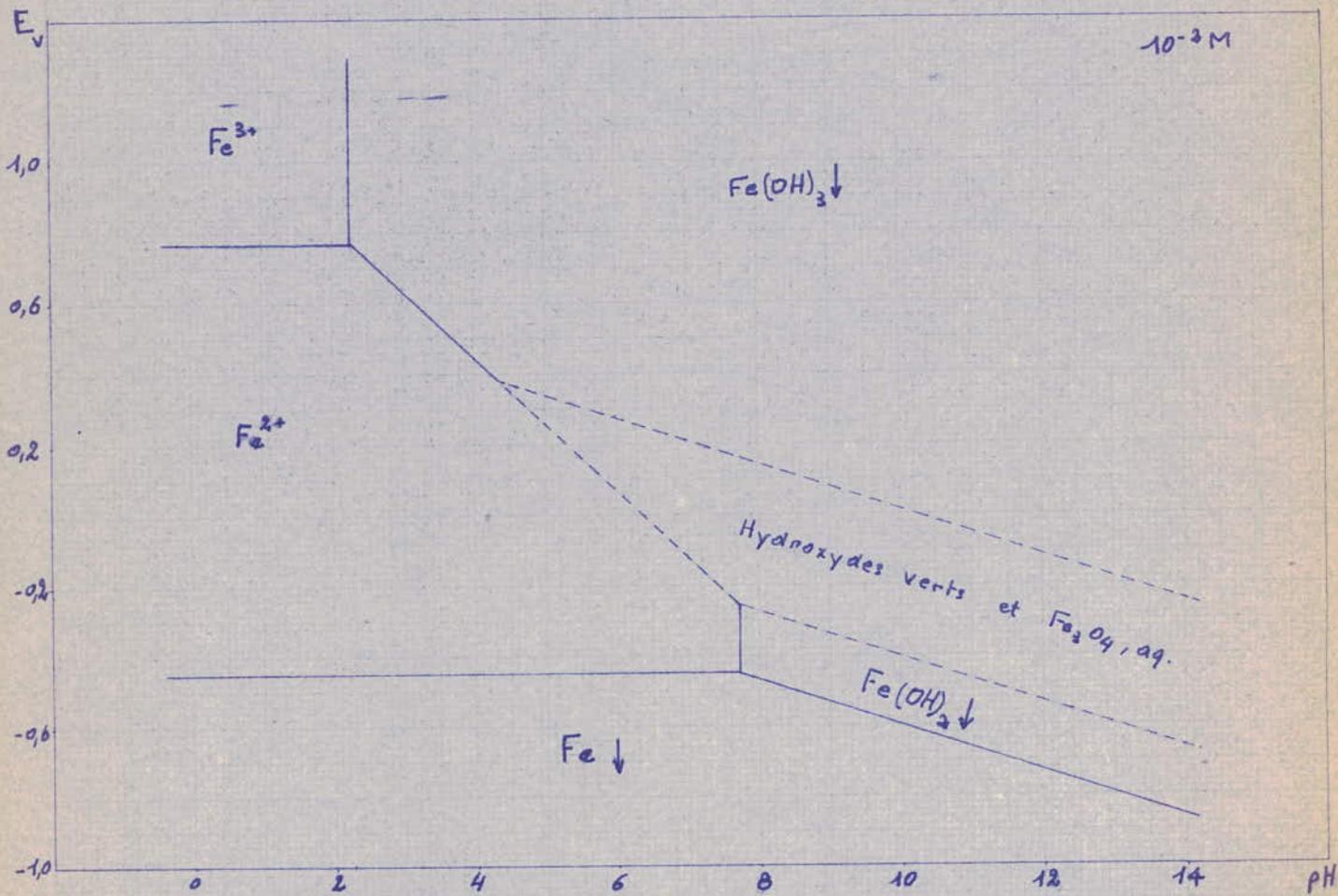


Fig 2: Potentiels apparents approximatifs des systèmes oxy-réducteurs du fer

II - LE SOUFRE

I- ALLOTROPIE DYNAMIQUE DE LA VAPEUR DE SOUFRE:

A l'état de vapeur comme à l'état liquide, le soufre est encore constitué par un mélange de plusieurs espèces de molécules en équilibre mobile dépendant de nombreux facteurs, particulièrement de la température et de la pression.

Donnons quelques valeurs trouvées dans la littérature:

T ° C	pression mm Hg	p o u r c e n t a g e m o l e c u l a i r e			nombre moyen (n) d'atomes dans la molécule
		S ₈	S ₆	S ₂	
149	0.175	82.8	17.2	0.01	7.66
205	2.50	76.0	24.0	0.04	7.52
260	17.4	68.9	31.0	0.15	7.37
315	72	60.9	38.6	0.5	7.20
371	225	52.6	46.1	1.3	7.00
399	380	48.7	49.4	1.9	6.90
427	580	44.9	52.4	2.7	6.79
445	760	42.5	54.0	3.5	6.71
450	890	41.3	54.7	4.0	6.67
482	1260	37.8	56.6	5.6	6.53
510	1800	34.6	58.0	7.4	6.40
538	2500	31.4	58.8	9.8	6.24
566	3450	28.3	59.3	12.4	6.07

2- DONNEES THERMIQUES SUR LE SOUFRE VAPEUR:

--- Capacité calorifique:

Terres , Schultze et Fortkord (Analyse Ch 45 -164- 1932) ont établi les équations suivantes donnant la capacité calorifique molaire Cp en Cal/mole

Pour S₈.....Cp = 27,83 + 0,004.T
 " S₆.....Cp = 16,861 + 0,003315.T
 " S₂.....Cp = 6,957 + 0,00055.T

La capacité thermique de la vapeur de soufre dans laquelle se manifestent les équilibres: S₈ \rightleftharpoons S₆ \rightleftharpoons S₂, en fonction de la température, sous la pression atmosphérique, a été déterminée en 1949 par Stull (Ind.Ing.Chim.) qui a donné le tableau suivant, dans lequel cette capacité calorifique est exprimée en B.t.u./(lb) (°F) valant 252 cal/g.

t°C	445	454	482	510	538
Cp	0,285	0,44	0,68	1,00	1,41

3- ENTALPIE, ENTROPIE, ENERGIE LIBRE

Un certain nombre de données relatives à l'entropie de la vapeur de soufre à 298,1°K et 760 mm Hg sont rassemblées ci-dessous : elles sont exprimées en Cal/° .mole.

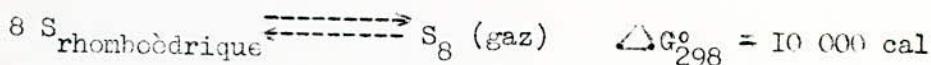
Etat	S ₈ vapeur	S ₆ vapeur	S ₂ vapeur	S ₂ vapeur	S vapeur	S vapeur
S _{298,1°K}	109,2	92,2	53,4	54,4	36,04	40,1

Les énergies libres varient avec la température selon les équations:

--- a --- Pour S₈:

$$\Delta G_r^\circ = 20\ 000 - 33,6.T$$

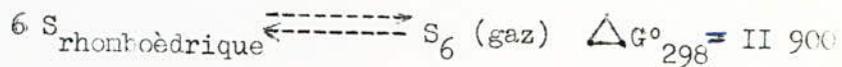
d'où à 25°C



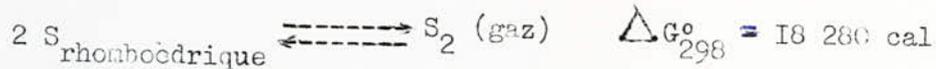
--- b --- Pour S₆:

$$\Delta G_r^\circ = 22\ 600 - 35,9.T$$

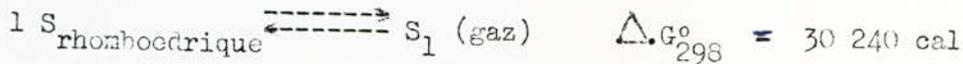
d'où à 25°C

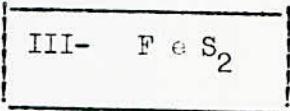


--- c --- Pour S_2 :
à 25°C



--- d --- Pour S_1 :
à 25°C





1- ETAT NATUREL:

Le sulfure de fer existe dans la nature sous deux formes :

- une forme cubique (pyrite)
- une forme orthorhombique (marcassite)

La marcassite présente un léger défaut de soufre par rapport à la formule FeS₂.

La pyrite est la forme stable de FeS₂, la marcassite est métastable.

2- STRUCTURE ET COMPOSITION:

--- pyrite: maille cubique hémicédrée. La maille contient 4 groupes : le fer a un arrangement cubique à faces centrées. Les atomes de fer et les groupes de soufre (S₂) sont disposés aux noeuds d'un réseau type NaCl. La pyrite présente de légères différences de composition : n variant de 1,94 à 2,01 dans la formule FeS_n. La liaison est semi-métallique.

--- marcassite: maille orthorhombique. La liaison serait du même type que celle de la pyrite.

3- PROPRIETES PHYSIQUES:

densité:

-pyrite naturelle: 4,98 à 5,02

-pyrite artificielle:(chauffage de marcassite à 610°C : 4,91 calculée 4,99

4- PROPRIETES THERMIQUES:

---pyrite:

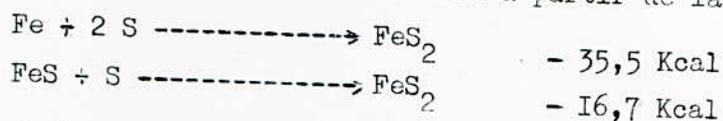
chaleur spécifique: la chaleur spécifique moléculaire varie de 0 (à 0°K) à 14,5 cal (à 28°C)

entropie:S₂₉₈⁰ = 12,7 = 0,1 cal/°.mole

point de fusion: la pyrite se dissocie avant la fusion

conductibilité thermique: excellente

chaleur de formation: calculée à partir de la chaleur de combustion



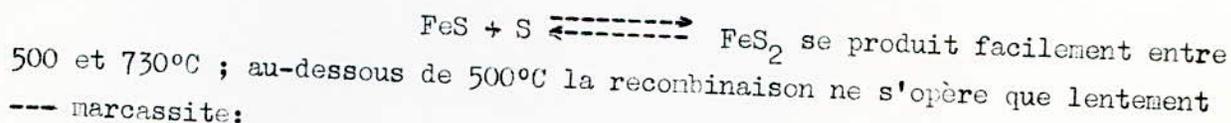
chaleur standard de formation: 42,5 Kcal.

stabilité thermique: la pyrite peut exister dans un large domaine de température avec une certaine tension de vapeur de soufre.

T°C	575	595	610	635	645	655	665	680
P _{mm Hg}	0,75	3,5	13,5	61	106,5	168	241	518

La dissociation thermique, sous vide ou en atmosphère inerte de la pyrite, donne du soufre et de la pyrrhotine la plus riche en soufre Fe₇S₈ qui se dissocie ensuite. La vitesse de dissociation a été déterminée dans le vide et dans l'azote.

D'après D'OR, la réaction:



chaleur spécifique moléculaire: 15,9 cal

chaleur de formation: considérée souvent comme identique à celle de la pyrite, elle est cependant plus faible.

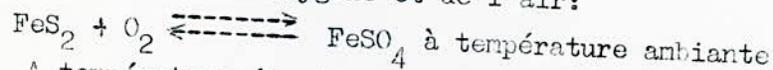
chaleur standard de formation : 36,9 Kcal.

stabilité thermique: la marcassite, forme instable de FeS₂, se transforme en pyrite, lentement vers 400°C, plus vite à partir de 500°C: la transformation met en jeu une faible quantité de chaleur. La dissociation intervient dans les mêmes conditions que pour la pyrite.

5- PROPRIÉTÉS CHIMIQUES:

Il n'y a pas lieu de distinguer, dans les propriétés chimiques, le comportement de la pyrite et celui de la marcassite.

--- action de l'oxygène et de l'air:

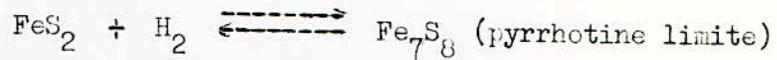


A température élevée, la réaction débute vers 400°C et devient très active vers 500°C.

--- action de la vapeur d'eau:

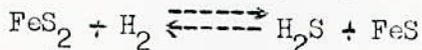
La réaction commence à 80°C et donne vers 300 - 400 °C H_2S , et à plus haute température: H_2S et SO_2 .

Au dessus de 700°C :



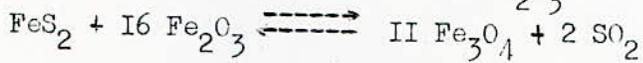
Au-delà de 700°C, Fe_7S_8 perd progressivement son soufre en se transformant en Fe_3O_4 .

--- Action de l'hydrogene:



Entre 625 et 650 °C, en employant 40 à 50 volumes de H_2 par volume de pyrite, on obtient un gaz à 98,5% H_2S .

--- Action de l'oxyde de fer: Fe_2O_3



avec passage intermédiaire par FeS .

--- Action des halogènes:

Les halogènes attaquent FeS_2

6- PREPARATION:

--- par voie sèche:

On obtient par voie sèche uniquement la forme stable (pyrite) nettement cristallisée.

a/ chauffage de Fe ou FeS vers 450 - 500 °C en présence de soufre en atmosphere H_2 ou CO_2 .

Avec le fer, la réaction d'abord rapide. (formation de FeS), devient ensuite très lente (passage de FeS à FeS_2)

b/ action de H_2S entre 200 et 400°C sur les oxydes de fer ou sur le fer.

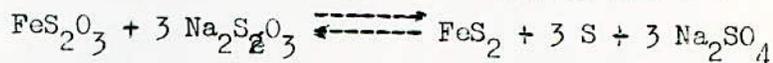
c/ des cristaux de pyrite peuvent être obtenus par chauffage d'oxyde Fe_2O_3 , de soufre et de NH_4Cl jusqu'à vaporisation totale de NH_4Cl , par chauffage de Fe_2O_3 avec CS_2 par action de $FeCl_3$ sur P_2S_5 , Na_2S_5 .

--- par voie humide:

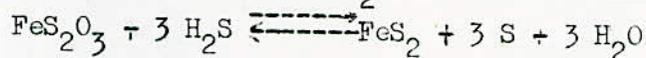
On obtient FeS_2 microcristallin, pyrite ou marcassite.

a/action de FeS précipité sur le soufre vers 100 °C faiblement acide . On peut atteindre ce résultat en ajoutant à une solution bouillante de Fe^{++} et Fe^{+++} une solution de polysulfure alcalin en restant en milieu faiblement acide .

b/ action du thiosulfate sur un sel ferreux par chauffage en tubes scellés , déjà en dessous de 100°C :



FeS_2 se forme aussi par action de H_2S sur une solution de FeS_2O_3 :



Ces réactions conduisent à un mélange de 2 formes de pyrite et marcassite Plus la température est élevée et plus la concentration des ions H^+ est faible, plus la teneur en pyrite est élevée .

La marcassite pratiquement pure (95%) s'obtiendra en présence d'acide sulfurique entre 200 et 300 °C . La pyrite se formera vers 140°C en solution alcaline à partir de $FeS + S$.

I V KAOLINITE

1- DEFINITION:

$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ ou $Al_2O_3, 2 SiO_2, 2 H_2O$, du mot chinois très ancien "Kao-Ling" (montagne haute), localité où a été exploité le gisement de kaolin. La kaolinite est de loin le plus répandu des minéraux de ce sous-groupe.

2- COMPOSITION CHIMIQUE:

Al_2O_3	: 39,5%
SiO_2	: 46,5 %
H_2O	: 14 %

Les teneurs des différents constituants sont sujets à des variations. On constate la présence, en quantité négligeables de Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , BaO ,...

3- SYSTEME:

monoclinique; dièdre sans axes; symétrie P; groupe d'espace $C_c(C_s^4)$
 $a_0 \approx 5,14$ $b_0 \approx 8,90$ $c_0 \approx 14,45$ $\beta \approx 100^\circ 12'$

4- STRUCTURE CRISTALLINE:

Ainsi que dans tous les autres minéraux micacés, les groupes de tétraèdres SiO_4 (où Al n'entre pas) sont soudés par trois sommets en une couche de réseau hexagonal, tandis que chaque 4^{ème} sommet occupé par l'oxygène entre dans la trame de la couche à "hydrargilite" (fig 3). Dans de tels feuillets doubles, la charge négative totale de l'anion complexe et des anions hydroxyles est presque entièrement compensée par la charge positive des cations Al. Comme le montre la fig. 4, le long du contact de chacun de ces assemblages foliacés avec le suivant, les groupes hydroxyles se placent d'un côté, et les anions oxygène de la couche tétraédrique suivante, de l'autre.

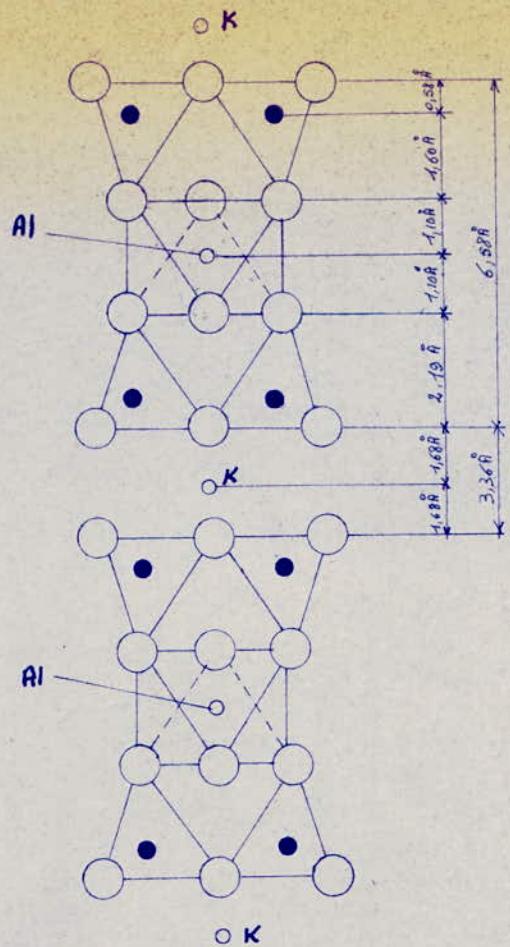


Fig 3 : Schéma du motif cristallin de la kaolinite

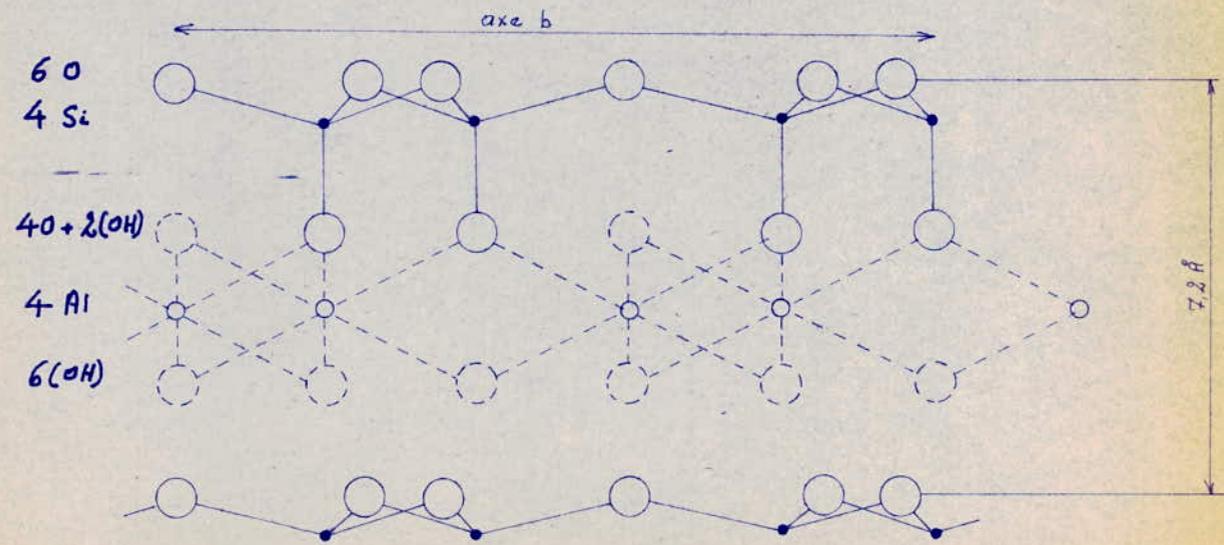


Fig 4 : Arrangement et nombre d'ions dans une couche structurale de la kaolinite

Ce mode d'arrangement propre aux cristaux de la kaolinite explique d'une façon simple le clivage basal parfait et l'exfoliation en lamelles très minces des minéraux de ce groupe.

5- COULEUR:

Les écailles et les lamelles isolées sont incolores. Les masses compactes sont blanches, quelquefois avec reflet jaune, brunâtre, rougeâtre, parfois verdâtre ou bleuté.

6- ECLAT:

nacré pour les écailles et paillettes isolées, mat pour les masses compactes

7-SOLUBILITE DANS LES ACIDES:

Elle varie avec la nature de l'acide, sa concentration, le rapport kaolinite acide; la température et la durée d'attaque.

Elle varie également avec le degré de cristallinité. La calcination modifie les caractéristiques de solubilité.

Pask et Davies ont montré, utilisant 0,5 g de kaolinite séchée à 130°C dans 30 cm³ de H₂SO₄ 20% et en ébullition pendant 1/2 heure, que seulement 3% de l'aluminium total est dissout, .

Calciné à 800°C, tout l'aluminium est dissout.

DEUXIEME PARTIE

PREPARATION

DE

F_eS & F_eS₂

PREPARATION de FeS

Vous choisirez la méthode de préparation par voie humide.

MANIPULATION:

Afin d'obtenir FeS pratiquement pur, nous avons fait agir l'ion S^{2-} sur une solution de sel ferreux. Pour cela, nous avons préparé du chlorure ferreux $FeCl_2$, dans lequel nous avons fait barbotter H_2S .

--- a --- préparation de $FeCl_2$:



Mode opératoire:

On met 56 g de Fe dans un becher de 2l., on ajoute 250 ml de HCl 2 N. Afin d'accélérer la réaction on peut chauffer légèrement.

--- b --- préparation de H_2S :

On fait agir HCl sur FeS dans l'appareil de Kipp (voir schéma).

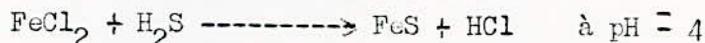
FeS est préparé par combustion à l'air du mélange fer - soufre sur une brique réfractaire.



puis:



--- c --- préparation de FeS pur:



S'il reste dans la solution du fer n'ayant pas réagi, on filtre rapidement sur verre fritte. On vérifie l'absence d'ions Fe^{3+} en ajoutant à une goutte de la solution, une goutte de thiocyanate après avoir acidifié (en effet les ions ferriques donnent avec les thiocyanate, en milieu acide, une coloration rouge due à la formation de complexes)

On ajuste le pH de la solution vers 4 par addition d'une solution

d'acétate de sodium N. Puis on fait barbotter H_2S dans la solution. On vérifie le pH à l'aide d'un indicateur universel et on l'ajuste en neutralisant l'acide qui se forme.

On filtre sur verre fritté FeS ainsi formé, on lave plusieurs fois à l'eau distillée préalablement bouillie. On introduit le verre fritté contenant le sulfure dans un dessiccateur. On fait le vide puis on introduit N_2 , on refait le vide. L'opération est répétée deux fois. Ceci afin d'éviter toute oxydation due à l'oxygène de l'air.

Une fois sec, on broie FeS dans un mortier en agate aussi rapidement que possible afin toujours de limiter son oxydation par l'oxygène de l'air.

On remet dans le dessiccateur pour le conserver.

--- d --- déshydratation de FeS:

Cette déshydratation est effectuée au four sous courant d'azote. On élève progressivement pendant 2 h. la température jusqu'à $300^\circ C$.

L'azote, au sortir de la bouteille, contenant de l'oxygène et de l'eau, (dans de faibles proportions), doit être désoxygéné et déshydraté. Pour cela on le fait passer à travers un tube en pyrex contenant du cuivre en lamelles à $350^\circ C$ (désoxygénation) puis sur du $CaCl_2$ et P_2O_5 (déshydratation) (voir schéma du montage).

FeS est mis dans une nacelle et introduit dans un tube en pyrex.

Après déshydratation, FeS est conservé dans un dessiccateur dans lequel on fait le vide.

--- e --- le dosage par iodométrie nous donne, relativement à la formule FeS_x : $x = 0,926$

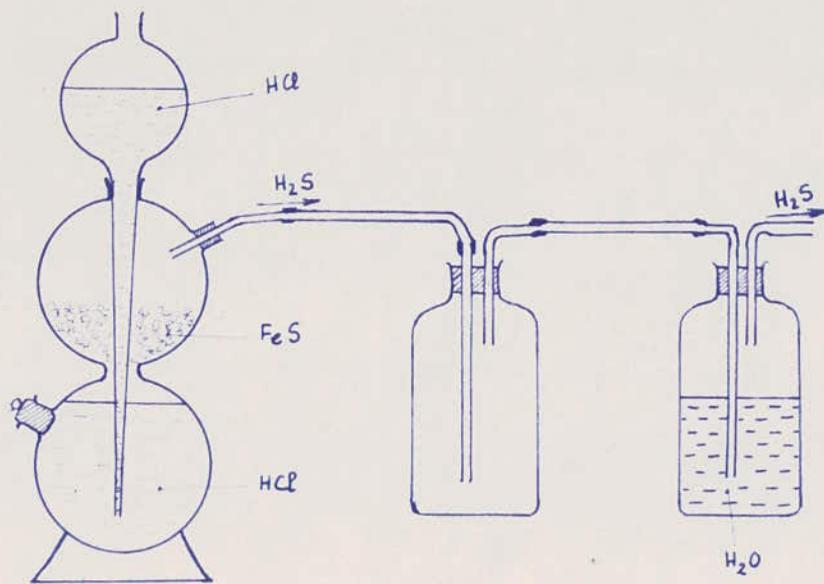
Remarque: Le four a été étalonné en utilisant un thermocouple Nickel-Chrome Nickel allié.

Nous avons également établi la carte du four à la température de $450^\circ C$. Des résistances du four montées en parallèle nous ont permis d'obtenir une température constante sur une longueur de 16 cm.

Le four utilisé est un four à régulateur thermostatique RT.

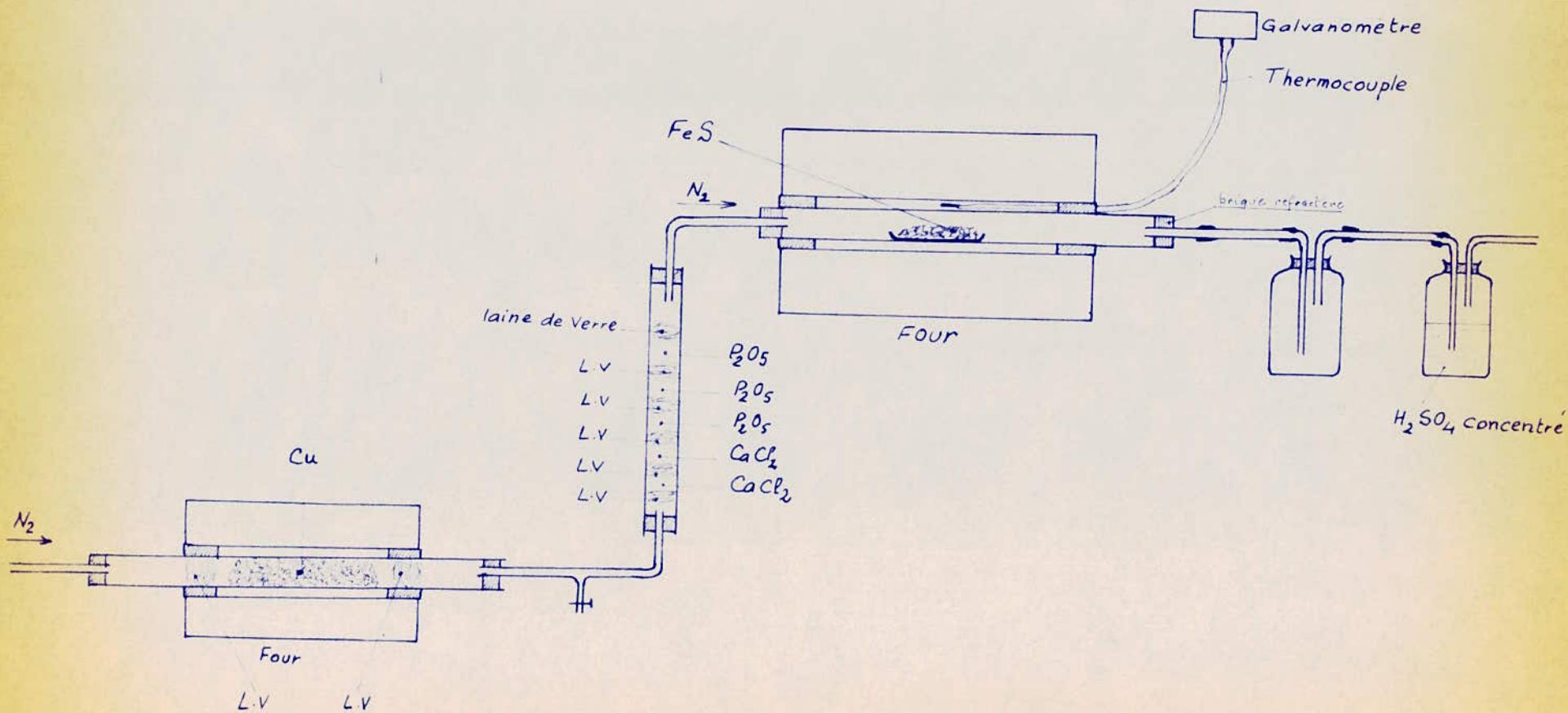
Chevenard- Soumier- A.B.A.M.E.L.

PREPARATION de H_2S



appareil de KIPP

DESHYDRATATION de FeS



P R E P A R A T I O N de FeS₂

$\overline{\Delta H_e} S_2$ a été préparé par voie sèche .Nous avons fait agir du soufre vapeur sur le FeS obtenu précédemment. Nous avons choisi pour cela un réacteur fermé constitué par un tube en pyrex: le tube est cellé apres avoir introduit les réactifs (FeS et S) ,et fait le vide.

Sachant que la réaction était possible entre 450 et 500°C , nous avons choisi une température intermédiaire(470°C) .

Un calcul thermodynamique simple nous a permis de déterminer la pression minimale de soufre nécessaire, pour que la réaction soit possible.

Afin de : connaitre la fractions molaires des différentes formes (S₈ , S₆ , S₂) du soufre vapeur à la température de 470°C , nous avons tracé à partir des valeurs données précédemment les courbes fractions molaires $\bar{F}(T^\circ C)$ pour les différentes formes.(fig.5)

On obtient à 470°C :

S ₈	S ₆	S ₂
0,392	0,56	0,048

On voit que la forme S₆ prédomine tandis que la valeur de S₂ est très faible devant les 2 autres .

Puisqu'il y a équilibre entre les différentes formes (S₈ \rightleftharpoons S₆ \rightleftharpoons S₂) nous avons supposé que seul S₆ réagit. Ceci nous a conduit au calcul suivant:

Réaction :

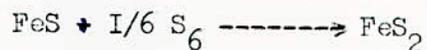
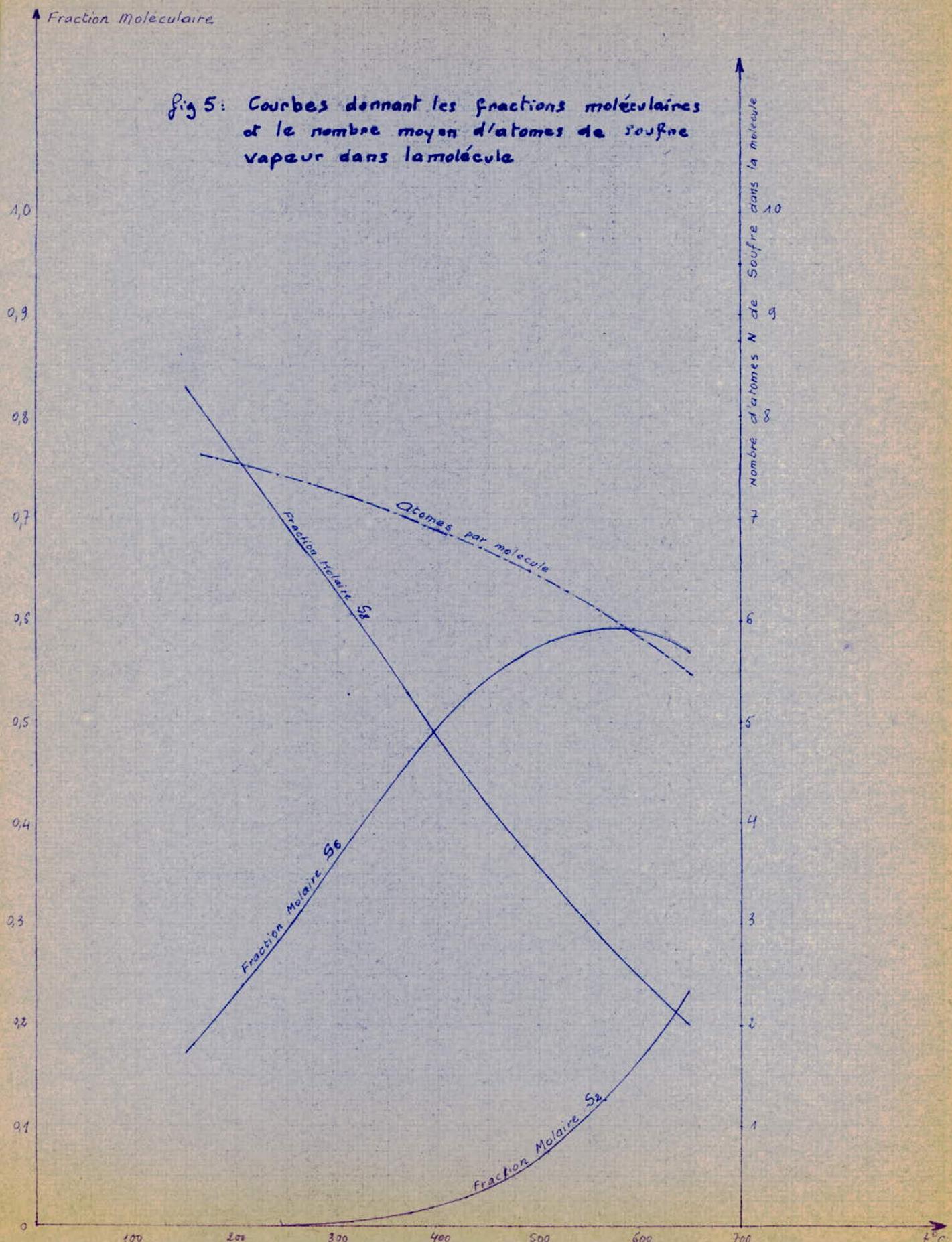


Fig 5: Courbes donnant les fractions moléculaires et le nombre moyen d'atomes de soufre dans la molécule



Calcul:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_T^0}{R.T} = - \frac{\Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0}{R.T} \dots\dots\dots (1)$$

K_p étant la constante d'équilibre exprimée en fonction des pressions partielles .

ΔG_T^0 étant la variation d'énergie libre, à la pression atmosphérique et à la température T .

ΔH_T^0 étant la variation d'enthalpie à la pression atm. et à $T^\circ C$

ΔS_T^0 " " " d'entropie " " " " " "

R désigne la constante des gaz parfaits = 1,987 cal.deg./mole

T - température exprimée en $^\circ K = 470 + 273 = 743^\circ K$

La loi d'action de masse nous permet d'écrire :

$$K_p = \frac{1}{(P_{S_6})^{1/6}}$$

D'où, en remplaçant K_p par sa valeur dans l'équation (1):

$$\ln (P_{S_6}) = 6 \frac{\Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0}{RT}$$

On trouve dans les tables:

Produits	H_{298}^0 kcal/mole	$H_{138^\circ C}^0$ transition	S_{298}^0 cal/°mole	C_p cal/mole
FeS ₂	- 42,4	-	12,65	14,5
FeS	- 22,8	1,250	16,1	15,2
S ₆	0	-	92,2	16,86
S ₈	0	-	109,2	27,83

Nous savons d'autre part que;

$$H_T^{\circ} = H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p \cdot dT$$

$$S_T^{\circ} = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

En supposant que les chaleurs spécifiques C_p varient très peu dans le domaine de températures considéré, on peut écrire:

$$H_T^{\circ} = H_{298}^{\circ} + C_p \cdot \Delta T = H_{298}^{\circ} + C_p (743-298)$$

$$S_T^{\circ} = S_{298}^{\circ} + C_p \ln \frac{T}{298}$$

Les variations des différentes grandeurs relatives à la réaction s'écrivent :

$$(\Delta H_T^{\circ})_{\text{réaction}} = (H_T^{\circ})_{\text{FeS}_2} - (H_T^{\circ})_{\text{FeS}} - \frac{1}{6} (H_T^{\circ})_{\text{S}_6}$$

$$(\Delta S_T^{\circ})_{\text{réaction}} = (S_T^{\circ})_{\text{FeS}_2} - (S_T^{\circ})_{\text{FeS}} - \frac{1}{6} (S_T^{\circ})_{\text{S}_6}$$

Après avoir effectué les calculs on obtient:

		FeS ₂	FeS	S ₆
H _T ^o	cal/mole	-35940	-15940	7500
S _T ^o	cal/°mole	26,15	30,2	107,85

Ceci nous donne :

$$(\Delta H_T^{\circ})_{\text{réaction}} = - 18750 \text{ cal/mole}$$

$$(\Delta S_T^{\circ})_{\text{réaction}} = - 22 \text{ cal/°mole}$$

Et: $(P_{\text{S}_6}) = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ atm.} = 4,79 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$

P_{S_6} est la pression partielle de S_6 dans la vapeur. Connaissant P_{S_8} , on peut en déduire P_{S_6} donc la pression totale de soufre (en négligeant la contribution de P_{S_2}).

En effet en considérant l'équilibre : $1/8 S_8(g) \rightleftharpoons 1/6 S_6(g)$

on a :

$$\ln K_p = \frac{\Delta S_T^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT}$$

avec : $K_p = \frac{(P_{S_6})^{1/6}}{(P_{S_8})^{1/8}}$

on a : $(1/6) \cdot \ln(P_{S_6}) - (1/8) \cdot \ln(P_{S_8}) = \frac{\Delta S_T^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT}$

$(H_T^{\circ})_{S_6} = 7500 \text{ cal / mole}$

$\Delta H_T^{\circ} \int$

$(S_T^{\circ})_{S_6} = 107,85 \text{ cal/}^{\circ}\text{mole}$

$(H_T^{\circ})_{S_8} = C_p \Delta T = 12400 \text{ cal/mole}$

$(S_T^{\circ})_{S_8} = 109,2 + C_p \ln \frac{T}{298} = 195,02 \text{ cal/}^{\circ}\text{mole}$

$\Delta S_T^{\circ} = (1/6) \cdot (S_T^{\circ})_{S_6} - (1/8) \cdot (S_T^{\circ})_{S_8} = 1,09 \text{ cal/}^{\circ}\text{mole}$

$\Delta H_T^{\circ} = (1/6) \cdot (H_T^{\circ})_{S_6} - (1/8) \cdot (H_T^{\circ})_{S_8} = -300 \text{ cal/mole}$

On obtient : $P_{S_6} = 2,89 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$

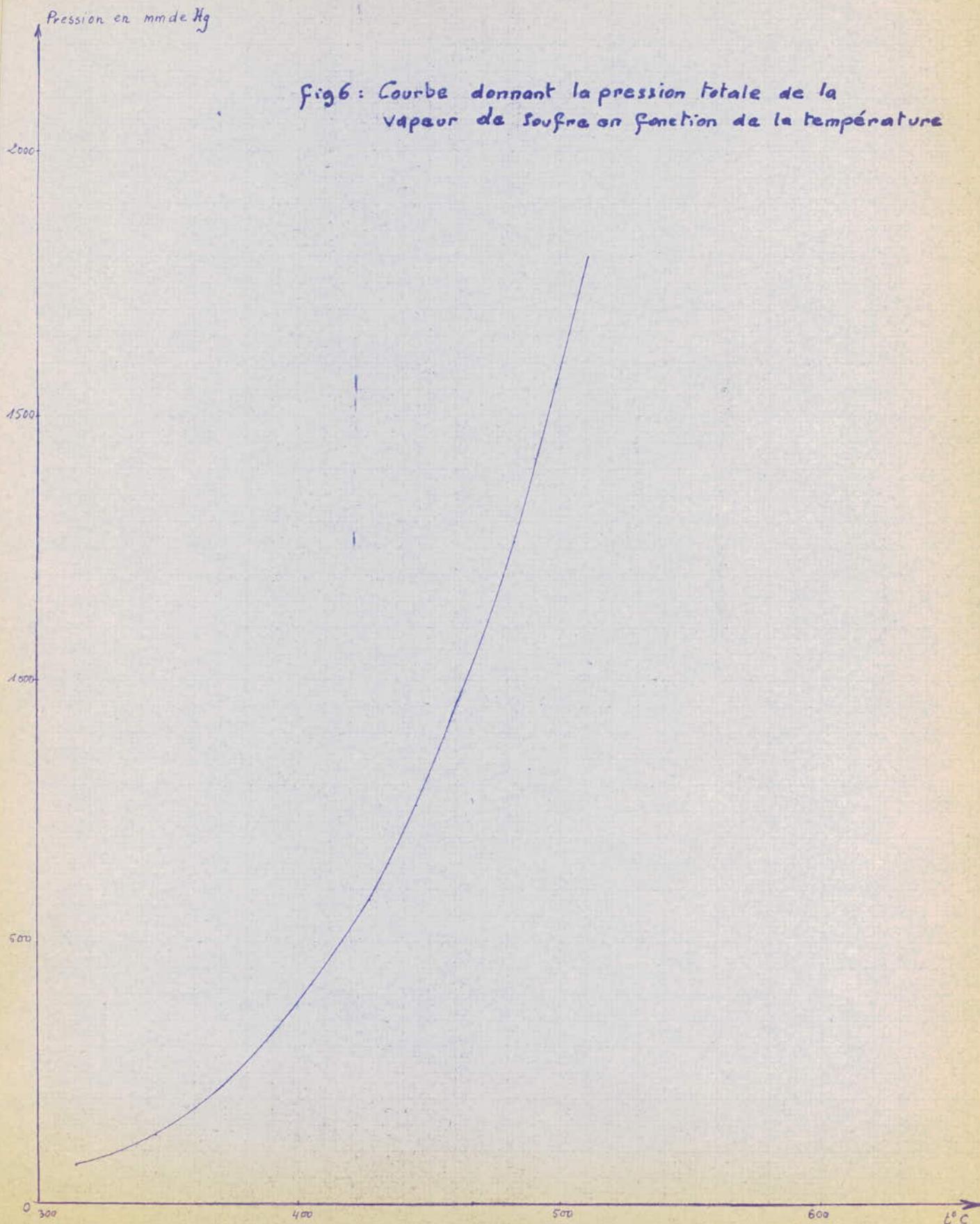
Cette valeur est négligeable devant (P_{S_8})

On peut donc admettre que la pression totale minimale de soufre nécessaire pour que la réaction soit thermodynamiquement possible est :

$(P_S)_{\text{réaction}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$

Or, à la température de 470°C , la tension de vapeur de soufre sous toutes ses formes est de 1070 mm Hg $\left(1,5 \text{ kg/cm}^2 \right)$ (voir la courbe $P_S = F(T)$ (fig. 6))

fig 6 : Courbe donnant la pression totale de la vapeur de soufre en fonction de la température



Ce calcul nous a ainsi permis d'opérer à 470°C sans risque d'explosion du tube de réaction (il peut en effet largement supporter une surpression de 0,5 Kg/cm²)
Cependant le calcul thermodynamique ne nous donne aucune précision sur la cinétique de la réaction . Nous avons choisi arbitrairement une durée de réaction de 4h. , jugeant que ce temps était suffisant.

La majeure partie du produit obtenu est soluble dans une solution d'acide chlorhydrique. D'autre part son dosage par iodométrie nous a appris que $x \approx 1,51$ dans la formule FeS_x

Ceci laisse supposer que le produit est:

- soit un mélange de FeS et de pyrite extrêmement réactive (un produit fraîchement préparé est généralement plus réactif qu'un produit naturel)
- soit une pyrrhutine (solution solide FeS-S); ce qui expliquerait que la vitesse de réaction est relativement lente (puisque 4h. de réaction n'ont pas suffi).

Nous avons refait plusieurs essais d'une durée de 24h. environ. aux températures de 480°C et 490°C - (le tube en pyrex ne nous permettant pas d'opérer à des températures plus élevées) - sans obtenir de meilleurs résultats.

Nous avons cependant poursuivi l'étude en appelant le produit ^{obtenu:} FeS_x .

PURIFICATION du KAOLIN

Le kaolin utilisé provient de la mine de Djebel Bebbagh. Il est sous forme de masse compacte comportant parfois des filets rougeâtres (cette coloration est probablement due aux traces de fer).

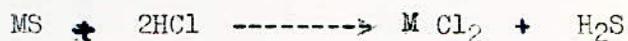
Nous avons finement broyé la kaolinite dans un mortier, puis nous l'avons mis dans l'eau distillée et l'avons agitée. Nous l'avons laissée sédimenter pendant quelques instants (5 minutes environ). Les impuretés et les grosses particules se sont déposées, nous avons recueilli la kaolinite restée en suspension. Nous l'avons ensuite traitée avec HCl concentré, afin de solubiliser les minéraux solubles dans HCl. Après l'avoir filtrée, lavée plusieurs fois à l'eau distillée, nous l'avons séchée à l'étuve à 70°C.

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

- I/ Principe de la désulfuration.
- II/ Choix de la température et des proportions.
- III/ Essais.
 - I- Analyse thermique
 - 2- Essais au four

I- PRINCIPE DE LA DESULFURATION

1/ n regle générale l'acide chlorhydrique attaque les sulfures métalliques suivant la réaction:

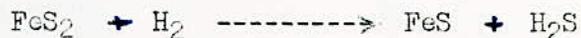


en particulier



FeS se dissocie entièrement dans une solution d'HCl. HCl gazeux attaque également FeS. Les produits de la réaction se caractérisent facilement.

FeS₂ par contre est difficilement attaqué par HCl gazeux ou en solution. Une désulfuration éventuelle laisse supposer la transformation préalable de FeS₂ en FeS, ce qui peut être réalisé par l'hydrogène ou les hydrocarbures suivant la réaction:



En absence d'hydrogène et en présence d'une argile, (dans notre cas le kaolin), cette transformation peut-elle avoir lieu?

Bien que nous n'ayons aucune certitude quant à la structure du produit (FeS_x) obtenu, nous effectuerons les essais sur ce produit et sur FeS de façon à en tirer quelques renseignements.

II- CHOIX DE LA TEMPERATURE ET DES PROPORTIONS

1^a Choix de la température:

Nous avons choisi la température pour laquelle le maximum de désulfuration a été obtenu par Mr. AYROUCHE lors de son étude sur les charbons. Nous remarquons en effet, sur les courbes obtenues expérimentalement (fig.7), que le rendement maximum de désulfuration se situe à la température de 440°C pour différentes granulometries.

2^e- Choix des proportions:

Les proportions suivantes ont été choisies, (la quantité de kaolin dans chaque cas devant être suffisante pour se rendre compte de son action dans la désulfuration):

	Mélange FeS _x - kaolin		Mélange FeS - kaolin		Mélange FeS _x - FeS - kaolin	
	% en poids	% en mole	% en poids	% en mole	% en poids	% en mole
Kaolin	71.25	50	74.6	50	73	50
FeS _x	28.75	50	25.4	50	14.6	25
FeS	/	/	/	/	12.4	25

Rendement de désulfuration (%)
des charbon et coke traités
par HCl gazeux

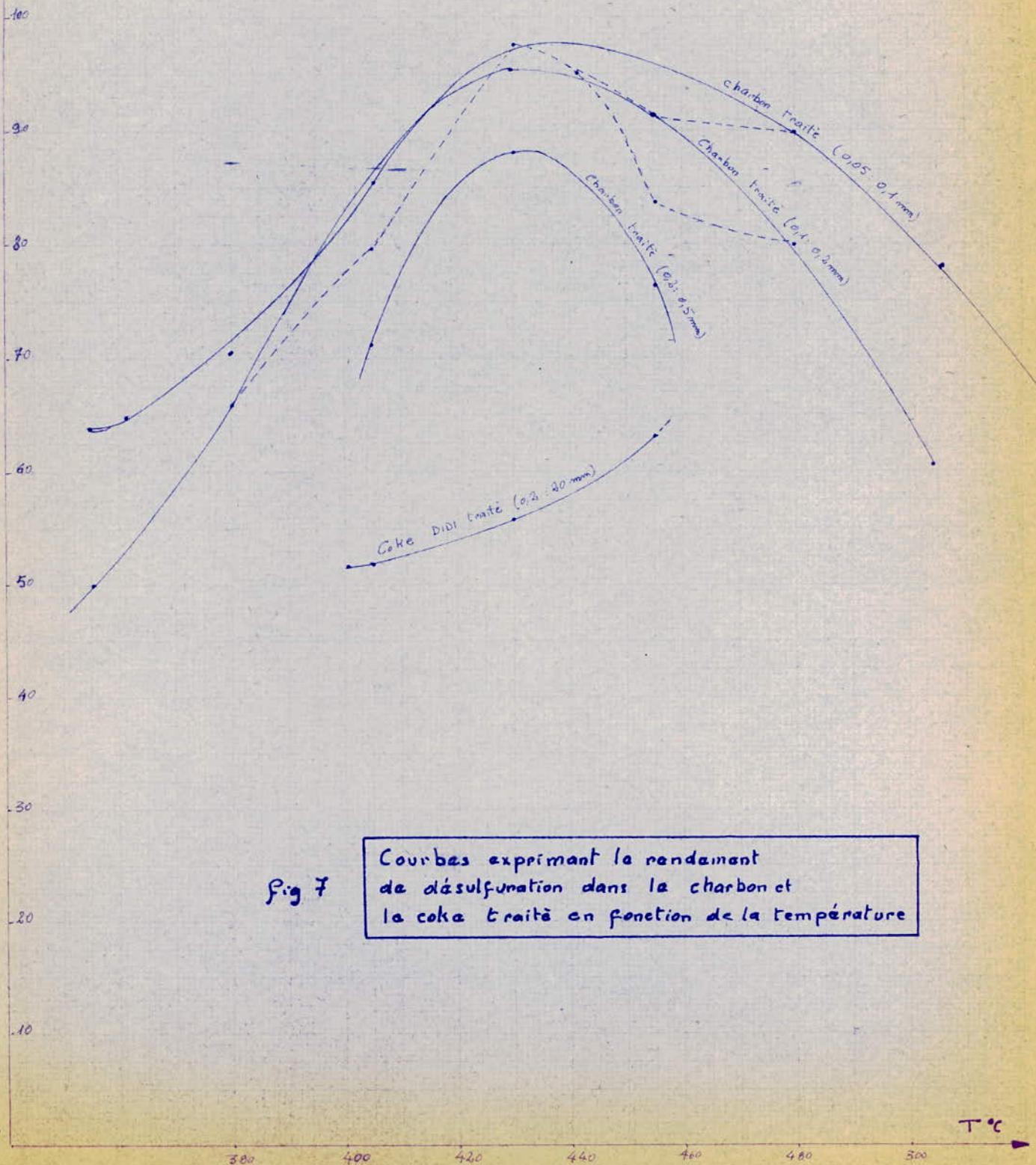
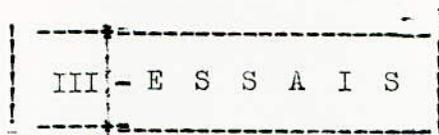


Fig 7

Courbes exprimant le rendement de désulfuration dans le charbon et la coke traité en fonction de la température



I/ ANALYSE THERMIQUE:

///) Nous avons effectué l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique du kaolin seul puis du FeS_x seul et du mélange kaolin- FeS_x sous un courant d'azote. La durée de chauffage a été fixée à environ 3 heures, la température variant de 20 à 1000°C dans chaque cas.

Nous donnons ici les courbes (voir fig. 8b, 9b et 10b) déduites des courbes enregistrées par l'appareil (ces courbes sont reproduites en annexe). Le poids initial de chaque échantillon est indiqué sur les figures.

Interprétation:

- a - Spectre du kaolin seul. (fig 8b):

La perte de poids entre 400 et 600°C est due essentiellement à la perte de l'eau de cristallisation.

La courbe A.T.D. montre que cette réaction est ~~end~~ endothermique.

- b - Spectre du FeS_x seul. (fig 9b):

On observe une légère augmentation de poids jusqu'à 300°C. Cette augmentation de poids pourrait être due à une oxydation partielle du FeS_x par les traces d'oxygène contenues dans l'azote et dans l'appareillage en début de chauffage. Elle pourrait également être due au courant d'azote.

A partir de 800°C la perte de poids devient de plus en plus sensible, ceci provient de la décomposition de FeS_x .

Il serait hasardeux de tirer des conclusions, quant à la structure de FeS_x , en étudiant ces courbes.

La courbe A.T.D. surtout comporte des anomalies difficilement expliquables.

- c - Spectre du mélange FeS_x -kaolin: (fig 10b)

Là également on observe une augmentation du poids entre 100 et 400°C, puis entre 600 et 1000°C. L'influence du courant d'azote sur la variation du poids semble se confirmer, d'autant plus que ce phénomène n'est pas observé en ne travaillant pas sous courant d'azote. (voir courbe A.T.G. 8b).

Voyons à présent si l'on peut déduire de ces courbes une action quelconque directe du kaolin sur FeS_x :

Considérons les spectres A.T.G. du kaolin seul (fig 8b) et du mélange kaolin- FeS_x (fig 10b) .

Entre 400 et 600°C , on observe dans les deux cas :

--- pour le kaolin seul : $\Delta P/P = 12,1\%$

--- pour le mélange à 71,25 % en poids de kaolin, la perte de poids devrait être de $12,1 \cdot 71,25 / 100 = 8,625 \%$

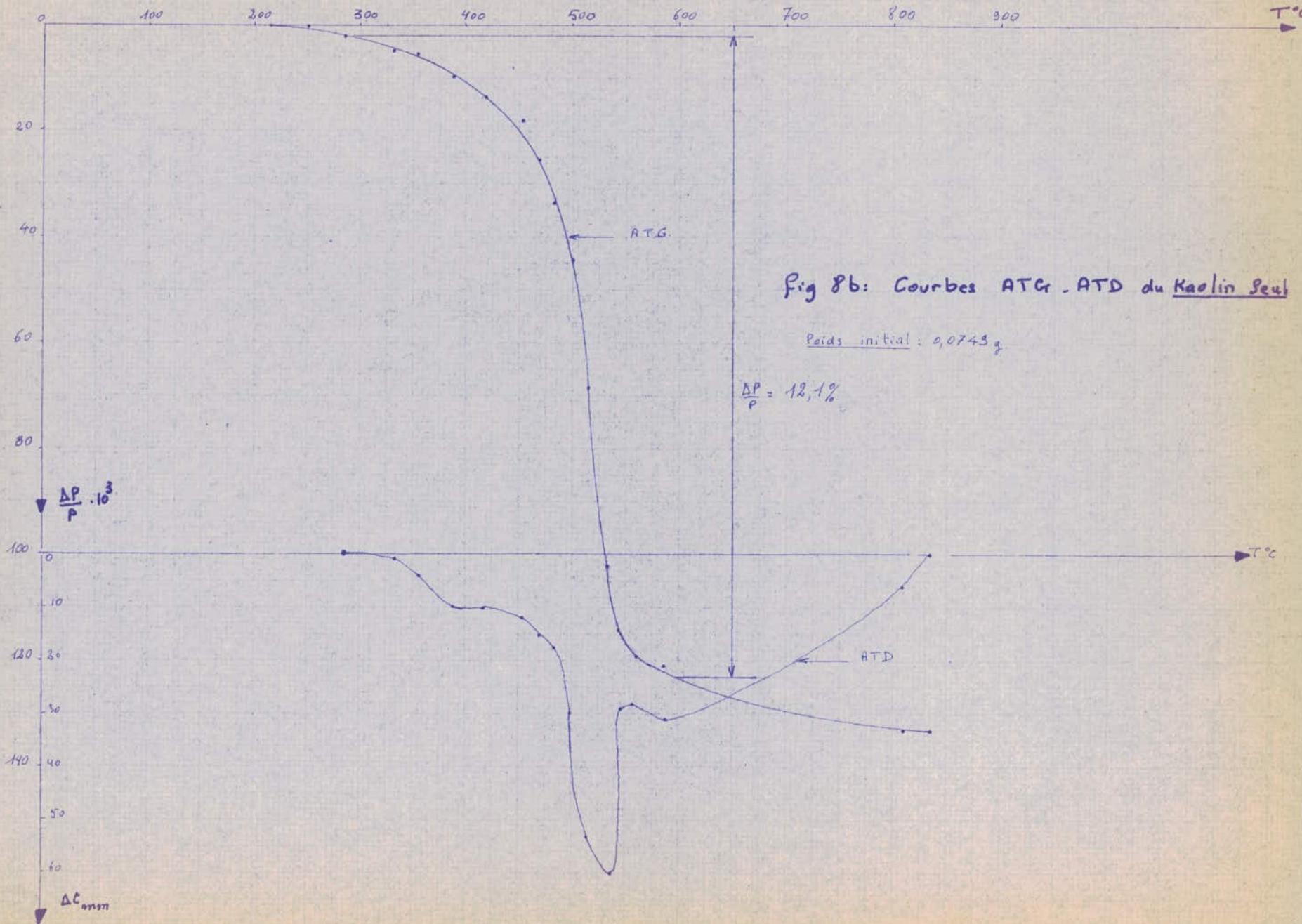
Nous lisons sur la courbe 10b une perte de 8,3% .

Nous voyons que les pertes de poids , pour le mélange et pour ^{le kaolin} FeS_x seul sont très voisines .

D'autre part , les spectres A.T.D. (8b et 10b) ont sensiblement la même allure et leurs surfaces (en principe proportionnelles à la variation d'enthalpie ΔH) sont très voisines .

Nous pouvons dire qu'à première vue , le kaolin n'a aucune action directe sur FeS_x .

Poursuivons l'étude au four.



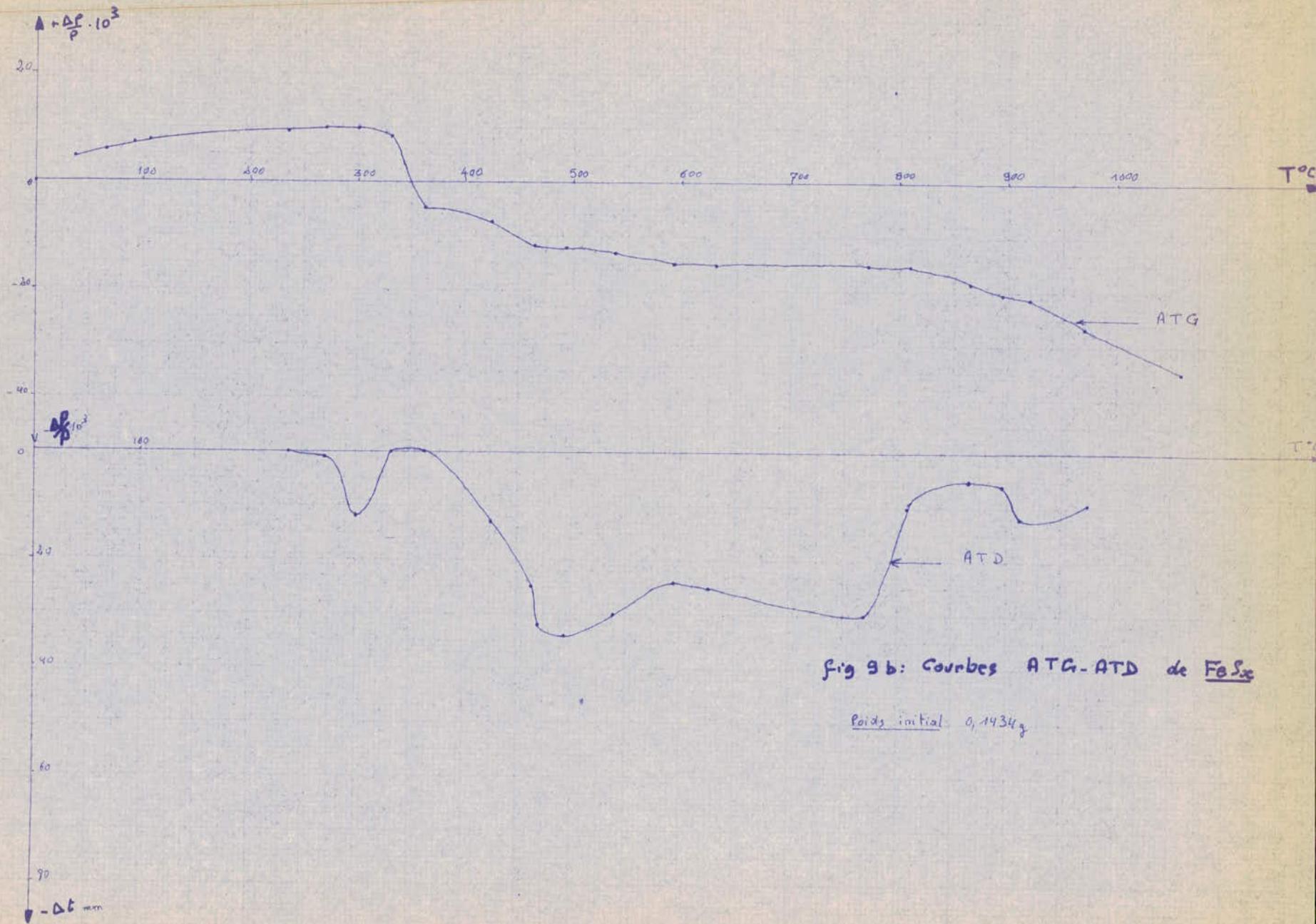


fig 9 b: Courbes ATG-ATD de FeS₂

Poids initial 0,1434g

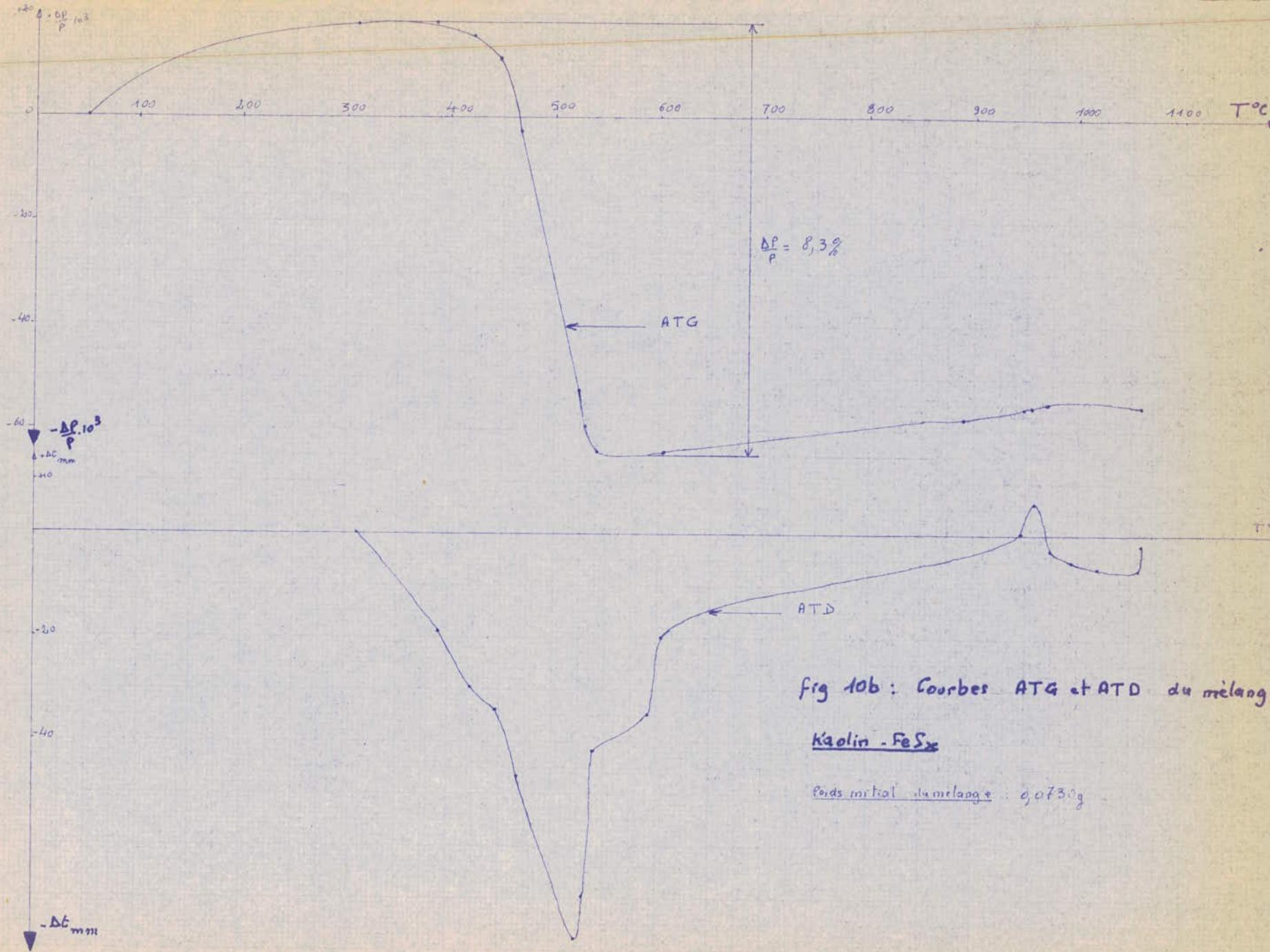


fig 10b : Courbes ATG et ATD du mélange

Kaolin - FeS_x

Poids initial du mélange : 0,0730g

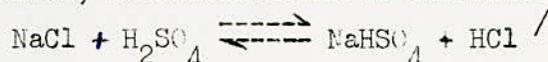
II/ ESSAIS AU FOUR:

2- I / Dispositif expérimental:

Le schéma du dispositif expérimental (voir fig) comporte deux parties:

--- a --- montage en verre servant à la fabrication de HCl gazeux: dans lequel on fait agir de l'acide sulfurique sur des chlorures secs (HCl ou KCl) .

En utilisant NaCl, la réaction est la suivante:



HCl produit est purifié et deshydraté par un tube horizontal contenant du naphthalene et du chlorure de calcium , ainsi qu'une colonne contenant CaCl_2 et P_2O_5 .

--- b --- réacteur à l'acide chlorhydrique (ou sous courant d'azote) . L'attaque à l'acide chlorhydrique (ou en atmosphère inerte) se fait dans un tube en pyrex (\varnothing :2,1 cm) renfermant l'échantillon à désulfurer (0,1 à 0,7 g). Le tout est introduit dans le four à régulateur thermostatique horizontal cylindrique préalablement étalonné.

A la sortie du réacteur, des flacons contenant NaOH de titre connu permettent de piéger les gaz dégagés . La soude est ensuite titrée ceci afin de déterminer la quantité d'HCl qui a réagi.

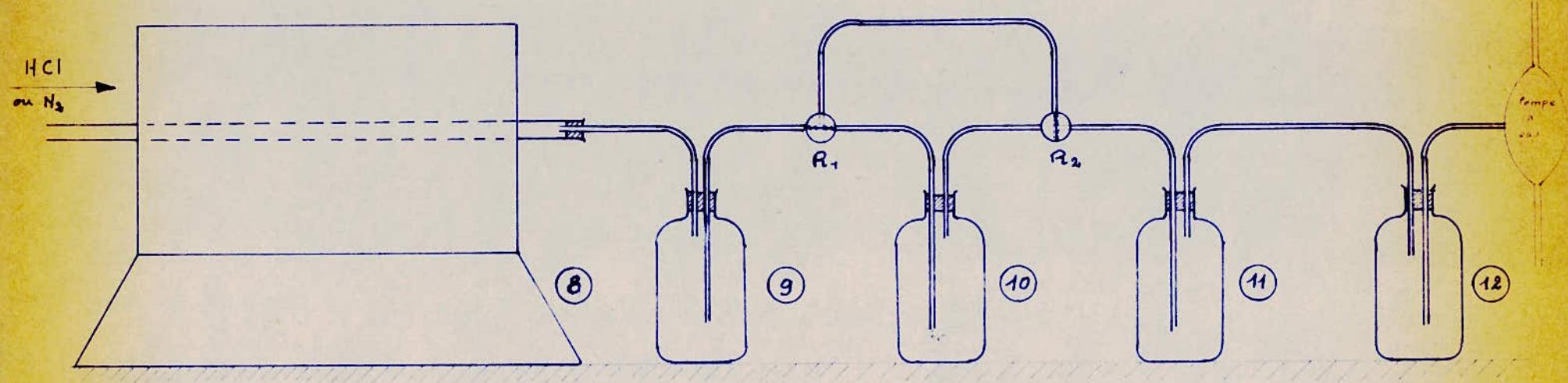
Un système de robinets à trois voies permet de faire , si besoin est, des prélèvements de la solution de soude. Pendant la réaction , une trompe à vide est utilisée dans le but de créer une dépression dans le réacteur , donc d'augmenter le débit d'HCl gazeux.

2-2/ Essais sous courant d'azote:

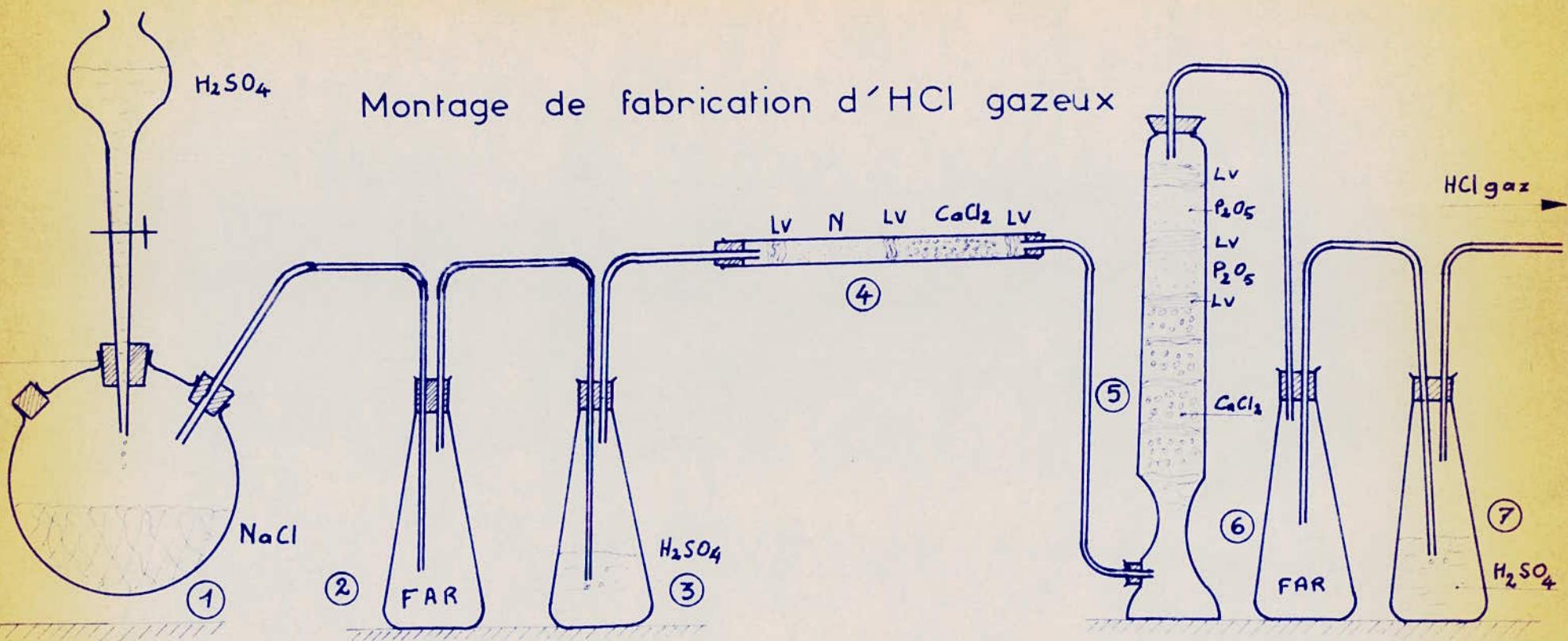
--- a --- mélange FeS_x -Kaolin:

Ce mélange est introduit dans le tube de réaction préalablement purgé de l'air qu'il contenait par l'azote . L'azote est traité comme lors de la déshydratation de FeS , c'est à dire qu'il traverse, avant d'atteindre le réacteur un tube renfermant du Cu en lamelle , chauffé

REACTEUR



- ⑧ - Four
 - ⑨ - Flacon anti retour
 - ⑩ - 1^{er} Flacon barboteur de soude
 - ⑪ - 2^e " " "
 - ⑫ - Flacon anti. retour
- R₁ et R₂ . Robinets à 3 voies



- ① - Boule à brome ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$)
- ② - Flacon anti-retour
- ③ - Flacon barboteur à H_2SO_4
- ④ - Tube purificateur et déshydrateur d'HCl gaz
- ⑤ - Colonne de purification et de déshydratation d'HCl
- ⑥ - Flacon anti-retour
- ⑦ - Flacon barboteur à H_2SO_4 (purif. et déshydr.)

à 350°C dans un four secondaire et une colonne renfermant du CaCl_2 et du P_2O_5 . Après 2 heures de chauffage nous n'avons caractérisé aucune trace de sulfure dans la solution de NaOH (la caractérisation s'effectue en milieu basique par une solution Cd^{2+}

--- b --- mélange FeS-Kaolin: On obtient les mêmes résultats que précédemment .

2-3/ Essais sous courant d'HCl:

--- a --- Essai avec le mélange Kaolin- FeS_x :

La réaction a été instantanée , elle a débuté dès que l'on a commencé à introduire la nacelle contenant le mélange dans le tube de réaction.

Au bout d'une minute on a observé une condensation d'un produit jaune-verdâtre sur les parois du tube à la sortie du four .Ce produit s'est avéré être , après caractérisation par la phénantroline , du chlorure ferreux (FeCl_2). La présence de H_2S dans les produits de réaction n'a pas pu être mise en évidence , en milieu basique par l'ion Cd^{2+} même après 2 heures de réaction.

--- b --- Essais avec FeS-Kaolin:

On obtient sensiblement les mêmes résultats que précédemment .

--- c --- Essais avec FeS_x seul:

La réaction a été extrêmement lente comparativement au mélange FeS_x -Kaolin
La condensation sur les parois du tube n'est apparue que très légèrement et ceci au bout d'une 1/2 heure environ .

Dans ce cas nous avons observé une légère coloration rougeâtre de la solution de soude après addition de quelques gouttes de solution de Cd^{2+}

--- d --- Essais avec FeS seul:

La réaction a été comparable à la précédente .

Remarque;

Nous n'avons pas disposé de suffisamment de temps pour effectuer les différents dosages de façon correcte et d'une manière reproductible, afin de déterminer les rendements de désulfuration en fonction de la température. Nous n'avons eu le temps d'effectuer qu'une série de dosages par les méthodes citées en annexe , mais les résultats sont douteux sinon aberrants, et nous avons jugé inutile d'en donner les résultats .

L'analyse aux rayons X du FeS_x et du mélange FeS_x -Kaolin , avant et après réaction , n'ont également donné aucun résultats exploitable , l'appareil n'étant pas doté de l'anticathode nécessaire à ce produit .

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS
ET
CONCLUSION

Devant la similitude des comportements entre FeS_x et FeS , nous pouvons affirmer qu'en fait le produit obtenu lors de la préparation de FeS_2 n'est autre qu'une pyrrhutine.

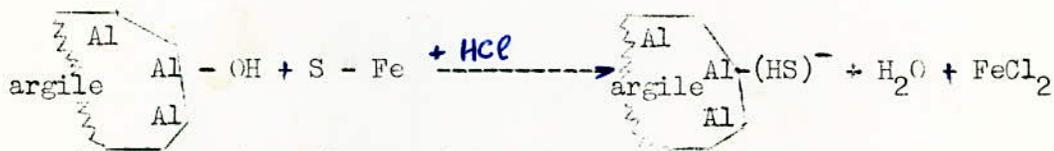
Les courbes A.T.D., A.T.G. et l'essai au four sous courant d'azote ne nous ont pas permis de déduire une action quelconque du Kaolin sur les sulfures de fer.

Cependant sous courant d'HCl, le kaolin intervient de façon certaine. La non caractérisation de S^{--} dans la solution de soude, pourrait s'expliquer dans la mesure où il est fixé par le kaolin. En effet l'absence ou la faible quantité de S^{--} devant l'abondance de $FeCl_2$ dans les produits de réaction nous permet d'émettre cette hypothèse.

Il semble d'autre part que cette fixation n'ait pas lieu en atmosphère inerte.

Par analogie à la rétention des anions phosphoriques (PO_4^{--}) par la kaolinite (étudiée par M.R. WEY dans sa thèse sur l'étude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles: Montmorillonite et Kaolinite 1955).

Nous pouvons suggérer le mécanisme suivant:



Il y aurait remplacement des groupements OH par SH.

En effet, le but du travail de WEY consistait à préciser le mécanisme de la fixation des anions phosphoriques.

Il démontre que la fixation se produit sur les ions Al mis en évidence, faisant partie du réseau minéral.

Donc comme nous l'avons vu, cette fixation n'avait lieu qu'en présence d'HCl gazeux.

Pour expliquer la facilité de désulfuration des charbonés par HCl gazeux , nous pouvons suggérer l'hypothèse suivante:

- Le Passage de FeS_2 en FeS se ferait sous l'action de H_2 contenu dans le charbon .
- La désulfuration par HCl est activée par la présence d'argile .

///)ous suggerons la continuation de ce travail afin de confirmer ces résultats par des analyses plus fines .

A N N E X E

- Dosage du fer
- Dosage du soufre
- Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.)
- Analyse Thermogravimétrique (A.T.G.)

DOSAGE DU FER

//-// après solubilisation par une attaque acide ($\text{HCl} - \text{HNO}_3$), on réduit le fer III en Fe II par SnCl_2 .

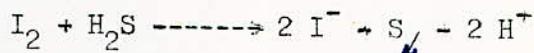
Le léger excès de SnCl_2 est oxydé par HgCl_2 .

Un mélange acide ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) servira à complexer le fer qu'on dosera par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en utilisant comme indicateur le diphénylamine sulfonate de barium.

DOSAGE DU SOUFRE

1°/ Dosage des sulfures solubles en milieu acide fort:

//- n milieu acide et en solution diluée, on a quantitativement:



Si l'on a H_2S on le fait barbotter dans la solution d'iode. Si l'on a un sulfure soluble seulement en milieu acide, on ajoute de l'iode titré en excès et on acidéfie; on titre ensuite en retour par le thiosulfate .

Si l'on a un sulfure alcalin, on le fait tomber goutte à goutte en agitant dans une solution acide d'iode titrée en excès . On titre ensuite en retour .

2°/ Dosage des sulfures insolubles dans les acides forts:(par gravimétrie)

Après fusion alcaline, S^{--} est oxydé à l'état de sulfate . Celui-ci est dosé gravimétriquement à l'état de sulfate de barium.

Les sulfures insolubles contenus dans l'échantillon sont oxydés par l'eau oxygénée en milieu ammoniacal.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

A.T.D.

Si une substance subit un changement de structure ou entre en réaction quand on fait varier sa température, on observe en général une anomalie dans l'évolution de son énergie interne. Cette anomalie se manifeste par un dégagement ou une absorption de chaleur qui détermine une élévation ou un abaissement de la température de la substance.

On suit à température croissante ou décroissante, l'évolution de la différence de deux températures, celle de l'échantillon à étudier, et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

L'échantillon à étudier et l'étalon E sont placés parallèlement dans la zone isotherme, c'est à dire sans gradient thermique, d'un four électrique (voir figure). Un trou ménagé dans l'échantillon reçoit la soudure s d'un couple thermoélectrique différentiel. L'autre soudure S du couple est placée dans l'étalon. Enfin, la soudure d'un couple thermoélectrique destiné à indiquer la température de l'essai est placée également dans l'étalon E. Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre S et s est constituée par exemple, par un fil de platine et les deux autres branches du couple par un fil de platine - rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température, aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple. Par contre lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes A-B du couple.

Les extrémités A-B du couple différentiel et C et D du couple simple sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions, la courbe donnant la différence des températures entre les échantillons en fonction de la température.



ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

A.T.G.

Principe:

On suit l'évolution du poids d'un échantillon en fonction du temps ou de la température.

Appareillage:

La thermobalance Uginé - Eyraud comporte un système de rééquilibrage commandé par une cellule photoélectrique:

La perte ou le gain de poids de l'échantillon provoque le déplacement d'une plaque munie d'une fente traversée par un faisceau lumineux.

Une cellule photoélectrique reçoit le faisceau (d'intensité proportionnelle au déplacement) .Elle envoie à son tour un courant électrique qui alimente un électroaimant servant à rééquilibrer la balance.

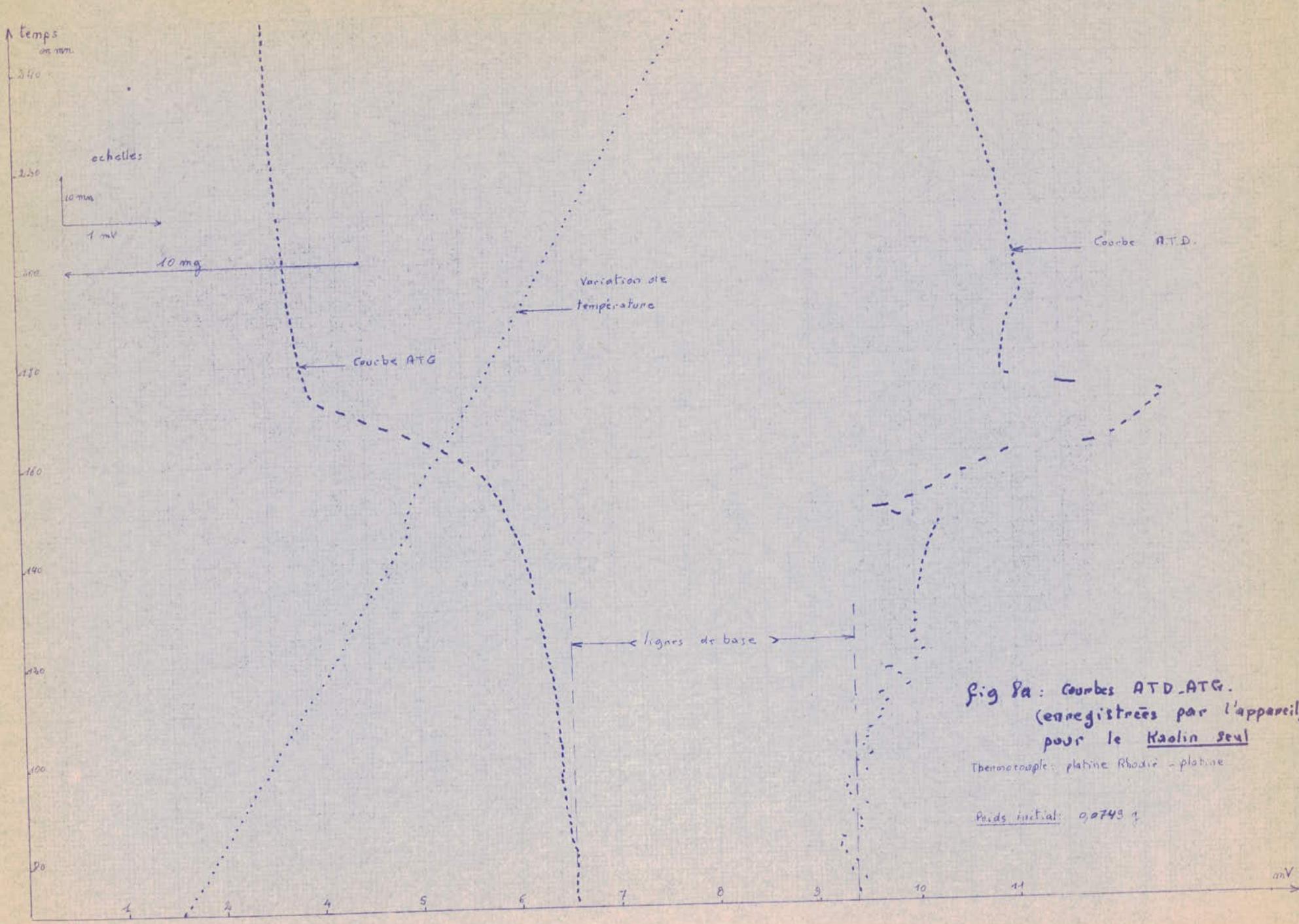


fig 8a : Courbes ATD-ATG.
 (enregistrées par l'appareil)
 pour le Kaolin seul

Thermocouple: platine Rhodium - platine

Poids initial: 0,0748 g

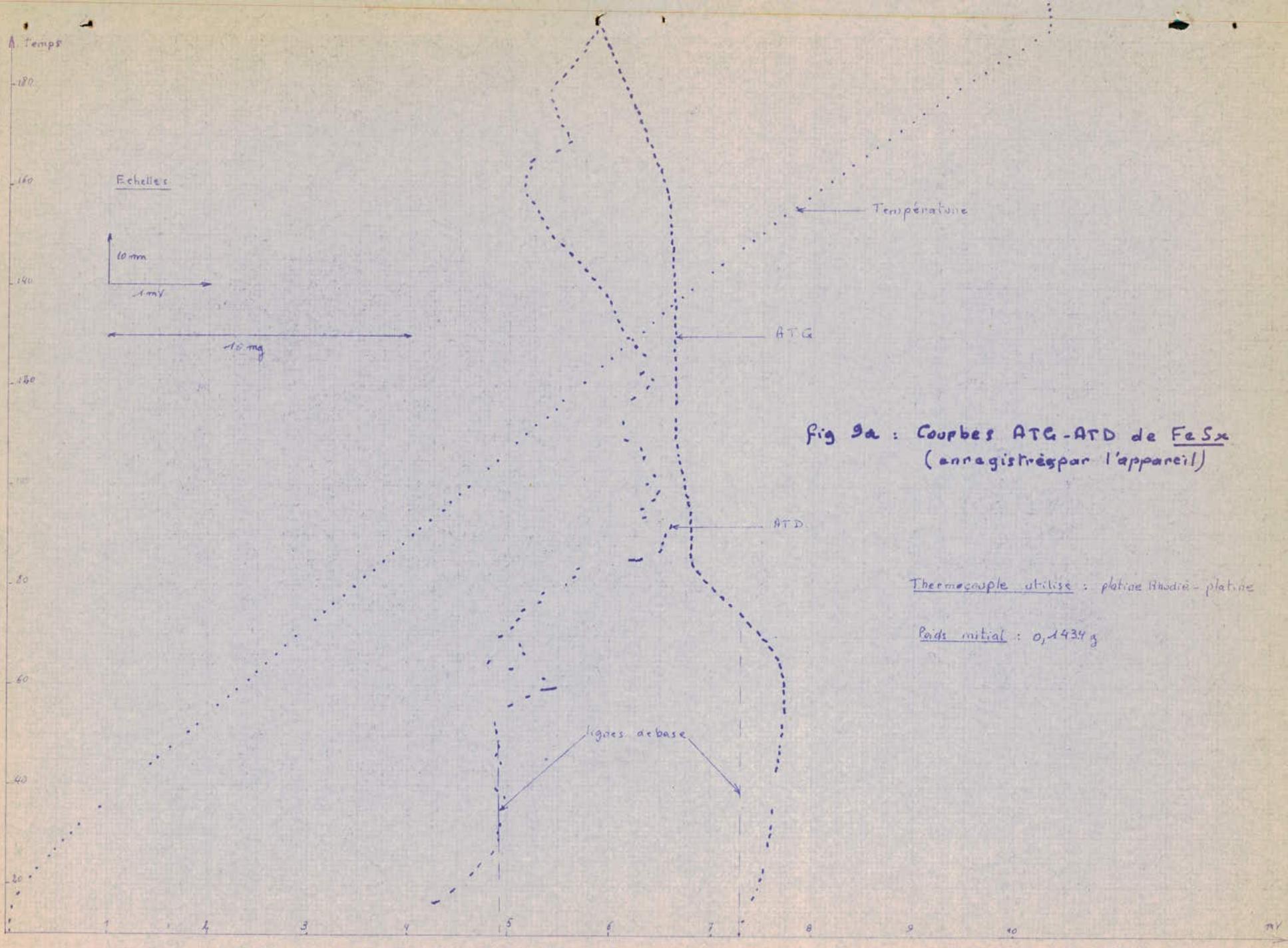


fig 9a : Courbes ATG-ATD de FeS_x
(enregistrés par l'appareil)

Thermocouple utilisé : platine Rhodié - platine

Poids initial : 0,1434 g

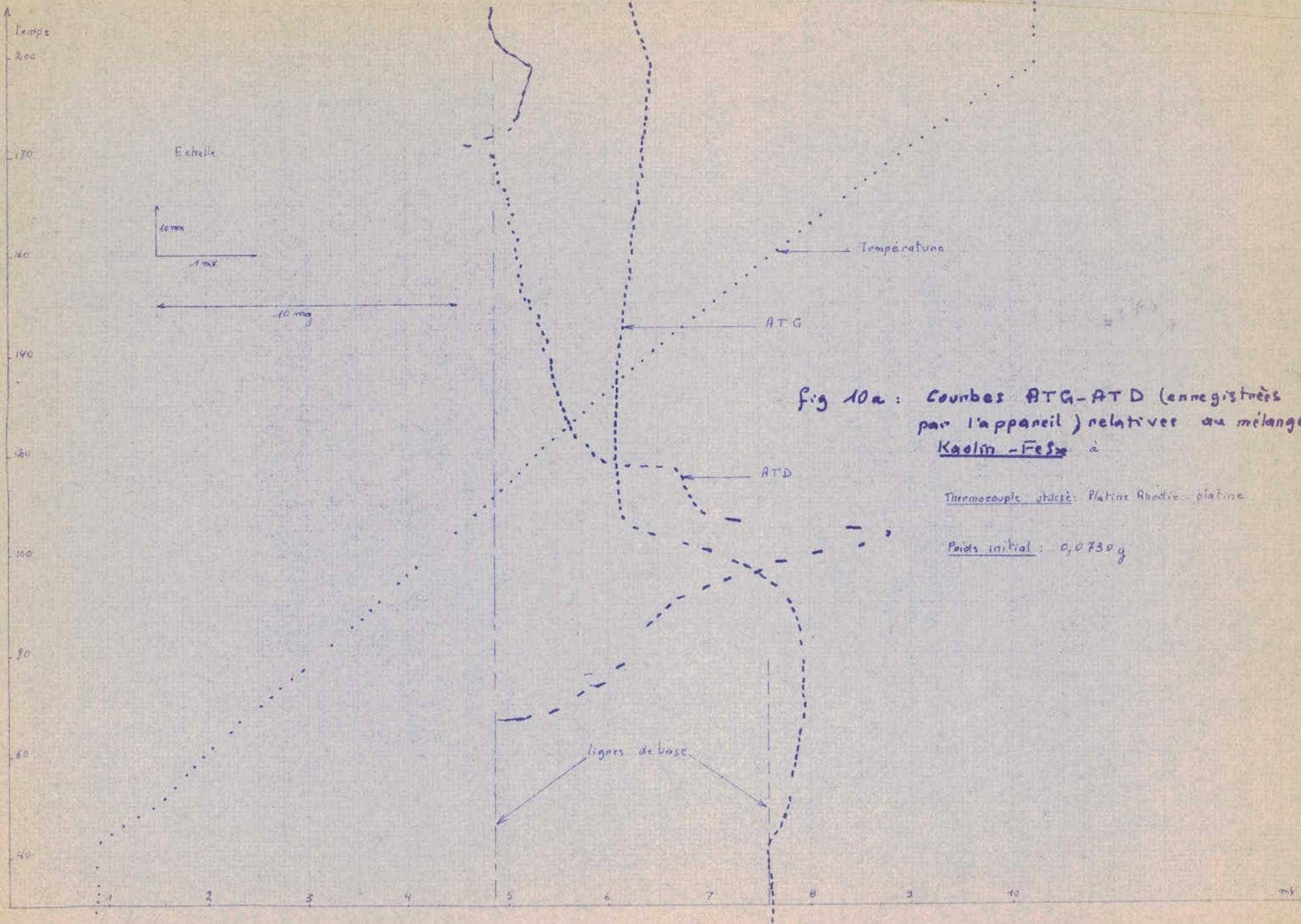


fig 10a : Courbes ATG-ATD (enregistrées par l'appareil) relatives au mélange Kaolin-FeSO₄

Thermocouple utilisé: Platine Rhodie-platine

Poids initial : 0,0730 g

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

Thèse de fin d'études de Mr. AYROUCHE - juin 70 -

Nouveau traité de chimie minérale - Paul PASCAL -

Analyse qualitative ~~et quantitative~~ -G. CHARLOT-

Manuel de minéralogie descriptive - A. BETEKHTINE-

Clay mineralogy -Ralph E. GRIM-

Métallurgie générale -J. BENARD, A. MICHEL, S. PHILIBERT et J. TALBOT-

Thèse sur l'étude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles
Raymond WEY - Université de Strasbourg



