

Émissions polluantes des NOx: mécanisme de formation et de réduction

Thi Huyen Trang Nguyen

► To cite this version:

Thi Huyen Trang Nguyen. Émissions polluantes des NOx : mécanisme de formation et de réduction. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2013. Français. NNT : 2013DUNK0449 . tel-01831526

HAL Id: tel-01831526 https://theses.hal.science/tel-01831526

Submitted on 6 Jul 2018 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École doctorale n° 104 : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de docteur délivré par l'Université du Littoral Côte d'Opale

Discipline : Optique et lasers, physico-chimie, atmosphère

UNITÉ DE RECHERCHE : LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE DE L'ATMOSPHÈRE (EA 4493)

Émissions polluantes des NO_x : Mécanisme de formation et de réduction

Présentée par : NGUYEN THI HUYEN TRANG

Soutenue le 05 Juillet 2013

Composition du jury :

Rapporteur :

Aline ROUGIER, Directrice de Recherche CNRS (HDR), Université Bordeaux 1 Gilles TAILLADES, Maître de Conférences (HDR), Université Montpellier 2

Examinateur :

Hervé DELBARRE, Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque David LE COQ, Maître de Conférences, Université de Rennes 1 Fabrice CAZIER, Ingénieur recherche, Université du Littoral Côte d'Opale

Directeur de thèse :

Eugène BYCHKOV, Professeur , Université du Littoral Côte d'Opale Mariana MILOCHOVA, Chercheur indépendant, Dunkerque





Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements à celles et ceux qui, par leur aide et leur soutien, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie le directeur du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) à Dunkerque, Pr. Hervé Delbarre, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour le suivi qu'il apporte à tous les étudiants du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Pr. Eugène Bychkov, et à mon encadrant de thèse, Dr. Mariana Milochova, qui ont supervisé ce travail de thèse. Je les remercie pour leur gentillesse et leur aide aussi bien scientifique que technique qui ont contribués au bon déroulement de ce travail.

Je remercie aussi vivement, Dr. Gilles Taillades, HDR à l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier 2 et Dr. Aline Rougier, directrice de Recherches à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de l'Université Bordeaux 1, qui ont acceptés d'être les rapporteurs de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier Pr. Hervé Delbarre, Dr. Fabrice Cazier à l'Université du Littoral Côte d'Opale, et Dr. David Le Coq à l'Université de Rennes 1 d'avoir acceptés de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime également mes profonds remerciements au Dr. Pascal Flament, qui a accepté d'être tuteur de cette thèse. Un grand merci pour son aide précieuse et le soin qu'il a apporté à la correction de ce manuscrit.

Je remercie les deux organismes (le Syndicat Mixte de la Côte d'Opale et la Région Nord-Pas de Calais) qui ont reconnu l'importance de cette étude et qui se sont engagés à soutenir ce projet.

Je remercie également les personnels techniques du Centre Commun de Mesures à Dunkerque pour leurs soutiens et en particulier le Dr. Fabrice Cazier pour l'aide apportée dans la réalisation d'essais. Mes remerciements s'adressent également aux Dr. Renaud Cousin et Dr. Cédric Gennequin du Laboratoire de Catalyse et Environnement pour les mesures de diffraction des Rayons X.

Je voudrais également associer à ces remerciements l'ensemble des membres du LPCA. Je les remercie pour leur accueil, leur gentillesse, leurs conseils et tous ces bons moments au cours de ces années. Je remercie plus particulièrement le Dr. Maria Bokova pour m'avoir offert des documents scientifiques au début de cette thèse. Un grand merci au Dr. Marc Fourmentin pour m'avoir aidé dans les problèmes techniques et informatiques ainsi que pour le temps qu'il a accordé à la correction de ce manuscrit. Je remercie aussi Julien Ratynski pour tous les aspects administratifs de ce travail. Merci à tous les thésards, ex-thésards et post-doc pour leur sympathie, les coups de main et tous ces moments agréables : Hélène, Rémi, Sophie, Ophélie, Capucine, Rabih, Aziz (alias Assise Sung), Ari, Sohayb, Christophe et Yang. Un grand merci tout particulier à Hélène et Rémi de m'avoir aidé à améliorer mon français. Une pensée particulière pour le comité d'organisation 'Doctorants ULCO', Rabih et Rémi qui ont organisé de supers sorties et fais de belles photos.

Je tiens à remercier tous mes amis vietnamiens : Anh-Tuan, Thanh-Van, Duy-Luan, Minh-Tuan, Duy-Quang, Thanh-Binh, Phuong-Anh,... pour les encouragements et pour tous ces moments excellents lors de mon séjour en France.

Je souhaite exprimer mes plus chaleureux remerciements à ceux qui m'ont encouragé depuis toujours : mon père, ma mère, mes beaux parents, ma sœur, mon frère et tous les membres de ma famille. Enfin, je ne saurai trouver de mots assez forts pour remercier Thanh Hung, mon époux. Il m'a toujours soutenu, n'a jamais perdu confiance en moi et m'a motivé dans les moments les plus difficiles. Je lui dédicace ce travail.

Résumé

Les émissions des NO_x par l'industrie métallurgique sont provenues principalement de la combustion du charbon au cours du procédé d'agglomération. Parmi les méthodes de réduction des NO_x de ce procédé, l'ajout des additifs dans le mélange de matières premières du procédé d'agglomération a été choisi grâce à ses avantages. Ces techniques sont relativement simples à mettre en œuvre, et ne nécessitent qu'un faible coût d'investissement. Cette thèse est une partie de projet européen INTERREG IVA CleanTech et projet industriel d'Arcelor Mittal de Dunkerque, qui portent sur les études de réductions de NO_x par méthode d'ajout des additifs. L'objectif de cette thèse consiste à étudier le mécanisme de réduction des NO_x par ces additifs afin d'optimiser le procédé et de choisir des nouveaux additifs. De plus, les propriétés des produits d'agglomérés sont également étudiées pour déterminer l'influence des additifs sur les qualités de produit final.

Une première étude expérimentale a été consacrée à l'étude de la décomposition thermique des additifs utilisés afin de comprendre le mécanisme de diminution des NO_x . Nous avons pu déterminer des composés-réducteurs de NO_x et des quantités formées au cours de la pyrolyse des additifs. Cela nous permet de confirmer les produits influencent sur la réduction des NO_x .

Dans une deuxième partie, les produits d'agglomérés obtenus lors des essais dans la cuve pilot, ont été mesurés par différentes méthodes (diffraction X au laboratoire, diffraction X à haute énergie et haute résolution sur synchrotron, spectroscopie Mössbauer). Nous avons d'abord déterminé les compositions des phases cristallines contenus dans les agglomérés. Nous avons ensuite comparé les différences entre les agglomérés référence (sans additifs) et les agglomérés obtenus avec différents additifs afin de déterminer les phases responsables pour la résistance mécanique.

Mots clés Réduction des NO_x, mécanisme de réduction, additifs, décomposition thermique, procédé d'agglomération, produits d'agglomérés, propriétés mécaniques, diffraction de rayons X, spectroscopie Mössbauer.

Abstract

 NO_x emission in the steel industry mainly comes from the combustion of coal in the agglomeration process. Among the methods of NO_x reduction for this process, the addition of additives to the mixture of raw materials agglomeration process is chosen due to its advantages. This technique is comparatively simple to implement, and requires only a low-cost investment. This thesis is part of European project INTERREG IVA CleanTech and industrial project ArcelorMittal Dunkerque in order to study NO_x reductions by additives. The objective of this thesis is to have a better comprehension in the mechanism of NO_x reduction by additives to optimize the process with more effective additives. With that purpose, the properties of agglomerated products are also studied to determine the additives' influences on the quality of the final product.

In the first part, an experimental study was devoted to study the thermal decomposition of the additives to understand the mechanism of NO_x reduction. The compounds formed during the pyrolysis of additives are identified and quantified. This allows us to confirm the products' influence on the reduction of NO_x .

In the second part, agglomerated products obtained in the pilot test are measured by different methods (X-ray diffraction laboratory, high-energy and high-resolution X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy). To determine the compositions of crystalline phases contained in the agglomerates. We then compared the differences between the reference agglomerate (without additives) and agglomerate obtained with different additives in order to determine the phases related to the mechanical resistance.

Keywords NO_x reduction's mechanism, additives, thermal decomposition, process of agglomeration, agglomerated products, mechanical properties, HE-XRD, Mössbauer spectroscopy.

Table des matières

R	emer	ciemeı	nts	i
R	ésum	é		iii
Та	able o	des ma	tières	iv
Т	able o	des fig	ures	viii
Li	iste d	les tab	leaux	xv
In	trod	uction	générale	1
1	Cor	itexte	environnemental et industriel	5
	1.1	Émiss	ions $\mathrm{NO}_{\mathbf{x}}$ en France et législation européenne $\hfill \hfill $	5
		1.1.1	Généralités sur les émissions des NO_{x} en France \hdots	5
		1.1.2	Législations européennes sur les émissions de NO_{x}	7
	1.2	Sidéru	rgie et pollution atmosphérique	8
		1.2.1	Industrie sidérurgique	8
		1.2.2	Procédé d'agglomération	10
		1.2.3	Émissions des NO_{x} au cours du procédé d'agglomération $\ . \ . \ .$.	12
	1.3	Réduc	tion des NO_x par différentes méthodes $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	14
		1.3.1	Les méthodes primaires	14
		1.3.2	Méthodes secondaires	15
		1.3.3	Réduction Sélective Non Catalytique et Technique « In-bed-de-NO $_{\rm x}$ »	16
	1.4	Conclu	usions	20

2	Déc	ompos	sition thermique des additifs	25
	2.1	Addit	ifs réducteurs de NO_x et leurs mécanismes d'actions (Bibliographie) .	25
		2.1.1	Additifs à base d'acétates et d'autres composés	25
		2.1.2	Mécanismes de réduction des $\mathrm{NO}_{\mathbf{x}}$ par additifs	31
	2.2	Métho des N	ode pyrolyse : un moyen de connaissance du mécanisme de réduction O_x (Bibliographie)	37
	2.3	Sublin	nation des acides di-carboxyliques (Bibliographie)	41
	2.4	Systèr	ne expérimental	45
		2.4.1	Assemblage d'un système de décomposition thermique	45
		2.4.2	Évolution du système expérimental	46
		2.4.3	Détecteur à Ionisation de Flamme	51
		2.4.4	Spectroscopie Infrarouge Non Dispersive	52
		2.4.5	Détecteur paramagnétique pour la détection d'oxygène	53
		2.4.6	Spectrométrie de masse	54
	2.5	Traite	ment de données et interprétation des résultats	57
		2.5.1	Calcul des quantités de produits gazeux et reproductibilité des résultats	57
		2.5.2	Sels des acides mono-carboxyliques	59
		2.5.3	Acides di-carboxyliques	73
		2.5.4	Celluloses	75
		2.5.5	Polymères	79
		2.5.6	Acides carboxyliques aromatiques	82
		2.5.7	Relations entre résultats de pyrolyse et efficacité de réduction des $\mathrm{NO}_{\mathbf{x}}$	85
	2.6	Concl	usions	88
3	Étu	de de	la composition et des structures de produits agglomérés	93
	3.1	Étude	bibliographique de la composition des agglomérés	93
		3.1.1	Matières premières du processus d'agglomération	93
		3.1.2	Composition générale des agglomérés	97
		3.1.3	Cristallochimie des composés présents	98
		3.1.4	Qualité des agglomérés	102
	3.2	Métho	ode expérimentale	106
		3.2.1	Préparation des échantillons pour obtention de diffractogrammes au laboratoire	106

		3.2.2	Diffraction des Rayons X	107
		3.2.3	Spectroscopie Mössbauer	117
	3.3	Résult	tats obtenus par diffraction rayons X	123
		3.3.1	Méthode de calcul	123
		3.3.2	Compositions de phases des agglomérés	126
		3.3.3	Structures des deux phases principales	133
	3.4	Spectr	coscopie Mössbauer des agglomérés	141
		3.4.1	Agglomérés de référence	141
		3.4.2	Agglomérés préparés avec des sels mono-carboxyliques des métaux alcalin et alcalino-terreux	146
		3.4.3	Agglomérés préparés avec des acides di-carboxyliques	148
		3.4.4	Comparaison de résultats de la DRX et la spectroscopie Mössbauer	151
		3.4.5	Les détails structuraux des agglomérés et leurs propriétés mécaniques	155
	3.5	Conclu	usion	159
Co	onclu	ision g	énérale 1	165
A	PPE	NDIC	E 1	167
Α	Rés	ultats	des essais de décomposition thermique (cf chapitre 2)	167
	A.1	Sels de	es acides mono-carboxyliques	167
	A.2	Acides	s di-carboxyliques	173
	A.3	Cellul	oses	175
	A.4	Polym	nères	177
в	Rés	ultats	de diffraction Rayons X	179
	B.1	Les pa	aramètres de pic des agglomérés références	179
	B.2	Les pa	uramètres de pic des agglomérés + additifs des sels d'acide carboxylique	185
	B.3	Les pa	aramètres de pic des agglomérés + additifs des acides dicarboxylique	193

Table des figures

1.1	Émissions des NO_x par secteur d'activités en France métropolitaine de 1960 à 2009	6
1.2	Aperçu des consommations et des productions de l'industrie sidérurgique dans l'Europe des quinze en 1995	9
1.3	Processus d'agglomération sur grille	10
1.4	Schéma du procédé d'agglomération	11
1.5	Bilan des matières pour une installation d'agglomération sur grille	13
1.6	Effet de l'oxy de de fer sur le ratio d'élimination des NO_{x}	17
1.7	Résultats des essais dans la cuve-pilote avec des oxydes Ca-Fe-O (CF) et avec les fines de calcaire (LC)	18
1.8	Effet de ${\rm CeO}_2$ sur l'émission des ${\rm NO}_{\rm x}$ au cours de la combustion du charbon	19
1.9	Effet du charbon imprégné de CeO_2 sur la réduction des NO_x au cours du procédé d'agglomération $\ldots \ldots \ldots$	19
2.1	L'efficacité de réduction des $\mathrm{NO}_{\mathbf{x}}$ par le propionate de calcium $\ .\ .\ .\ .$	28
2.2	Concentration de $\mathrm{N}_2\mathrm{O}$ en atmosphère fortement oxydante	33
2.3	Concentration de $\mathrm{N}_2\mathrm{O}$ en atmosphère partial lement réductrice $\ .\ .\ .\ .$.	33
2.4	Mécanisme de réduction des NO_x par CH_3COONa au cours du processus de combustion du charbon	34
2.5	Les étapes de décomposition thermique des sels d'acide carboxylique	34
2.6	Structure des composés de calcium et de magnésium	35
2.7	Diagramme de phases	42
2.8	L'enthalpie molaire standard de sublimation des acides di-carboxyliques $COOH-(CH_2)n-COOH$ en fonction de nombre des groupes méthylènes .	44

2.9	Schéma expérimental au laboratoire pour étudier la décomposition ther- mique des additifs	45
2.10	Filtre en fibre de quartz	46
2.11	Le système en verre et quartz de 1 ^{ère} génération	47
2.12	Le système en verre et quartz de $2^{\text{ème}}$ génération	47
2.13	Le montage du système expérimental avec le four limité à 800°C	48
2.14	Le montage du système expérimental avec le four Thermocraft	48
2.15	Le montage du système expérimental avec le four Thermocraft ouvert	49
2.16	Le système expérimental après certains essais montrant la formation de produits liquides	50
2 17	Le système expérimental après l'essai d'échantillon prédisposé à sublimation	50
2.17	Le système expérimental avec les robinets creux	51
2.10	Système de détecteur à jonisation de flamme	52
2.15	Spectroscopie Infrarouge Non Dispersive	52
2.20	Détecteur paramagnétique	52
2.21	Schóma du cartoucho adsorbant pour prólàvement des composés organiques	00
2.22	volatils	55
2.23	Schéma d'un spectromètre de masse	55
2.24	Caractéristiques du spectromètre de masse GC/MS EM 640	56
2.25	Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de sodium	60
2.26	Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de sodium $\ldots \ldots \ldots$	60
2.27	Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de calcium	61
2.28	Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de calcium	61
2.29	Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse d'acétate de baryum	63
2.30	Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse d'acétate de baryum	63
2.31	Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse des acétates de métaux de transition $\ldots \ldots \ldots$	65
2.32	Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse des acétates de métaux de transition $\ldots \ldots \ldots$	65

2.33	Quantité totale de CO (a) et CO_2 (b) formée au cours de la pyrolyse des acétates alcalins, alcalino-terreux et de métaux 3d. \ldots .	68
2.34	Quantité totale d'hydrocarbures non-méthaniques HCNM (a) et du CH_4 (b) formée au cours de la pyrolyse des acétates alcalins, alcalino-terreux et de métaux 3d	68
2.35	Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse du formiate de calcium (CaFo)	71
2.36	Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de calcium (CaAc)	71
2.37	Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de baryum (BaAc)	71
2.38	Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse du propionate de calcium (CaPr)	71
2.39	Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de cuivre (CuAc)	71
2.40	Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de nickel (NiAc)	71
2.41	Formule structurelle linéaire du D-Glucose	75
2.42	Formule structurelle cyclique (projection de Haworth) de D-Glucose	75
2.43	Structure de la cellulose microcristalline (CMC)	75
2.44	Structure de l'hydroxy-propyl cellulose (HPC)	75
2.45	Structure de l'hydroxy-propyl méthyl-cellulose (HPMC)	75
2.46	Quantités de CO (a) et CO_2 (b) formés au cours de la pyrolyse des celluloses en fonction de la température $\ldots \ldots \ldots$	76
2.47	Quantités de HCNM (a) et CH_4 (b) formés au cours de la pyrolyse des celluloses en fonction de la température	77
2.48	2-Furanméthanol (furfuryle alcool)	78
2.49	Furfural (aldéhyde hétérocyclique)	78
2.50	Furane	78
2.51	Formule chimique du polypropylène (PP)	79
2.52	Formule chimique de l'acétate de polyvinyle (PVA)	79
2.53	Quantités en CO (a) et CO_2 (b) formées au cours de la pyrolyse des polymères en fonction de la température $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	80
2.54	Quantités en HCNM (a) et CH_4 (b) formées au cours de la pyrolyse des polymères en fonction de la température $\ldots \ldots \ldots$	80

2.55	Formule chimique du 2,4-diméthyle-1-heptène	82
2.56	Formule chimique de l'acide acétylsalicylique	82
2.57	Quantité de CO formé au cours de la pyrolyse de l'acide acétyl salicylique en fonction du temps (a) et de la température (b) (essai $30/11/2011)$	83
2.58	Quantité de CO_2 formé au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique en fonction du temps (a) et de la température (b) (essai $30/11/2011$)	83
2.59	Quantité de HCNM formé au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique en fonction du temps (a) et de la température (b) (essai $30/11/2011$)	84
3.1	Diagramme de phase de système CaO $-{\rm Fe_2O_3}-{\rm O_2}$ pour une pression partielle en O_2 de 1 atm	97
3.2	Structure cristallographique de l'hématite	99
3.3	Structure cristallographique de la magnétite ${\rm Fe}_3{\rm O}_4$ $\ .$	99
3.4	Spectres Mössbauer de deux agglomérés	100
3.5	Schéma des réactions au cours du processus d'agglomération	101
3.6	Diagramme de phase pour le silicoferrites de calcium et d'aluminium SFCA 1	102
3.7	Résistance (a) et pourcentage des fines de retour (b) en fonction de la granulométrie des agglomérés	104
3.8	Influence de phase SFCA sur la résistance et l'indice de réductibilité des agglomérés	105
3.9	Influence de phase hématite Fe_2O_3 et magnétite Fe_3O_4 sur l'indice de réductibilité des agglomérés	105
3.10	Le broyeur à mortier FRITSCH	106
3.11	Allure générale du spectre d'émission d'une anticathode de cuivre 1	108
3.12	Luminance spectrale pour des sources « aimants de courbure » 1	109
3.13	Les lignes de lumière à l'APS avec différentes applications	110
3.14	Diffusion élastique - les photons X rebondissent en gardant la même énergie 1	110
3.15	Schéma géométrique expliquant la loi de Bragg	111
3.16	Facteur de diffusion atomique en fonction de $sin\theta/\lambda$ pour quelques atomes et ions	112
3.17	Diffractomètre D8 Advance	113
3.18	Diffractogramme d'un aggloméré de référence	114
3.19	Diffraction rayon X Haute Résolution avec ligne de lumière 11-BM 1	115
3.20	Préparation des échantillons pour HRX	116

3.21	Diffractogrammes de DRX et HE-DRX d'aggloméré	116
3.22	Principe de la spectrométrie Mössbauer	118
3.23	Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines	119
3.24	Spectromètre Mössbauer au laboratoire Physico-chimie de l'Atmosphère (Dunkerque)	122
3.25	Configuration standard du spectromètre Mössbauer disponible au laboratoire	122
3.26	Raie de diffraction X plus intense de $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$ ajusté par un profil de Voigt $~$.	124
3.27	Un exemple de phénomène d'orientation préférentielle	125
3.28	Diffractogramme 11BM des agglomérés référence - fraction granulométrique de 25–40 mm	127
3.29	Diffractogramme 11BM de l'aggloméré référence 269-2 avec toutes fractions granulométriques (< 5 mm : ligne en magenta ; 5–10 mm : ligne en vert ; 10-16 mm : ligne en rouge ; $16-20 mm$: ligne en bleu ; $20-25 mm$: ligne en orange ; $25-40 \text{ mm}$: ligne en noir et > 40 mm : ligne en violet)	128
3.30	Le rapport relatif H/M dans les agglomérés de référence obtenu par intégra- tion de pics de Bragg de phases correspondantes : (a) tous les agglomérés de référence, (b) comparaison de résultats de la DRX haute résolution (11BM) et du labo (Bruker Advance = BrD8), (c) agglomérés de référence mesurés en utilisant 11BM.	129
3.31	Diffractogramme 11BM de l'aggloméré référence (noir), aggloméré +NaAc (vert), aggloméré + CaAc (magenta), aggloméré + NaPr (rouge) et agglo- méré + CaPr (bleu), fraction granulométrique 25–40 mm	130
3.32	Le rapport relatif H/M dans les agglomérés préparés avec des additifs car- boxylates : (a) tous les agglomérés, (b) comparaison de résultats de la DRX haute résolution (11BM) et du labo (BrD8), (c) agglomérés carboxylatés mesurés en utilisant 11BM	131
3.33	Diffractogramme 11BM de l'aggloméré avec 10M BaAc (courbe en noir) en comparaison avec celui de référence (courbe en rouge)- fraction granulomé-trique 25-40 mm	132
3.34	Diffractogramme BrD8 d'agglomérés avec additifs à base d'acides di-carboxylique fraction granulométrique 25–40 mm	<mark>ies</mark> , 133
3.35	Rapport hématite/magnétite H/M dans l'agglomérés obtenus avec des acides di-carboxyliques.	134
3.36	Décalages du pic de Fe_2O_3 contenu dans les agglomérés (référence et avec additifs) par rapport à celui de Fe_2O_3 pur (pic à 33,15°) dans la base de données	134

3.37	Décalages de position de pic de Fe_3O_4 contenu dans les agglomérés (référence et avec additifs) par rapport à celui de Fe_3O_4 pur (pic à 35,42°) dans la base de données
3.38	Décalages de pic magnétite des différents agglomérés par rapport au pic 35,42° de $\rm Fe_3O_4$ pur \ldots . .
3.39	Largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg de l'hématite Fe_2O_3 (en rouge) et de la magnétite Fe_3O_4 (en bleu) pour l'aggloméré référence mesurées par les deux méthodes BrD8 et 11BM
3.40	Largeurs à mi-hauteur des pics à 33,15° de l'hématite et des pics à 35,42° de la magnétite de l'aggloméré référence et différents additifs
3.41	Spectres Mössbauer de ⁵⁷ Fe de différentes fractions granulométriques d'un aggloméré de références (Ref 269-2) obtenu dans la cuve-pilote sans ajout des additifs complémentaires
3.42	Spectres Mössbauer de 57 Fe pour (a) $\rm Fe_2O_3$ synthétique, (b) l'aggloméré de référence (Ref 269-2, fraction granulométrique 20–25 mm), et (c) $\rm Fe_3O_4$ synthétique
3.43	Spectres Mössbauer typique de l'aggloméré Na Pr 20M préparé avec le propionate de sodium (cuisson 286-9, fraction granulométrique $20-25\rm{mm}$). 146
3.44	Spectres Mössbauer typique de l'aggloméré AcAdip 20M préparé avec l'acide adipique (cuisson 297-13, fraction granulométrique 20–25 mm) 148
3.45	Le rapport $R_{B/A} = [B]/[A]$ de l'intensité des sites A et B dans la phase de magnétite substituée : (a) les agglomérés de référence, (b) les agglomérés préparés avec des sels carboxyliques de métaux alcalins et alcalino-terreux, (c) les agglomérés préparés avec des acides di-carboxyliques
3.46	Spectres Mössbauer (a) de 2 MgO $-Fe_3O_4$ et (b) d'aggloméré préparé avec 20M CaPr (fraction granulométrique 12, 5 -16 mm)
3.47	Rapport F/M de l'intensité intégrée de pics de Bragg correspondants aux ferrites $CaO \cdot xFe_2O_3$ et silicoferrites SFCA (F : $34 \le 2\Theta \le 35$) et magnétite substitué (M : $2\Theta \le 35,42$, plan (311)). (a) Agglomérés de références, (b) agglomérés préparés avec carboxylates de calcium, (c) agglomérés préparés avec carboxylates de sodium
3.48	Rapport hématite/magnétite H/M en agglomérés de références et préparés avec des additifs (XRD) : (a) références, (b) carboxylates de sodium, (c) carboxylates de Ca, (d) BaAc, (e) stéarates, (f) acides di-carboxyliques 156
3.49	Rapport hématite/magnétite H/M dans les agglomérés de références et préparés avec des additifs (spectroscopie Mössbauer) : (a) références, (b) carboxylates métalliques, (c) acides di-carboxyliques

3.50	Rapport F/M pour (a) agglomérés de références, (b) carboxylates de so-	
	dium, (c) carboxylates de Ca, (d) stéarates, (e) acides di-carboxyliques.	
	F denote l'intensité integrée de pics de Bragg correspondants aux ferrites	
	et silicoferrites de Ca entre 34 $\leq 2\Theta \leq 35;$ M est l'intensité intégrée de	
	magnétite substituée, $2\Theta \approx 35,42$, plan (311)	158
3.51	Le taux de doublet paramagnétique de Fe ³⁺ dans les spectres Mössbauer	
	(a) de références, (b) d'agglomérés avec des carboxylates métalliques, (c)	

Liste des tableaux

1.1	Bilan moyen des matières gazeuses à l'agglomération	13
1.2	Consommations et productions fondées sur cinq installations d'aggloméra- tion de quatre États membres de l'UE différents	14
2.1	Masse moléculaire des composés de calcium	35
2.2	Les produits après pyrolyse de $\rm CH_3COONa+D_2O$ $\hfill 0.5$	39
2.3	Les produits libérés aux cours de la pyrolyse de l'acétone dans la phase gazeuse	40
2.4	Les propriétés physico-chimiques des acides di-carboxyliques	43
2.5	Enthalpie de sublimation et volatilité des acides di-carboxyliques	43
2.6	Enthalpie ΔH_{subl} et entropie ΔS_{subl} de sublimation pour des acides di- carboxyliques sélectionnés	44
2.7	Caractéristique des différents adsorbants	54
2.8	Reproductivité du système expérimental avec 6 essais de pyrolyse de NaAc	58
2.9	Reproductibilité des résultats avec 4 essais de pyrolyse de CaPr	59
2.10	Énergie d'activation et Enthalpie de la réaction de décomposition thermique des carbonates alcalino-terreux	64
2.11	Les valeurs moyennes des produits gazeux formés pendant la pyrolyse des sels mono-carboxyliques des métaux alcalins, alcalino-terreux et des métaux 3d	66
2.12	Identification et valeurs moyennes d'hydrocarbures non-méthaniques obtenus lors de la décomposition thermique des sels mono-carboxyliques alcalins, alcalino-terreux et de métaux 3d	69
2.13	Phases solides cristallines déposées sur les parois du système expérimental lors de la décomposition thermique des mono-carboxylates métalliques	72

2.14	Températures de décompositions thermiques des acides di-carboxyliques .	73
2.15	Composés gazeux émis lors de la décomposition thermique des trois acides di-carboxyliques	74
2.16	Identification et valeurs moyennes d'hydrocarbures non-méthaniques obtenus au cours de la pyrolyse des acides di-carboxyliques	74
2.17	Quantité des différents composés gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des celluloses	77
2.18	Résultats d'analyse des cartouches adsorbants pour les celluloses	78
2.19	Rendement des composés récoltés (les gaz, les bitumes, les produits char- bonnés) après la décomposition thermique de la cellulose à différentes températures et temps de résidence	79
2.20	Rendement des composés gazeux récoltés après la décomposition thermique de cellulose à différentes températures et temps de résidence	79
2.21	Quantité des différents composés gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des polymères	81
2.22	Résultats d'analyse des cartouches après la pyrolyse des polymères	82
2.23	Quantités des différents composés gazeux obtenus au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique	84
2.24	Résultats d'analyse de cartouches adsorbants obtenus lors de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique	85
2.25	Principaux résultats de la décomposition thermique des additifs étudiés et leur efficacité lors du processus 'In-bed $deNO_x$ '	86
3.1	Caractéristiques minéralogiques des minéraux employés en sidérurgie	94
3.2	Température de fusion	96
3.3	Paramètres de maille de l'hématite	98
3.4	Conditions nécessaires pour les propriérés des agglomérés allemandes	103
3.5	Masse des différentes granulométries d'agglomérés et résistances	103
3.6	Valeurs issues de l'ajustement des raies de la figure 3.26 par un profil de Voigt	124
3.7	Échantillons d'agglomérés mesurées par diffraction rayons X sur synchrotron (11BM)	125
3.8	Additifs utilisés	130
3.9	Décalages des positions de pic de Fe_3O_4 de différents agglomérés par rapport au pic à 35,42°- plan (311) de Fe_3O_4 pur de la base de données	135
3.10	Valeurs de décalage de position ($\Delta 2\theta$) et de largeurs à mi-hauteur (Wd) des pics de Fe ₃ O ₄ (35,42°)	140

3.11	Les paramètres hyperfins (le déplacement isomérique IS vs. α -Fe, l'éclate- ment quadripolaire QS, le champ magnétique interne H, la largeur de raie W, et l'aire relative des phases A) pour les spectres Mössbauer d'agglomérés de référence préparés lors de la cuisson dans la cuve-pilote pendant les campagnes de mesures 269, 297 et 299
3.12	Les paramètres hyperfins des spectres Mössbauer d'agglomérés préparés avec les sels mon-carboxyliques de métaux alcalins et alcalino-terreux lors de la cuisson dans la cuve-pilot pendant les campagnes de mesures 269, 286 et 297
3.13	Les paramètres hyperfins des spectres Mössbauer d'agglomérés préparés avec les acides di-carboxyliques lors de la cuisson dans la cuve-pilot pendant les campagnes de mesures 297 et 299
3.14	Paramètres cristallographiques de Fe_3O_4 dans la magnétite synthétique et les agglomérés préparés sans et avec additives carboxylates (DRX haute résolution, ligne de lumière 11BM, Advanced Photon Source, USA) 151
3.15	Paramètres hyperfins de Fe_3O_4 dans la magnétite synthétique et les agglo- mérés préparés sans et avec additives carboxylates et di-carboxyliques 152
3.16	Fraction granulométrique > $6,3 \mathrm{mm}$ dans les agglomérés de cuve-pilote préparés sans et avec additifs $\ldots \ldots \ldots$
A.1	Produits gazeux formés pendant la pyrolyse des sels des acides carboxyliques des métaux alcalins et alcalino-terreux
A.2	Produits gazeux formés pendant la pyrolyse des acétates de cuivre et de nickel
A.3	Les composés obtenus après analyse de HCNM pour les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux par spectromètre de masse
A.4	HCNM obtenues par analyse de spectromètre de masse des sels des acides carboxyliques des métaux de transition
A.5	Produits gazeux après la décomposition thermique de trois acides di- carboxyliques
A.6	Hydrocarbures obtenus au cours de la pyrolyse des acides di-carboxyliques 174
A.7	Quantités des produits gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des celluloses175
A.8	Résultats d'analyse des cartouches adsorbants obtenues de la pyrolyse des celluloses
A.9	Quantités des produits gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des polymères 177
A.10	Résultats d'analyse des cartouches après la pyrolyse des polymères 178

B.1	Ref 269-2 agglomérés de référence
B.2	Ref 269-9 BrD8 et Ref 297-3 11BM 181
B.3	Ref 297-12 11BM et Ref 297-12 BrD8
B.4	Ref 299-1 BrD8 et Ref 299-4 BrD8
B.5	Ref 299-11 BrD8
B.6	Acétate de sodium NaAc 30M 269-13 11BM
B.7	Acétate de calcium CaAc 5M 277-8 BrD8
B.8	Acétate de calcium CaAc 20M
B.9	Acétate de baryum BaAc 10M
B.10	Propionate de sodium Na Pr 20M et Propionate de calcium Ca Pr 20M $\ $. 190
B.11	Stéarate de magnésium MgSt 1M 299-8 et Stéarate de calcium CaSt 1M
	299-9
B.12	MgSt_ 2,5CaPr 299-13 et CaSt_ 2,5CaPr 299-6 $\dots \dots \dots$
B.13	Acide Adipique 20M 297-13 et Acide Azélaïque 10M 299-5 BrD8 194
B.14	Acide Sébacique 7,5M 299-14 BrD8 et Acide Sébacique 10M 299-10 BrD8 195

Introduction générale

La pollution atmosphérique est une altération de la qualité de l'air, qui est dû à une ou plusieurs substances gazeux ou matières particules présentes à des concentrations et durant des temps suffisants pour créer un effet toxique ou éco-toxique. Les contaminants de l'air sont associés à des effets néfastes sur la santé, sur l'environnement et sur le système écologique. Alors, la pollution atmosphérique fait l'objet d'une attention particulière de la part des législations environnementales nationales et internationales. Les récentes directives européennes deviennent de plus en plus strictes concernant les plafonds d'émission et visent à diminuer les valeurs réglementaires. A ce jour, la France a dépassé les normes européennes sur les émissions de particules PM_{10} et de NO_2 dans l'air [1]. Dans cette étude, nous sommes concentrés sur les émissions et la réduction des NO_x . En 2010, les émissions de NO_x représentent 1080 kt [2], qui n'ont pas été respecté le plafond d'émission national 2010 de 810 kt pour la France [3]. La région Nord Pas de Calais est alors concernée par ces dépassements.

La principale source d'émissions de NO_x est le transport routier (environ 60% des émissions totales) [2]. Cependant, la seule baisse des émissions de NO_x du secteur de transports est insuffisante pour que la France soit en mesure de respecter les engagements pris dans le cadre de la directive « plafonds d'émissions ». C'est pourquoi les émissions des sources fixes doivent également être réduites. Même si la métallurgie des métaux ferreux est seulement de 1,5% d'émissions totales (données en 2009) et le niveau d'émissions actuel à Arcelor Mittal respecte les seuils de concentration de NO_x rejetés dans l'atmosphère. Cette société s'est engagée d'abaisser ces émissions afin de pouvoir respecter les réglementations futures.

Dans les aciéries intégrées, les installations d'agglomération sont les principales responsables des rejets de polluants dans l'atmosphère, suivis par les cokeries [4]. Plus de 63% des NO_x émis sur le site sidérurgique d'Arcelor Mittal proviennent du processus d'agglomération (données d'Arcelor Mittal en 2010). Alors, la réduction des NO_x au cours du procédé d'agglomération est très importante pour l'engagement de réduction des NO_x dans le secteur de l'industrie sidérurgique.

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes pour réduire les NO_x au cours du procédé d'agglomération [4–6]. Dans la cadre du projet européen INTERREG IVA CleanTech, dont le sujet de thèse fait une partie, la méthode d'ajout d'additifs dans le mélange de matières premières du procédé d'agglomération a été choisie afin de réduire les émissions de NO_x . Cette méthode est simple, très efficace et présente un coût d'investissement relativement faible. Des études ont déjà été menées mais ce mécanisme de réaction n'a pas été étudié.

Le premier objectif de cette thèse consiste à poursuivre les études sur la connaissance de mécanisme de réduction NO_x par ces additifs. Le mécanisme proposé dans les articles bibliographiques indique que la décomposition thermique des additifs donne des réducteurs

qui jouent un rôle de diminution de NO_x . Dans notre étude, un dispositif expérimental a été mis en place afin d'identifier les composés formés au cours de la décomposition thermique des additifs. La détermination des composés de réducteurs et des quantités formées au cours de la pyrolyse des additifs nous permet de confirmer quels produits influencent sur la réduction des NO_x . Cela nous aide à optimiser le processus de réduction et également à choisir les nouveaux additifs.

Un deuxième objectif de cette thèse est d'étudier la qualité des produits d'agglomérés obtenus dans la cuve pilote. Dans le cadre de cette étape, les études structurales ont été réalisées afin de vérifier que les additifs ne détériorent pas la qualité physique et chimique de l'aggloméré.

Ainsi, ce manuscrit présente les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux et se compose en 3 chapitres :

Le premier chapitre présente d'abord les émissions de NO_x en France, leurs impacts sur la santé et sur l'environnement, ainsi que les législations européennes sur ces polluants. Ensuite, nous décrirons la sidérurgie et ses émissions atmosphériques. Enfin, les technologies mises en œuvre pour limiter les rejets dans l'atmosphère seront abordées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons d'abord les additifs de réduction des NO_x qui ont été utilisés au cours de la combustion du charbon. De plus, les mécanismes théoriques de réduction de NO_x par ces additifs ont été discutés. Puis, une relation entre la décomposition thermique des additifs et le mécanisme de réduction a été clarifiée. La deuxième partie de ce chapitre décrit le dispositif et les méthodes expérimentales mises en œuvre pour étudier la décomposition thermique des additifs sont également présentés et discutés.

Le troisième chapitre présente les études bibliographiques de la composition des agglomérés. Ensuite, une partie des méthodes expérimentales que nous avons réalisée pour étudier les structures des agglomérés sera présentée. Les méthodes de diffraction Rayons X et spectroscopie Mössbauer ont été utilisées. Enfin, les résultats obtenus sur les propriétés des produits d'agglomérés seront présentés. Nous allons discuter sur les compositions et les paramètres structuraux des phases contenues dans différentes agglomérés (référence et avec additifs).

Références

- [1] http://www.atmo-npdc.fr.
- [2] http://www.citepa.org.
- [3] CITEPA. Rapport national d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance et de la directive européenne relative aux plafonds d'émissions nationaux. Rap. tech. CEE-NU/ NFR& NEC, mar. 2011.
- [4] Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Production sidérurgique. Commission européenne. 2001.
- [5] K. MORIOKA et al. « Primary application of the "In-Bed-deNO_x" process using Ca–Fe oxides in iron ore sintering machines ». Dans : *ISIJ International* 40.3 (2000), 280–285.
- [6] Y. CHEN et al. « NO_x reduction in the sintering process ». Dans : International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 16.2 (2009), p. 143.

Contexte environnemental et industriel

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les émissions de NO_x en France, leurs impacts sur la santé et sur l'environnement, ainsi que les législations européennes sur ces polluants. Ensuite, nous décrirons la sidérurgie et ses émissions atmosphériques. Enfin, les technologies mises en œuvre pour limiter les rejets dans l'atmosphère seront abordées.

1.1 Émissions NO_x en France et législation européenne

1.1.1 Généralités sur les émissions des NO_x en France

La famille des oxydes d'azote, regroupés sous la formule NO_x , comprend principalement le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂) et le protoxyde d'azote (N₂O). Ces composés sont présents dans l'air en quantités très variables. Le monoxyde d'azote est un gaz incolore et inodore. Il est très toxique et insoluble dans l'eau. Le dioxyde d'azote NO₂, gaz rouge-brun extrêmement irritant et nocif, se forme par oxydation rapide de NO par l'oxygène de l'air. Il s'associe à une autre molécule de dioxyde d'azote selon les conditions de température et de pression pour former du peroxyde d'azote (N₂O₄). Sous les conditions normales de température et de pression (0°C, 1 atm), les deux espèces NO₂ et N₂O₄ sont présentes simultanément. La réaction exothermique (2 NO₂ \rightleftharpoons N₂O₄ : $\Delta H = -57,23 \text{ kJ/mol}$) est favorisée à basses températures. Le protoxyde d'azote (N₂O) est le quatrième plus important gaz à effet de serre contribuant au réchauffement de la planète, après la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄).

Les émissions d'oxydes d'azote (NO_x) font partie des polluants principaux de l'atmosphère. Ils peuvent contribuer à divers problèmes environnementaux et avoir des conséquences sur la santé. Le monoxyde d'azote passe dans les alvéoles pulmonaires, se dissout dans le sang où il limite la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine. Les organes sont alors moins bien oxygénés. Le dioxyde d'azote pénètre dans les voies respiratoires profondes où il fragilise la muqueuse pulmonaire face aux agressions infectieuses, notamment chez les enfants. Le dioxyde d'azote est le polluant le plus nocif pour la santé humaine. En outre, les émissions de NO_x constituent un important précurseur des pluies acides, qui peuvent affecter les écosystèmes terrestres et aquatiques. Les retombées d'azote atmosphérique provoquent un enrichissement excessif en nutriments conduisant à une eutrophisation. Dans l'atmosphère, ils peuvent contribuer à la formation d'ozone photochimique et au réchauffement de la planète.

Selon les données diffusées par le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) [1.1], les émissions de NO_x en 2010 représentaient 1080 kt, soit une réduction d'environ 2% par rapport à 2009 (-26 kt). Depuis 1960, le niveau d'émission le plus élevé a été observé en 1980 (1897 kt). La figure 1.1 présente les émissions de NO_x par secteur d'activités en France métropolitaine de 1960 à 2009.



Figure 1.1: Émissions des NO_x par secteur d'activités en France métropolitaine de 1960 à 2009 (CITEPA, 2011)[1.1]

Le transport routier (54% des émissions de la France métropolitaine en 2009) est le premier secteur émetteur de NO_x . L'industrie manufacturière représente la deuxième source d'émission avec 13% des émissions de la France métropolitaine en 2009. Depuis 1993, la baisse observée dans le secteur du transport routier s'explique par l'équipement progressif des véhicules en pots catalytiques. Cependant, la seule baisse des émissions de NO_x du secteur de transports est insuffisante pour que la France soit en mesure de respecter les engagements pris dans le cadre de la directive « plafond d'émissions ». En effet, la France doit respecter un plafond national d'émission de NO_x de 810 kt en 2010 (Directive plafond 2001/81/CE). En 2009, l'estimation était de 1117 kt émis en France (Source CITEPA) [1.1]. Une baisse de 40% des émissions de NO_x d'ici à 2015 est nécessaire pour rattraper le plafond 2010 et se mettre dans la perspective des objectifs plafonds 2020. D'ailleurs, à ce jour, la France ne respecte pas partout les normes de particules PM10 et de NO_2 dans l'air et se trouve en contentieux avec l'Europe. La région Nord Pas de Calais est concernée par ces dépassements. C'est pourquoi les émissions des sources fixes doivent également être réduites.

Même si la contribution de la sidérurgie aux émissions totales de NO_x est seulement de 1,2% et que, par ailleurs, le niveau d'émissions actuel d'Arcelor Mittal Dunkerque respecte

les seuils de concentration de NO_x rejetés dans l'atmosphère, cette société s'est engagée à abaisser ces émissions afin de pouvoir respecter les réglementations futures.

1.1.2 Législations européennes sur les émissions de NO_x

Les autorités françaises se sont engagées, dans le cadre de plusieurs conventions et protocoles internationaux relatifs à la pollution atmosphérique et au changement climatique, à limiter ou à réduire les quantités de certaines substances, émises dans l'air et plus particulièrement les NO_x . Les engagements actuels de la France s'inscrivent dans les contextes suivants (Source CITEPA) [1.1–1.5] :

La Convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (dite Convention Climat ou CCNUCC) comporte les dispositions relatives à la communication des informations portant sur les émissions de gaz à effet de serre direct (dioxyde de carbone CO_2 , méthane CH_4 , protoxyde d'azote N_2O , hydrofluorocarbure HFC, perfluorocarbure PFC, hexafluorure de soufre SF_6) et à effet indirect (oxyde d'azote NO_x , monoxyde de carbone CO, Composés organiques volatils non méthaniques COVNM, dioxyde de soufre SO_2). Le Protocole de Kyoto, adopté le 10 décembre 1997 est entré en vigueur le 16 février 2005. La France et l'Union européenne l'ont approuvé le 31 mai 2002.

La Directive Quotas : la directive 2003/87/CE du 13 octobre 2003, entrée en vigueur le 25 octobre 2003, a établi un système communautaire d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre à compter du 1^{er} janvier 2005. Les installations industrielles visées par la directive sont le secteur de l'énergie, la production et transformation des métaux ferreux, l'industrie minérale.

La Convention sur le transport de la pollution atmosphérique à longue distance (CEE-NU) est placée sous l'égide de la Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies. Elle a été adoptée à Genève le 13 novembre 1979 et est entrée en vigueur le 28 janvier 1988. Plusieurs protocoles ont été adoptés en vue de réduire les émissions dans l'air du dioxyde de soufre (SO₂), des oxydes d'azote (NO_x), des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) et de l'ammoniac (NH₃). Le Protocole de Göteborg (1^{er} décembre 1999, entré en vigueur 17 mai 2005 – ratification en France le 10 avril 2007) impose de nouveaux plafonds pour la France à respecter en 2010, dont les NO_x (860 kt).

La Directive Plafonds d'Émissions Nationaux (NEC) (directive 2001/81/CE) du 23 octobre 2001 fixe des plafonds d'émissions nationaux pour quatre substances qui sont presque identiques que celles concernées par le Protocole de Göteborg, dont les NO_x (810 kt).

La Directives Grandes Installations de Combustion (GIC) (directive 2001/80/CE) du 23 octobre 2001 réglemente les émissions de SO₂, NO_x et poussières des Grandes Installations de Combustion entrant dans le champ de la directive pour chacun des États membres. La Directive sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution (IPPC) (directive 2008/1/CE) du 15 janvier 2008 remplace la directive 1996/61/CE). Cette directive vise à réduire la pollution provenant des installations industrielles, telles que les activités énergétiques, la production et transformation des métaux, l'industrie minérale (cimenteries, verre et céramiques, bitumes et enrobés), l'industrie chimique (industrie pharmaceutique, fabrication des polymères,...), la gestion des déchets [1.6]. Les décisions d'autorisation comportent des exigences concrètes et fixent notamment des valeurs limites d'émission (VLE) de polluants atmosphériques. Ces valeurs limites d'émissions doivent se baser sur les meilleures techniques disponibles (MTD ou BAT en anglais), élément central de l'approche intégrée IPPC.

La valeur limite d'émission à appliquer dépend également de la puissance thermique de l'installation considérée et correspond à un « plafond d'émission ». Pour les chaînes d'agglomération, le niveau d'émission associé aux meilleures techniques disponibles pour les oxydes d'azote (NO_x), exprimés en dioxyde d'azote (NO₂), doit être $< 500 \text{ mg/Nm}^3$ en moyenne journalière, dans le cas des mesures intégrées aux procédés, $< 250 \text{ mg/Nm}^3$ dans le cas du procédé au charbon actif régénéré et $< 120 \text{ mg/Nm}^3$ dans le cas de la réduction catalytique sélective (Décision n°2012/135/UE, d'exécution au 28/02/12) [1.7]. Pour le site particulier d'Arcelor Mittal Dunkerque, les émissions de NO_x représentaient entre 300 et 500 mg/Nm³ en 2007 (données Arcelor).

Les récentes directives européennes deviennent de plus en plus strictes concernant les plafonds d'émission et vise à diminuer les valeurs réglementaires. C'est dans l'optique de réduire encore ces émissions que le travail de thèse est mené.

1.2 Sidérurgie et pollution atmosphérique

1.2.1 Industrie sidérurgique

L'industrie sidérurgique est très gourmande en matières premières et en énergie. Plus de la moitié de la masse entrante se retrouve à la sortie sous la forme de rejets gazeux et de déchets ou sous-produits solides. Les rejets les plus importants sont déversés dans l'atmosphère. La figure 1.2 présente un schéma simplifié des consommations et des productions illustrant et dénombrant les principaux flux de matières premières associés à la quantité d'acier brut produit dans l'Europe des quinze en 1995.

La production sidérurgique comporte différentes étapes nécessaires à la fabrication de l'acier :

• Les cokeries où les cokes sont fabriqués et sont utilisés comme agent réducteur dans les hauts fourneaux.

Entrants et sortants de l'industrie sidérurgique dans l'Europe des quinze en 1995

aperçu très général des principaux flux massiques (entrants d'eau et de gaz non inclus) sans prendre en compte le recyclage ni l'exploitation minière des matières premières



Figure 1.2: Aperçu des consommations et des productions de l'industrie sidérurgique dans l'Europe des quinze en 1995 [1.8]

- L'atelier d'agglomération dans lequel les agglomérés à base d'oxyde de fer sont préparés pour utiliser directement dans les hauts fourneaux.
- Les hauts fourneaux sont des fours à combustion interne dans lesquels l'aggloméré est réduit avec du coke à 1500°C, destinés à la fabrication de la fonte. Cette fonte est par la suite affinée par chauffage (décarburation) ce qui permet de produire de l'acier et ses dérivés ferreux.
- L'aciérie est une usine servant à produire de l'acier en grandes quantités, sous la forme de produits semi-finis. On distingue généralement 2 types d'aciéries : les aciéries électriques qui produisent de l'acier à partir de ferrailles recyclées, et les aciéries à oxygène qui travaillent à partir de fonte liquide produites par un haut fourneau.
- La station d'affinage où l'on opère les additions chimiques afin d'obtenir un ajustement précis de la composition de l'acier.
- La coulée continue dans laquelle l'acier en fusion s'écoule et se solidifie au contact des parois du moule. On y obtient des brames d'acier. Ces brames sont ensuite laminées pour avoir des bobines d'acier.

Dans les aciéries intégrées, les installations d'agglomération sont les principales responsables des rejets de polluants dans l'atmosphère, suivis par les cokeries. Plus de 63% des NO_x émis sur le site sidérurgique d'Arcelor Mittal proviennent du processus d'agglomération (données 2010). Les hauts fourneaux, les convertisseurs à oxygène, les fours à coke ainsi que les fours à arc électrique présentent également d'importantes émissions de poussières.

1.2.2 Procédé d'agglomération

1.2.2.1 Définition de l'« agglomération sur grille »

Le terme « agglomération » a un sens très spécial en sidérurgie. Il signifie une préparation des fines de minerais de fer qui inclut :

→ le grossissement des particules, c'est-à-dire la production à partir de fines de 0 à 6(10) mm, voire de concentrés très fins au-dessous de 100 à 150 µm, de morceaux de 5 à 50 mm nécessaires pour les cuves de hauts-fourneaux [1.9];

➡ mais aussi une cuisson, c'est-à-dire une opération thermique au cours de laquelle on dissocie les hydrates et les carbonates des minerais ou des fondants (calcaire, dolomie) afin de préparer à la fois le laitier et les oxydes de fer [1.9].

On peut distinguer l'agglomération sur grille (sintering) et l'agglomération en boulettes (pelletizing). Nous présenterons ici l'agglomération sur grille qui est utilisée dans l'usine d'ARCELOR Mittal Dunkerque. La méthode d'agglomération sur grille des minerais de fer reste encore la plus répandue dans le monde. Cette opération consiste en une combustion, sur la grille mobile, du mélange des fines de minerais (ou d'autres matières premières ou sous-produits) et d'un combustible (poussière de coke ou charbon) avec l'air aspiré par un ventilateur [1.9–1.11] (figure 1.3).



Figure 1.3: Processus d'agglomération sur grille [1.11]

1.2.2.2 Atelier d'agglomération



La figure 1.4 présente en détails les différentes parties d'un atelier d'agglomération.

Figure 1.4: Schéma du procédé d'agglomération [1.9]

→ La première partie (zone verte) est un ensemble de stockage et dosage des matières premières. L'installation de stockage comprend plusieurs trémies placées en lignes et alimentées par des transporteurs. Le dosage des produits sert à ajuster le débit total et les proportions des différents constituants. Après le dosage, les matières premières sont humidifiées et mélangées dans le mélangeur.

→ L'étape du chargement (zone rouge) se situe dans l'ensemble du processus après la préparation du mélange et avant l'allumage. Le chargement d'une chaîne d'agglomération se définit comme le phénomène de dépôt en continu d'un mélange micro-bouleté sur la grille en mouvement. La première couche déposée est celle de protection (aggloméré 15-25 mm recyclé) qui permettra de protéger la grille des hautes températures et assurera une étanchéité suffisante sur les barreaux.

→ La chaîne d'agglomération (zone jaune) est une chaîne à mouvement permanente, constituée de chariots remplis avec le mélange. Le mélange s'allume par une hotte d'allumage et il est cuit à 1400°C. Les fumées de combustion sont extraites par des ventilateurs et sont dirigées vers les électro-filtres où une grande partie des poussières est retenue. Les fumées résiduelles sont ensuite évacuées par la cheminée. Les poussières des filtres sont ensuite remises sur la chaîne.

➡ L'aggloméré passe à l'étape de criblage afin de calibrer les boulettes (zone bleu). L'aggloméré est alors envoyé vers les hauts fourneaux. Les fines sont retournées afin d'être utilisées comme matières premières.

Les matières premières du processus d'agglomération sont constituées de minerais de fer, de combustibles, de fondants et de fines de retour.

1.2.3 Émissions des NO_x au cours du procédé d'agglomération

Les rejets gazeux s'écoulent de l'installation d'agglomération à une vitesse qui varie de $350\,000$ à $1\,600\,000$ Nm³/h, en fonction de la taille de l'installation et des conditions d'exploitation. Le flux spécifique des rejets gazeux représente entre 1500 et 2500 Nm³/t d'aggloméré [1.12]. Différents polluants sont présents dans les rejets gazeux des bandes d'agglomération. Le gaz contient des particules (métaux lourds, le plus souvent des composés de fer, mais aussi d'autres composés tels que le plomb), des chlorures alcalins, des oxydes de soufre, des oxydes d'azote, du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène, des hydrocarbures, du monoxyde de carbone, ainsi que quelques traces non négligeables d'hydrocarbure aromatique polycyclique et de composés aromatiques organohalogénés tels que les PCDD/F et le biphényle polychloré.

Les températures atteintes sous la flamme dans le lit d'agglomération sont la cause inhérente de la formation de NO_x . Ce NO_x peut se former de trois façons différentes [1.13-1.15]:

→ NO_x - thermique est formé par la réaction de l'oxygène moléculaire (O₂) avec l'azote moléculaire (N₂) dans l'air de combustion à haute température (supérieure à 1500°C) [1.13].

→ NO_x - précoce est formé par la réaction entre les radicaux hydrocarbonés de type CH_i (i = 0, 1, 2) qui proviennent de combustible et de l'azote moléculaire dans l'air de combustion. Ces réactions sont prépondérantes dans le front de flamme, et sont sensibles à la richesse en combustible.

→ NO_x - combustible est formé par la combustion de composés d'azote organiques dans le combustible d'agglomération. La conversion de l'azote du combustible en NO dépend principalement de la température ainsi que de la présence des espèces O°, OH° et O_2 dans le milieu réactionnel. La disponibilité en oxygène dans la zone de combustion est un facteur important pour la formation du NO_x-combustible.

Le NO_x combustible peut être le plus important, représentant environ 80% du total. Les NO_x thermiques et les NO_x précoces formés au cours du procédé d'agglomération sont en pratique négligeables, en raison de la température du lit de combustion qui n'excède pas 1400°C. Comme l'indique la figure 1.5, le bilan des matières pour un atelier d'agglomération sur grille, montre que pour 1 tonne d'aggloméré obtenue, la quantité de NO_x formée est de 600 g, liés directement à la teneur en azote dans les combustibles (1,7% en masse en moyenne). En effet, les combustibles peuvent contenir de 0.2% à 2.5% d'azote en masse, principalement sous forme de pyridine (C_5H_5N) et de pyrrole (C_4H_5N).



Figure 1.5: Bilan des matières pour une installation d'agglomération sur grille [1.16]

En parallèle, le bilan moyen des matières gazeuses indique que la quantité d'azote dans les gaz d'entrée et de sortie ne change pas ($1200 \text{ Nm}^3/\text{t}$ d'aggloméré) (tableau 1.1). Ceci laisse donc supposer que les NO_x formés au cours du procédé d'agglomération, proviennent principalement des composés azotés contenus dans le charbon. La figure 1.5 indique un facteur d'émission de 600 g NO_x /t d'aggloméré, qui correspond à une concentration (en considérant une « entrée » d'air de 1500 Nm³/t d'aggloméré - tableau 1.1) de 400 mg NO_x /Nm³. Ces valeurs d'émissions de NO_x correspondent effectivement aux émissions moyennes de NO_x mesurées sur le site d'Arcelor Mittal Dunkerque (entre 300 et 500 mg/Nm³ en 2007 - données Arcelor).

Tableau 1.1: Bilan moyen des matières gazeuses à l'agglomération (en Nm^3/t d'agglomérés) [1.16]

ENTRÉE	SORTIE (Nm ³ /t d'aggloméré)			
Air	1500		ées	1606
$\int N_2$	1200		$\left(N_2 \right)$	1200
O_2	300		H_2O	100
		soit \cdot	CO_2	55
			CO	11
			O_2	240

 1 Nm^3 correspond à 1 m^3 de gaz mesuré dans les conditions normales de pression (1,013 bar) et de température (0 °C).

Le tableau 1.2 présente les données de consommation et de production pour cinq installations d'agglomération dans quatre États membres de l'Union européenne.

Consom	Production				
Matières	Produit				
Minerai de fer	$\rm kg/t~d'AL$	680 - 850	Aggloméré(AL)	$\rm kg/t~d'AL$	1000,0
Autres matériaux ferreux	kg/t d'AL	37 - 125	Émissions gazeuses		s
Chaux	kg/t d'AL	0, 5 - 14	Poussières	g/t d'AL	170 - 280
Castine	kg/t d'AL	105 - 190	Cd	g/t d'AL	0,002 - 0,04
Additifs	kg/t d'AL	26 - 42	\mathbf{Cr}	g/t d'AL	0,005 - 0,05
Poussières des gaz de haut	es gaz de haut kg/t d'AL $11 - 27$	11 97	Cu	g/t d'AL	0,007-0,16
fourneau		11 - 21	Hg	mg/t d'AL	16 - 149
Matériaux recyclés	kg/t d'AL	42 - 113	Mn	g/t d'AL	0,02-0,4
Aggloméré recyclé en interne	kg/t d'AL	230 - 375	Ni	g/t d'AL	0,002-0,04
après criblage			Pb	g/t d'AL	0,04 - 7
Énergie			Tl	g/t d'AL	0,005-0,03
Gaz de four à coke / gaz de	MI/t d'AL	57 - 200	V	g/t d'AL	0,005-0,02
haut fourneau / gaz naturel	t fourneau / gaz naturel	51 - 200	Zn	g/t d'AL	0,002 - 1,8
Coke	MJ/t d'AL	1260 - 1380	HCl	g/t d'AL	17 - 65
			$_{ m HF}$	g/t d'AL	1, 4 - 3, 5
Electricité	MJ/t d'AL	96 - 114	NOx	g/t d'AL	440 - 710
			SO_2	g/t d'AL	900 - 1850
Air comprimé	$\rm Nm^3/t~d'AL$	1, 2 - 3	CO	kg/t d'AL	13 - 43
			CO_2	kg/t d'AL	205 - 240
Eau	m^3/t d'AL	0,01-0,35	COV	g/t d'AL	150
			PAH	mg/t d'AL	115 - 915
			PCDD/F	μg I-TEQ/t d'AL	0, 5-6, 5
			PCB	mg/t d'AL	1 - 13
			Résidus /sous-produits		
			Poussières	kg/t d'AL	0, 9 - 15
			Boues	kg/t d'AL	0,3
			Eaux usées	m^3/t d'AL	0,06

Tableau 1.2: Consommations et productions fondées sur cinq installations d'agglomération de quatre États membres de l'UE différents (Autriche, Belgique, Allemagne et Pays-Bas) [1.12]

1.3 Réduction des NO_x par différentes méthodes

Plusieurs technologies ont été appliquées à l'échelle industrielle pour limiter les émissions de NO_x [1.17–1.22]. Nous pouvons généralement les diviser en deux groupes : les méthodes primaires et les méthodes secondaires.

1.3.1 Les méthodes primaires

Les méthodes primaires concernent la limitation de la formation des NO_x à la source, tels que l'optimisation de la géométrie des brûleurs (brûleurs bas NO_x), le contrôle des paramètres de combustion, l'étagement d'air et/ou de combustible, la recirculation des fumées.

Les meilleures techniques disponibles pour les émissions primaires des chaînes d'agglomération consistent à réduire les émissions totales d'oxydes d'azote (NO_x) par les techniques intégrées dans le procédé suivantes : recirculation des fumées d'agglomération, utilisation de brûleur à faibles émissions de NO_x pour allumage, utilisation le combustible à faible teneur en azote.

La recirculation des fumées, 'Emission Optimised Sintering' (EOS) a été employée pour la première fois en 1994 sur le site d'agglomération de Hoogovens (Pays Bas) [1.12, 1.17]. Une partie des fumées de la chaîne d'agglomération est remise en circulation dans le procédé d'agglomération. Les émissions des NO_x ont été réduites de 50% grâce à la diminution de la consommation de combustible et à la décomposition thermique d'une partie de NO_x des fumées recyclées. Divers procédés ont été mis au point : recyclage partiel des fumées de l'ensemble de la chaîne ; recyclage des fumées provenant de la partie finale de la chaîne d'agglomération, associé à un échange thermique ou utilisation des effluents gazeux du refroidisseur d'aggloméré.

1.3.2 Méthodes secondaires

Les méthodes secondaires qui sont liées la réduction chimique des NO_x présents dans les fumées, se composent de la réduction sélective catalytique (RSC), la réduction sélective non catalytique (RSNC), la ré-combustion, la ré-combustion avancée. Tandis que les méthodes primaires conduisent à 10 – 50% de réduction de NO_x , le traitement des rejets gazeux de la combustion (méthodes secondaires) conduit à une réduction plus efficace des émissions de NO_x , jusqu'à 80%. Aujourd'hui, les productions industrielles doivent faire face à des réglementations plus strictes en matière d'environnement pour ce qui concerne les émissions gazeuses. Ceci a mené à la recherche de méthodes secondaires de réduction de NO_x encore plus efficaces.

Dans les chaînes d'agglomération, les techniques en aval du procédé sont le procédé au charbon actif régénéré et la réduction sélective catalytique.

1.3.2.1 Procédé au charbon actif régénéré (RAC)

Le charbon actif est utilisé initialement pour adsorber SO_2 . Lorsque le charbon actif chargé de SO_2 est régénéré, le procédé est dénommé procédé au charbon actif régénéré (RAC). Ce procédé peut être mis en œuvre en une seule étape ou en deux étapes. Les effluents gazeux traversent un lit ou deux lits contenant du charbon actif qui adsorbe les polluants (SO_2 , HF, HCl, NO_x). En outre, de l'ammoniac (NH_3) peut être injecté en amont du lit de charbon actif pour réduire les émissions de NO_x [1.12]. L'efficacité de réduction des NO_x peut également atteindre des valeurs élevées, de l'ordre de 80 à 90%, en fonction de la température d'exploitation, de l'addition de NH_3 et de la conception. Ce procédé est opérationnel depuis 1987 à l'atelier d'agglomération numéro 3 de Nagoya Works, Nippon Steel Corporation, au Japon.

Cette technique doit prendre en compte les coûts d'investissement et d'exploitation élevés, en particulier lorsque du charbon actif de haute qualité, onéreux, est utilisé et
qu'une installation d'acide sulfurique est nécessaire. Elle constitue toutefois une solution envisageable dans les nouvelles installations qui cherchent à réduire simultanément les émissions de SO_x , de NO_x , de poussières et de PCDD/F, et lorsque les autres techniques ne permettent pas le respect des normes de qualité environnementale.

1.3.2.2 Réduction Sélective Catalytique (SCR)

Le NO_x présent dans les gaz résiduaires est réduit par voie catalytique par de l'ammoniac (NH₃) ou de l'urée pour former de l'azote N₂ et de l'eau H₂O. L'anhydride vanadique (V₂O₅) ou l'oxyde de tungstène (WO₃), liés à un support d'oxyde de titane (TiO₂), sont souvent utilisés comme catalyseurs. D'autres catalyseurs tels que l'oxyde de fer et le platine peuvent être utilisés [1.12]. Les températures d'exploitation optimales sont de l'ordre de 300 à 400°C. Il convient de prêter une attention plus particulière à la désactivation du catalyseur, à l'accumulation de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) explosif, au dégagement d'ammoniac et à la formation de SO₃ corrosif. Une efficacité de réduction des NO_x de plus de 90% peut être atteinte dans les installations d'agglomération, en fonction du type de catalyseur, de la température d'exploitation et de l'addition de NH₃. Les installations références sont l'installation d'agglomération de Kawasaki Steel Corporation, Chiba Works; de Nippon Kokan, Keihin Works au Japon et l'installation d'agglomération 3 & 4 de China Steel, à Taiwan.

Les techniques telles que la recirculation de gaz (EOS), la réduction sélective catalytique et le charbon actif régénéré ne sont pas appliquées largement en ce moment au cours du procédé d'agglomération dans le monde à cause des leur coût trop élevé et leur difficulté d'implantation. Des nouvelles méthodes sont envisagées pour la réduction de NO_x , telles que la réduction sélective non catalytique et technique « In-bed-de- NO_x » sont notamment intéressantes dans le cadre de cette étude.

1.3.3 Réduction Sélective Non Catalytique et Technique « Inbed-de-NO_x »

La réduction sélective non catalytique est une technique efficace pour la réduction des NO_x par l'injection d'un agent réducteur tel que l'ammoniac NH_3 (Thermal-DeNOx), l'urée $(NH_2)_2CO$ (NO_xOUT) ou l'acide cyanurique (HOCN)₃ (RAPRENOx). L'objectif est de générer une zone riche en radicaux NH_i^{\bullet} (NH_2^{\bullet} , NH^{\bullet} , N^{\bullet}) [1.21]. La réduction de NO est obtenue par les réactions entre NO et ces radicaux NH_i^{\bullet} qui permettent de former l'azote moléculaire et l'eau. L'efficacité de réduction de NO_x est influencée par plusieurs paramètres de fonctionnement, tels que : la température des fumées, le temps de séjour, la teneur en oxygène des fumées, la quantité d'agent réducteur injecté, les conditions de mélange, ou encore la concentration initiale en NO. Cependant, une bonne efficacité n'est obtenue que dans un intervalle étroit de température (850 et 1100°C). Plusieurs études ont montré que certains additifs peuvent élargir ou décaler l'intervalle optimal de température dans la réduction sélective non catalytique des NO_x . Les additifs utilisés peuvent être sous trois formes : gazeuse, liquide et solide. L'utilisation des additifs en phase gazeuse comme réducteurs de NO_x a débuté dans les années 1970. L'hydrogène (H_2) a été choisi comme additif de réduction de NO_x par Lyon en 1975 [1.23]. Dans les années 1980, CO et les alcanes ont été utilisés par Lodder et Leffers (1985) [1.24], ensuite par Bae, 2006 [1.25]. Certains autres additifs comme le méthanol ou l'éthanol (CH₃OH, C₂H₅OH) [1.25], le méthyle amine (CH₃NH₂), l'éthylène diamine (CH₂NH₂)₂ [1.26], les composés alcalins (Na₂CO₃, HCOONa, CH₃COONa, NaNO₃) [1.27–1.30] ont été également étudiés. L'emploi des acétates comme additifs de réduction des NO_x a débuté en 1994 (Levendis et al. [1.31]; Atal et al. [1.32]). Les additifs en phase solide sont intéressants pour la réduction de NO_x au cours du procédé d'agglomération parce que cela est plus simple à réaliser que les additifs en phase liquide et gazeux. En plus, les solides tels que les acétates et les composés organiques sont des agents réduction de NO_x plus efficaces dans la combustion du charbon.

Dans la cadre du projet européen INTERREG IVA CleanTech, dont le sujet de thèse fait une partie, la méthode d'ajout d'additifs dans le mélange de matières premières du procédé d'agglomération a été choisie afin de réduire les émissions de NO_x . Cette méthode est à l'origine une méthode de réduction sélective non catalytique. Elle est économiquement intéressante et elle ne nécessite pas de changement dans la chaîne de production. Le choix des additifs effectifs et utilisables dans les chaînes d'agglomération est une étape importante de cette étude.

Un processus de réduction de NO_x au cours de procédé d'agglomération, nommé « In-Bed-de-NOx », a été étudié par Koichi Morioka [1.33]. Ce procédé utilise l'effet d'oxydes de Fe-Ca sur la réaction d'élimination des NO_x . Trois types d'oxydes ont été étudiés : CaO · Fe₃O₄ (CM), CaO · FeO (CW), CaO · Fe₂O₃ (CH). L'oxyde CaO.FeO a été le plus efficace pour l'élimination des NO_x (figure 1.6).



Figure 1.6: Effet de l'oxyde de fer sur le ratio d'élimination des NO_x [1.33]

L'efficacité de réduction est exprimée en terme de rapport d'élimination des NO_x (E%) :

$$E(\%) = \frac{C^i - C^o}{C^i}.100$$
(1.1)

 C^{i} , C^{o} [mol/m³] – concentrations des NO_{x} d'entrée et de sortie, respectivement.

Certains tests dans une cuve-pilote et des opérations expérimentales dans l'usine de frittage ont été effectués. Les résultats des essais dans la cuve pilote sont présentés sur la figure 1.7.



Figure 1.7: Résultats des essais dans la cuve-pilote avec des oxydes Ca-Fe-O (CF) (employé à la place de $CaCO_3$) et avec les fines de calcaire (LC) [1.33]

Le calcaire ajouté habituellement dans la matière première a été remplacé par les pastilles de Ca-Fe-O (CF). De plus, les essais avec les particules de calcaire très fines (<0,25 mm) ont été effectués (LC). Selon les résultats, la poudre fine de calcaire peut former des Ca-Fe-O assez rapidement pour avoir une réduction de $\approx 30\%$ des NO_x dans le procédé d'agglomération. Ça signifie que l'efficacité de réduction des NO_x par les poudres de calcaire (LC) est égale de celle par 100% CF grâce à la formation des phases de Ca-Fe-O.

Une nouvelle méthode de réduction des NO_x utilisant la modification du coke comme combustible de frittage a été proposée [1.34–1.36]. L'oxyde de cérium, imprégnés de coke, a été proposé pour réduire des émissions de NO_x . Les résultats montrent que CeO_2 est un catalyseur actif afin de promouvoir non seulement la combustion du coke, mais aussi la réduction des NO_x (figure 1.8).

La réduction des NO_x augmente avec la quantité de CeO_2 présente. La taille des particules de CeO_2 est également un des facteurs importants dans la méthode d'imprégnation. Le maximum d'émissions de NO_x diminue avec la taille des particules de CeO_2 . Dans les essais d'agglomération , le rapport de réduction des NO_x est de 18,8% avec 2,0% en masse de CeO_2 employé comme additif (figure 1.9).



Figure 1.8: Effet de CeO_2 sur l'émission des NO_x au cours de la combustion du charbon [1.34]



Figure 1.9: Effet du charbon imprégné de CeO_2 sur la réduction des NO_x au cours du procédé d'agglomération [1.34]

Le rapport de réduction des NO_x (R) est calculé par :

$$R(\%) = \frac{\int_0^t C_t dt - \int_0^t C_t^a dt}{\int_0^t C_t dt}.100$$
(1.2)

- C_t concentration des NO_x obtenus au cours de la combustion du charbon,
- $C_t{}^a~$ concentration des NO_x obtenus au cours de la combustion du charbon en ajoutant CeO_2 comme additif,
- t temps total de combustion.

Nous avons repris le même nom « In-Bed-de-NOx » pour développer la technique d'ajout d'additifs dans le mélange de matière première du procédé d'agglomération afin de diminuer les émissions des NO_x car les réactions de réduction se produisent directement sur le lit d'agglomération. Ces additifs peuvent agir soit comme inhibiteurs de formation des NO_x soit comme réducteurs des NO_x formés. Les études plus détaillées des additifs de réductions de NO_x vont être présentés dans le prochain chapitre.

1.4 Conclusions

Les émissions de NO_x font partie des polluants toxiques émis au cours de la combustion du charbon. Ils contribuent aux certains phénomènes de pollution environnementale tels que la pollution photochimique, les pluies acides,... Les récentes directives européennes deviennent de plus en plus strictes concernant les plafonds d'émission et vise à diminuer les valeurs réglementaires. Arcelor Mittal Dunkerque s'est engagée à abaisser ces émissions afin de pouvoir respecter les réglementations futures. C'est dans l'optique de réduire encore ces émissions que le travail de thèse est mené.

Plusieurs techniques ont été prises en compte lors de la détermination des meilleures techniques disponibles pour le procédé d'agglomération. Les techniques intégrées au procédé, telles que la recirculation des fumées d'agglomération, l'utilisation de brûleur à faibles émissions de NO_x , l'utilisation de combustible à faible teneur en azote, ont été installées dans certains sites d'agglomération dans le monde. Les méthodes appliquées en fin de procédé, comme la réduction sélective catalytique ou le charbon actif régénéré, ont été également essayées. Cependant, ces techniques ne sont pas appliquées en ce moment à cause des leur coût trop élevé et leur difficulté d'implantation.

Des nouvelles méthodes sont envisagées pour la réduction des NO_x . Au cours du procédé d'agglomération, les émissions de NO_x proviennent principalement du charbon. Les NO_x « combustible » représentent environ 80% des émissions totales. Donc l'étude des mécanismes de réduction des NO_x au cours de la combustion du charbon est importante avant de l'appliquer au procédé d'agglomération. Plusieurs additifs étudiés ont présenté une très bonne efficacité sur la réduction des NO_x lors de la combustion du charbon. Nous pensons qu'ils sont applicables au cours du procédé d'agglomération. La méthode d'ajout d'additifs dans le mélange de matières premières du procédé d'agglomération nous semble notamment intéressante afin de réduire les émissions de NO_x . Cette méthode est simple, très efficace et présente un coût d'investissement relativement faible.

Références

- [1.1] http://www.citepa.org.
- [1.2] CITEPA. Rapport national d'inventaire pour la France au titre de la Convention cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques et du Protocole de Kyoto, CCNUCC. Rap. tech. édition. Mar. 2011.
- [1.3] CITEPA. Rapport national d'inventaire "Organisation et méthodes des inventaires nationaux des émissions atmosphériques en France". Rap. tech. OMINEA, 9^{ère} édition. Fév. 2012.

- [1.4] CITEPA. Rapport national d'inventaire des émissions des grandes installations de combustion en France en application de la directive européenne 2001/80/CE. Rap. tech. GIC. Fév. 2010.
- [1.5] CITEPA. Rapport national d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance et de la directive européenne relative aux plafonds d'émissions nationaux. Rap. tech. CEE-NU/ NFR& NEC, mar. 2011.
- [1.6] INERIS. Installations IPPC en France et les valeurs limites d'émissions. Rap. tech. 2004.
- [1.7] Décision n° 2012/135/UE d'exécution du 28/02/12 établissant les conclusions sur les meilleures techniques disponibles (MTD) dans la sidérurgie, au titre de la directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil relative aux émissions industrielles, JOUE n° L 70 du 8 mars 2012.
- [1.8] Steel Statistical Yearbook. Rap. tech. International Iron et Steel Institute, 1997.
- [1.9] J. ASTIER. « Agglomération des minerais de fer ». Dans : *Techniques de l'Ingénieur* TI-m7320 (2007).
- [1.10] L. PETIT NICOLAS. « L'Agglomération ». Dans : Sollac Atlantique (2004).
- [1.11] E. ARIES et al. « PCDD/F and "Dioxin-like" PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK ». Dans : *Chemosphere* 65 (2006), 1470–1480.
- [1.12] Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Production sidérurgique. Commission européenne. 2001.
- [1.13] R. VAN DER LANS, P. GLARBORG et K. DAM-JOHANSEN. « Influence of process parameters on nitrogen oxide formation in pulverized coal burners ». Dans : *Prog. Energy Combust.Sci.* 23 (1997), p. 349–377.
- [1.14] A. MOLINA et al. « Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers ». Dans : Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000), p. 507–531.
- [1.15] P. GLARBORG, A. JENSEN et J. JOHNSSON. « Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired system ». Dans : Progress in Energy and Combustion Science 29 (2003), p. 89–113.
- Steel industry and the environment technical and management issues. Rap. tech.
 N° 38, IISI UNEP, p 14.
- [1.17] N. MENAD et al. « Minimization methods for emissions generated from sinter strands : a review ». Dans : Journal of Cleaner Production 14 (2006), 740 747.
- [1.18] S. AZUHATA et al. Low NO_x burner. United States Patent.

- [1.19] E. C. ZABETTA, M. HUPA et K. SAVIHARJU. « Reducing NO_x emissions using fuel staging, air staging, and selective noncatalytic reduction in synergy ». Dans : *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), 4552 – 4561.
- [1.20] L. J. MUZIO et G. C. QUARTUCY. « Implementing NOx control: research to application ». Dans : *Prog. Energy Combust. Sci.* 23 (1997), p. 233–266.
- [1.21] M. T. JAVED, N. IRFAN et B. GIBBS. « Review Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction ». Dans : Journal of Environmental Management 83 (2007), 251–289.
- [1.22] S. ROY, M. HEGDE et G. MADRAS. « Catalysis for NOx abatement ». Dans : Applied Energy 86 (2009), 2283–2297.
- [1.23] R. LYON. Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using NH₃. US. Patent 3900554, assigned to Exxon Research and Engineering Company, Linden, NJ. 1975.
- [1.24] P. LODDER et J. LEFERS. « Effect of natural gas, C₂H₆ and CO on the homogenous gas phase reduction of NO_x by NH₃ ». Dans : *The chemical Engineering Journal* (1985), 161–167.
- [1.25] S. W. BAE, S. A. ROK et S. D. KIM. « NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process ». Dans : *Chemosphere* 65 (2006), p. 170–175.
- [1.26] D. WENLI, K. DAM-JOHANSEN et K. OSTERGAARD. « Widening the temperature range of the thermal DeNOx process. An experimental investigation ». Dans : 23th symposium International on Combustion, The Combustion Institute (1990), 297 – 303.
- S. LEE et al. « Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives ».
 Dans : Combustion and Flame 141 (2005), 200–203.
- [1.28] V. M. ZAMANSKY et al. « Reactions of Sodium Species in the Promoted SNCR Process ». Dans : Combustion and Flame 117 (1999), p. 821–831.
- [1.29] V. M. ZAMANSKY et al. Promotion of selective non-catalytique reduction of NO by Sodium carnonate. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute. 1998.
- [1.30] V. V. LISSIANSKI, V. M. ZAMANSKY et P. M. MALY. « Effect of Metal-Containing Additives on NO_x Reduction in Combustion and Reburning ». Dans : *Combustion* and Flame 125 (2001), 1118–1127.
- [1.31] Y. A. LEVENDIS et D. L. WISE. Method for simultaneously removing SO_2 and NO_x pollutants from exhaust of a combustion system. US. Patent 5312605. Mai 1994.
- [1.32] A. ATAL, J. STECIAK et Y. A. LEVENDIS. « Combustion and SO₂-NO_x emissions of bituminous coal particles treated with calcium magnesium acetate ». Dans : *Fuel* 74.4 (1995), p. 495–506.

- [1.33] K. MORIOKA et al. « Primary application of the "In-Bed-deNO_x" process using Ca–Fe oxides in iron ore sintering machines ». Dans : *ISIJ International* 40.3 (2000), 280–285.
- [1.34] Y. CHEN, Z. GUO et Z. WANG. « Influence of CeO₂ on NO_x emission during iron ore sintering ». Dans : Fuel Processing Technology 90 (2009), 933–938.
- [1.35] Y. CHEN, Z. GUO et Z. WANG. « Application of modied coke to NO_x reduction with recycling flue gas during iron ore sintering process ». Dans : *ISIJ International* 48.11 (2008), 1517–1523.
- [1.36] Y. CHEN et al. « NO_x reduction in the sintering process ». Dans : International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 16.2 (2009), p. 143.

Décomposition thermique des additifs

2.1 Additifs réducteurs de NO_x et leurs mécanismes d'actions (Bibliographie)

2.1.1 Additifs à base d'acétates et d'autres composés

Les études sur les additifs-réducteurs de NO_x ont été commencées il y a 40 ans. Ces études ont été focalisées sur la combustion du charbon, pétrole ou gaz naturel. En 1994, Levendis [2.1] développe la méthode de réduction simultanée de SO_2 et de NO_x par injection de l'acétate de calcium/magnésium sous deux formes : fine poudre et solution. Il montre que l'injection de cet acétate peut être utilisée dans le processus de combustion du charbon, mais aussi dans le processus d'incinération et dans le processus avec des dérivés du pétrole comme combustible.

L'analyse de ces travaux montre les paramètres qui influencent l'efficacité de réduction des $\mathrm{NO}_{\mathbf{x}}$:

- le type d'additifs;
- la quantité des additifs ajoutés;
- la stœchiométrie de la zone de combustion;
- l'atmosphère de la réaction ;
- la température de la réaction;
- le temps de passage des additifs dans la zone de combustion.

<u>Le type d'additifs.</u> Patsias [2.2] compare l'efficacité de réduction des NO_x de différents sels carboxyliques au cours de la combustion du propane avec 3% (vol) d'additifs par rapport au volume de combustible. Les efficacités de réduction des NO_x obtenues sont pour :

- le propionate de calcium 30%;
- l'acétate de calcium/magnésium 29%;

- le benzoate de calcium 29%;
- l'acétate de magnésium 24%;
- l'acétate de calcium 12%;
- le formiate de calcium 0,8%.

Les résultats montrent que l'efficacité dépend fortement de type de composé.

Yang [2.3] prouve aussi l'efficacité de réduction des NO_x en fonction du type d'additifs au cours de la combustion du charbon. Il trouve que l'acétate de sodium donne une réduction de 76% par rapport au carbonate de sodium (60%) et à l'hydroxyde de sodium (45%).

L'influence de <u>la quantité des additifs ajoutés</u> est souvent présentée comme le ratio molaire de calcium par rapport au soufre -**Ca/S**- et de sodium par rapport à l'azote -**Na/N**- [2.3, 2.4] où :

- Ca est le nombre de moles de calcium dans les additifs;
- Na est le nombre de moles de sodium dans les additifs;
- S est les nombres de moles de soufre dans les combustibles;
- N est les nombres de moles d'azote dans les combustibles.

Yang [2.3] montre que l'efficacité de réduction des NO_x par le carbonate de sodium augmente de 12% à 29% avec l'augmentation du ratio molaire Na/N de 0,1 à 0,55 à 1000°C. Nimmo [2.4] a obtenu les résultats similaires à ceux de Yang [2.3]. Il trouve que la réduction des NO_x par l'acétate de calcium/magnésium change de 30 à 75% avec l'augmentation du ratio molaire Ca/N de 1 à 3.

<u>La stœchiométrie de la zone de combustion</u> (λ_1) [ou de la zone de re-combustion (λ_2)] est définie par Nimmo [2.4, 2.5] :

$$\lambda_{1(2)} = \frac{V_{air}/V_c}{(V_{air}/V_c)_{St}}$$
(2.1)

V_{air} les volumes d'air dans la zone de combustion ou de re-combustion;

V_c les volumes de combustible dans la zone de combustion ou de re-combustion ;

St le coefficient correspondant aux conditions stœchiométriques.

Les conditions stœchiométriques peuvent être expliquées par la réaction de combustion d'un combustible de formule C_xH_y :

$$C_{x}H_{y} + (x + y/4)O_{2} \longrightarrow xCO_{2} + y/2H_{2}O$$
 (2.2)

Pour consommer V_c litres de combustible dans les conditions stœchiométriques, il faut fournir $(x+y/4)V_c$ litres d'oxygène ou 4,76. $(x+y/4)V_c$ litres d'air (l'air contient 21% vol en O_2). Donc, $V_{air} = 4,76.(x+y/4)V_c \rightarrow (V_{air}/V_c)st = 4,76.(x+y/4)$. Les conditions

stœchiométriques sont celles dans lesquelles la quantité d'oxygène n'est ni en excès ni en défaut pour obtenir une combustion complète.

Le paramètre λ permet de caractériser la saturation en air dans la zone de combustion. Les études [2.2, 2.4–2.6] montrent l'influence de ce paramètre sur l'efficacité de réduction des NO_x. Nimmo [2.4] a trouvé que l'efficacité de réduction des NO_x par l'acétate de calcium/magnésium pendant la combustion du charbon est de :

- 80% ($\lambda_1 = 1,05$);
- 50% ($\lambda_1 = 1,15$)
- 30% ($\lambda_1 = 1,4$).

Les auteurs [2.2, 2.4–2.6] utilisent également un autre paramètre - la fraction de combustible de re-combustion (Rff– reburning fuel fraction)- pour exprimer la relation entre la stœchiométrie de la zone de combustion (λ_1) et la zone de re-combustion (λ_2) :

$$\lambda_2 = \lambda_1 (1 - Rff/100) \tag{2.3}$$

$$Rff = \left[1 - \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)\right].100\tag{2.4}$$

Nimmo [2.5] a montré qu'avec l'additif d'acétate de calcium/magnésium, l'efficacité de réduction de NO_x est de :

- 53% avec $\longrightarrow Rff = 10\%$
- 70% avec \longrightarrow Rff = 15%.

<u>L'atmosphère de la réaction</u> est également un paramètre important qui influence l'efficacité de réduction des NO_x . Les auteurs [2.7, 2.8] trouvent que les acétates sont plus efficaces sous atmosphère réductrice. Yang [2.7] découvre que l'efficacité de réduction des NO_x par l'acétate de sodium sous atmosphère réductrice est de 32%. Par contre, en atmosphère oxydante forte, l'efficacité de réduction des NO_x n'est pas influencée par la présence de l'acétate de sodium. Hall [2.8] annonce une efficacité de réduction des NO_x de 94%. Ses études étaient réalisées avec l'acétate de calcium/magnésium sous atmosphère contenant seulement 0,8% d'oxygène. Il a prouvé que l'efficacité diminue à 11% quand la concentration en oxygène augmente jusqu'à 4%.

L'influence de <u>la température de réaction</u> a été prouvée par Yang [2.7], Niu [2.6] et Steciak [2.9]. Yang [2.7] montre que l'efficacité diminue d'une manière irrégulière avec l'augmentation de la température. Le charbon utilisé comme combustible dans la combustion a été prétraité en ajoutant 4% en masse d'acétate de sodium avant ajout dans le réacteur. Les efficacités de réduction suivantes ont été obtenues en atmosphère réductrice :

- $\bullet\,32\%$ à 900°C
- 22% à 1000°C
- $\bullet\,24\%$ à 1100°C

Niu [2.6] et Steciak [2.9] montrent que l'efficacité de réduction des NO_x augmente en fonction de la température. Niu [2.6] réalise les expériences avec le gaz de pétrole liquéfié (combustible) et la réduction des NO_x était faite par le propionate de calcium. La concentration d' O_2 dans le réacteur était de 4%. Les résultats sont présentés sur la figure 2.1.



Figure 2.1: L'efficacité de réduction des NO_x par le propionate de calcium en fonction de la température [2.6]

Avec Rff = 25,99%, on obtient :

- l'efficacité maximale de 80% à 1150°C;
- l'efficacité minimale de 18,31% à 700°C.

Steciak [2.9] prouve une efficacité de réduction des NO_x par l'acétate de calcium/magnésium sous atmosphère de 3% d'oxygène. Le mélange de gaz contient 12% CO_2 , 3% O_2 , 2000 ppm SO_2 , 1000 ppm NO_x . L'acétate de calcium/magnésium a été injecté sous forme de solution dans la zone de réaction d'un four à flux laminaire. Les résultats montrent l'efficacité suivante :

- l'efficacité maximale de 70% à 1000°C;
- l'efficacité minimale de 40% à 700°C.

<u>Le temps de passage des additifs dans la zone de combustion</u> joue un rôle important sur l'efficacité de réduction des NO_x . Niu [2.6] trouve que l'efficacité de réduction des NO_x par le propionate de calcium augmente en fonction du temps de passage du mélange dans la zone de combustion :

- pour un temps de passage $t=0.54 \text{ s} \rightarrow \text{efficacité} \text{ de } 78\%$,
- pour un temps de passage t= $0.65 \text{ s} \rightarrow \text{efficacité} \text{ de } 84.8\%$,
- pour un temps de passage t=0,81 s \rightarrow efficacité de 85,5%.

Il explique cette augmentation d'efficacité avec le temps de passage du mélange par la réalisation plus complète de la réaction de réduction des NO_x . Cependant, il a également remarqué qu'entre 0,65 s et 0,81 s, l'efficacité de réduction de NO_x augmente lentement.

Les additifs-réducteurs. Les additifs-réducteurs sont les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux avec des acides carboxyliques, les carbonates et les hydroxydes :

- les formiates : HCOONa; $(HCOO)_2Ca$
- les acétates : CH_3COONa ; $Mg(CH_3COO)_2$; $Ca(CH_3COO)_2$; $CaMg_2(CH_3COO)_6$
- le propionate de calcium
- 🛑 le benzoate de calcium
- 🛑 le carbonate de sodium
- l'hydroxyde de sodium

Les formiates

Patsias [2.2] fait les recherches sur le formiate de calcium $Ca(HCOO)_2$ comme additifs de réduction de NO_x au cours de la combustion de propane. Il montre que le formiate de calcium possède une efficacité très faible de réduction (0,8%).

Zamansky [2.10] a étudié le formiate de sodium comme additif de réduction de NO_x mais au cours de la réduction sélective non catalytique. Le mélange de gaz d'entrée contient 500ppm NO et 3,9% O_2 . Il montre qu'un ajout de petite quantité de formiate de sodium (5ppm) avec l'urée, élargit l'intervalle de température optimale de réduction.

Lee [2.11] trouve une efficacité maximale de 70% à 950°C avec le formiate de sodium utilisé comme deuxième additif au cours de la réduction des NO_x avec l'urée. L'efficacité de réduction avec l'urée sans formiate de sodium est de 44%.

Les acétates

Yang et al. [2.7] utilisent l'acétate de sodium comme additif de réduction de NO_x au cours de la combustion du charbon bitumineux. La réaction est réalisée dans un réacteur à l'échelle du laboratoire, avec une quantité d'acétate de sodium de 4% en masse. La meilleure efficacité avec l'acétate de sodium obtenue est de 32% à 900°C dans l'atmosphère réductrice partielle.

Zamansky [2.10] utilise l'acétate de sodium comme deuxième additif dans la méthode de réduction sélective catalytique avec l'urée. Il trouve à la température de 950°C une efficacité maximale de 70%.

Steciak et Levendis [2.9] étudient l'efficacité de réduction des NO_x par l'acétate de calcium/magnésium dans une atmosphère composée de : 12% CO_2 , 3% O_2 , 2000ppm SO_2 , 1000ppm NO_x . Ils trouvent une efficacité maximale à 90% à une température comprise entre 950°C et 1250°C et avec un temps de séjour de 1 s. Cette efficacité est inférieure à 50% à une température inférieure à 800°C.

Atal et Levendis [2.12] utilisent l'acétate de calcium/magnésium (CMA) comme un agent réducteur de SO_2 et de NO_x dans le prétraitement du charbon. La solution de 20% en masse de CMA a été imprégnée dans le charbon. Les résultats montrent que le prétraitement du charbon avec la CMA n'influence pas l'émission de NO_x .

Hall [2.8] étudie l'acétate de calcium/magnésium comme additif pour la réduction des émissions de SO_2 , HCl et NO_x dans un incinérateur de déchets. Les expériences ont été réalisées à 850°C. Une efficacité de réduction de 94% des émissions de NO_x est obtenue en présence de 0,8% d'oxygène.

Nimmo et al [2.4, 2.5] utilisent l'acétate de calcium/magnésium comme additif de réduction de NO_x et SO_2 dans la combustion du charbon. Les réactions ont été réalisées dans une chambre de combustion pilote de 80 kW. Le combustible principal était le charbon. L'additif a été injecté sous forme de solution à une température comprise entre 1100 et 1200°C. L'efficacité de réduction des NO_x maximale obtenue était de 80%.

Le propionate de calcium

Patsias [2.2] prouve que l'efficacité de réduction des NO_x par le propionate de calcium est plus importante par rapport aux autres sels de calcium (formiate, acétate et benzoate). Une efficacité de 60% de diminution des NO_x a été obtenue dans le processus de combustion du propane avec Rff = 8%.

Niu [2.6] a obtenu une efficacité de réduction de 80% des NO_x avec le propionate de calcium au cours de la combustion du gaz de pétrole liquéfié (GPL – contenant essentiellement du propane et du butane). Les conditions de réaction sont suivantes : Rff entre 20 et 25%, temps de séjour de 0,7 s et concentration en oxygène inférieure à 4%. Il a aussi trouvé que l'efficacité de réduction est de 93,37% à 964°C. Dans ce cas, le propionate de calcium est utilisé comme deuxième additif dans la méthode de réduction sélective non catalytique avec l'ammoniac (Rff = 19,83% et NH₃/NO = 0,8).

Le benzoate de calcium

Patsias [2.2] trouve que le benzoate de calcium donne une efficacité maximale de 35% au cours de la combustion du propane. Cette efficacité de réduction des NO_x est obtenue avec 3% volumique d'additif et Rff=4%.

Le carbonate de sodium

Yang [2.3] a étudié le carbonate de sodium comme additif de réduction des NO_x au cours de la combustion du charbon. Il a trouvé que l'efficacité du carbonate de sodium varie entre 3,2% et 34,8% en fonction des conditions. Une efficacité maximale de 34,8% est obtenue à 1200°C.

Zamansky [2.10, 2.13] montre qu'on peut augmenter l'efficacité de réduction de NO_x par une petite quantité de carbonate de sodium (5 ppm), dans le processus de la réduction sélective non catalytique avec l'urée. La réduction sélective non catalytique avec l'urée est efficace dans une zone de température comprise entre 950°C et 1000°C. L'ajout du

carbonate de sodium peut élargir l'intervalle de température optimale de réduction entre 850°C et 1100°C.

Lee [2.11] utilise le carbonate de sodium comme additif de réduction des NO_x au cours de la réduction sélective non catalytique avec l'urée. Le mélange de gaz d'entrée de réacteur contient 500 ppm NO avec un débit d'air de 3 à 5 L/min. Il a prouvé une efficacité maximale de 50% à 950°C. Cette efficacité avec simplement l'utilisation d'urée (sans ajout du carbonate de sodium) est de 45%.

Le hydroxyde de sodium NaOH

Yang [2.3] étudie la re-combustion du charbon par la méthode de réduction non catalytique avec l'urée. Il trouve que l'ajout d'hydroxyde de sodium au cours du processus peut augmenter l'efficacité de réduction des NO_x . Une efficacité maximale de 82,79% est obtenue dans le processus de re-combustion du charbon à 1200°C. Le même processus de réduction sélective non catalytique avec l'urée, sans ajout d'hydroxyde de sodium, donne une efficacité de 45,8% à 1050°C. Cette efficacité augmente à 55% en ajoutant l'hydroxyde de sodium.

Lee [2.11] montre également que l'efficacité de réduction des NO_x est de 75% à 950°C avec l'additif NaOH dans le processus de la réduction sélective non catalytique avec l'urée. La diminution de NO_x est seulement de 45% avec l'urée sans additifs.

Conclusions de cette partie bibliographique sur l'emploi d'additifs :

• Les articles analysés concernent la combustion des différents types de charbon ou des mélanges des gaz;

• Les processus industriels de type agglomération ne sont jamais évoqués mais ils représentent une grande différence par rapport à la combustion 'simple' en raison de (i) une présence majoritaire de minerais de fer dans le mélange, (ii) une interface et interphase complexe contenant des métaux de transition (fer, métaux 3d et 4d en faible quantité), des composés alcalino-terreux, du charbon, etc., (iii) la nécessité de contrôler la qualité du produit final, dont la structure et les propriétés;

• L'efficacité de réduction des NO_x dépend de type des additifs, des combustibles et des conditions de la réaction.

Les études de mécanisme de réductions de NO_x par les additifs sont importantes afin d'optimiser le processus. Dans la partie suivante on va se concentrer sur l'analyse des mécanismes d'action des additifs-réducteurs de NO_x proposés.

2.1.2 Mécanismes de réduction des NO_x par additifs

Avant de commencer cette analyse, il faut souligner que tous les mécanismes proposés dans la littérature sont les mécanismes théoriques sans vérification expérimentale.

On peut les diviser en deux classes :

- 1. mécanisme d'action par les radicaux organiques,
- 2. mécanisme d'action par les radicaux minéraux.

Le premier <u>mécanisme d'action par les radicaux organiques</u> est proposé par différents auteurs (Steciak 1995 [2.9]; Shuckerow 1996 [2.14]; Patsias et Nimmo 2005 [2.2, 2.4]; Yang 2007 [2.7]).

Steciak [2.9] a étudié la décomposition thermique des acétates suivants :

- Acétate de magnésium $Mg(CH_3COO)_2$;
- Acétate de calcium $Ca(CH_3COO)_2$;
- Acétate de magnésium/calcium CaMg₂(CH₃COO)₆.

Il a utilisé la méthode thermogravimétrique sous air ambiant. La vitesse de chauffage était 20° C/min et la température maximale de 800°C. Steciak [2.9] trouve que la perte en masse au cours de la décomposition correspond à la formation d'acétone. Il présume qu'à la température plus élevée (1000°C), l'acétone se décompose en radicaux d'hydrocarbures, qui jouent le rôle des réducteurs des NO_x.

Shuckerow [2.14] montre que l'acétate de calcium/magnésium se décompose en acétone et en carbonate de calcium et carbonate de magnésium.

$$\operatorname{CaMg}_2(\operatorname{CH}_3\operatorname{COO})_6 \longrightarrow \operatorname{CaCO}_3 + 2\operatorname{MgCO}_3 + 3\operatorname{CH}_3\operatorname{COCH}_3$$
 (2.5)

A haute température l'acétone se transforme en propa-1,2-diène. Donc l'acétone et le propa-1,2-diène jouent le rôle des agents réducteurs des NO_x [2.14]. Les réactions chimiques probables sont :

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow H_2C = C = CH_2 + H_2O$$
(2.6)

$$8 \operatorname{NO} + \operatorname{CH}_3 \operatorname{COCH}_3 \longrightarrow 4 \operatorname{N}_2 + 3 \operatorname{CO}_2 + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

$$(2.7)$$

$$8 \operatorname{NO} + \operatorname{H}_2 \operatorname{C} = \operatorname{C} = \operatorname{CH}_2 \longrightarrow 4 \operatorname{N}_2 + 3 \operatorname{CO}_2 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

$$(2.8)$$

Nimmo et Patsias [2.4] réalisent la combustion du charbon en ajoutant de l'acétate de calcium/magnésium comme additif dans différentes atmosphères. Ils obtiennent une efficacité de réduction des NO_x de 80% en atmosphère pauvre en oxygène (λ_1 =1,05), par rapport à 30% en atmosphère riche en O₂ (λ_1 =1,4). Ils suggèrent que les radicaux CH_i° formés au cours de la pyrolyse d'acétate de calcium/magnésium sont des réducteurs plus efficaces sous atmosphère pauvre en oxygène.

La même hypothèse est également proposée par Yang [2.7]. Les expériences ont été réalisées sur la combustion du charbon dans un réacteur à flux de gaz ayant une composition variant de celle d'une atmosphère partiellement réductrice (20% vol en O_2) à celle d'une atmosphère fortement oxydante (80% vol en O_2). Yang trouve que l'émission des NO_x dépend fortement de l'atmosphère de la combustion et de la température. La figure 2.2

présente la concentration de N₂O dans l'atmosphère fortement oxydante avec ou sans CH_3COONa , aux différentes températures. La figure 2.3 présente la concentration de N₂O dans l'atmosphère partiellement réductrice avec ou sans CH_3COONa , aux différentes températures.



Figure 2.2: Concentration de N_2O en atmosphère fortement oxydante avec ou sans CH_3COONa aux différentes températures [2.7]



Figure 2.3: Concentration de N_2O en atmosphère partiallement réductrice avec ou sans CH_3COONa aux différentes températures [2.7]

Yang [2.7] suggère donc que les radicaux CH_i° formés au cours de la pyrolyse de l'acétate de sodium ne jouent un rôle de réducteurs des NO_x que dans le cas de l'atmosphère pauvre en oxygène.

La figure 2.4 montre les hypothèses proposées par Yang [2.7].

Le radical CH_i° réagit avec les NO_x pour former HCN. Ensuite, HCN réduit les NO_x pour former N_2 ou NO, selon la composition chimique de l'atmosphère de la réaction. Sous atmosphère réductrice, la concentration de l'oxygène est faible, la réaction conduit vers formation de N_2 . L'acétate présente donc une bonne efficacité de réduction de NO_x sous atmosphère réductrice. Yang [2.7] trouve aussi que l'acétate de sodium accélère le processus de combustion du charbon.



Figure 2.4: Mécanisme de réduction des NO_x par CH_3COONa au cours du processus de combustion du charbon proposé par Yang [2.7]

Patsias [2.2] a étudié la décomposition thermique par analyse thermogravimétrique des sels suivants :

- Formiate de calcium $Ca(HCOO)_2$;
- Acétate de magnium $Mg(CH_3COO)_2$;
- Acétate de calcium $Ca(CH_3COO)_2$;
- Acétate de calcium/magnésium CaMg₂(CH₃COO)₆;
- Propionate de calcium $Ca(C_2H_5COO)_2$;
- Benzoate de calcium $Ca(C_7H_5O_2)_2$.

Les expériences sont réalisées sous atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 25°C/min jusqu'à 950°C. Ensuite, il ajoute l'air à 960°C et laisse réagir pendant 30 minutes pour effectuer la réaction de combustion. Les étapes de décomposition thermique des sels utilisés sont données sur la figure 2.5.



Figure 2.5: Les étapes de décomposition thermique des sels d'acide carboxylique [2.2]

Patsias [2.2] suppose que les radicaux CH_i° formés aux cours de la pyrolyse jouent un rôle de réducteurs des NO_x . Cependant, les produits de pyrolyse ne sont pas identifiés donc c'est une hypothèse sans confirmation expérimentale.

Patsias [2.2] a également utilisé ce mécanisme de réduction de NO_x par radicaux CH_i° afin d'expliquer les efficacités différentes des sels carboxyliques. Il suppose que les efficacités de réduction des NO_x sont liées au potentiel de formation des radicaux CH_i° . Patsias [2.2] présume aussi que la capacité de production des CH_i° dépend de la masse et de la structure moléculaire des additifs. La masse moléculaire des sels de calcium employés est présentée dans le tableau 2.1 et la structure de ces composés est donnée sur la figure 2.6.

Composés	Formule chimique	Masse molaire (g)
Acétate de calcium/magnésium	$Ca(CH_{3}COO)_{2} \cdot Mg(CH_{3}COO)_{2}$	$318,\!47$
Benzoate de calcium	$Ca(C_6H_5COO)_2$	282,22
Acétate de magnésium	$Mg(CH_3COO)_2$	$142,\!39$
Propionate de calcium	$Ca(C_2H_5COO)_2$	186,22
Acétate de calcium	$Ca(CH_3COO)_2$	$158,\!17$
Formiate de calcium	$Ca(HCOO)_2$	130,1

 Tableau 2.1: Masse moléculaire des composés de calcium [2.2]



Figure 2.6: Structure des composés de calcium et de magnésium [2.2]

Patsias [2.2] remarque que le formiate de calcium possède une masse moléculaire plus faible et une chaîne courte, donc le potentiel de formation de CH_i° et l'efficacité de réduction de NO_x sont limités. Par contre, l'acétate de calcium, l'acétate de magnésium et le propionate de calcium qui possèdent une chaîne d'hydrocarbure plus longue, sont les additifs-prometteurs pour la réduction des NO_x .

Dans le cas du benzoate de calcium, la situation est plus complexe. Le noyau aromatique joue un rôle complexe dans la réaction de formation des CH_i° . Il semblerait que les radicaux alkyles donnent plus facilement des radicaux-réducteurs que les radicaux à caractère aromatique. Ces hypothèses de mécanisme de réduction des NO_x sont cohérentes avec les efficacités obtenues avec ces additifs. Par exemple, le propionate de calcium donne une efficacité de 30% par rapport à 0,8% avec le formiate de calcium dans les mêmes conditions expérimentales.

Zamansky [2.10] propose le deuxième mécanisme d'action par les radicaux minéraux. Il faut noter que le mécanisme d'action par les radicaux minéraux ne concerne que le processus de réduction de NO_x sélectif non-catalytique (SNCR) à la température d'environ 1000°C. Ce processus est basé sur l'injection de l'agent azoté (NH $_3$ et urée) dans les produits de combustion qui contiennent NO. La limitation significative de SNCR est liée au fait que le domaine de températures dans lequel l'agent azoté peut être efficace est très étroit. Un petit changement de température peut diminuer drastiquement la réduction des NO_x. A hautes températures (> 1000°C), l'agent azoté s'oxyde jusqu'à NO et diminue son efficacité. A basses températures, ni urée, ni NH_3 ne réagissent avec les NO_x . Le travail de Zamansky [2.10] montre qu'une petite quantité d'additif comme les sels de sodium peut élargir le domaine de températures et augmenter la performance du processus de SNCR. Il utilise différents composés du sodium (HCOONa, CH₃COONa, NaNO₃, Na₂CO₃). La spectrométrie de masse était utilisée pour déterminer les produits de pyrolyse de Na₂CO₃. Le flux de gaz avait la composition suivante : NO, NH₃, CO₂, H₂O et O_2 . La concentration d'oxygène au cours des expériences était toujours de 3,9%. Les résultats expérimentaux montrent que les petites quantités (au niveau de ppm) des sels de sodium (HCOONa, CH_3COONa , $NaNO_3$, Na_2CO_3) employés améliorent la performance de NH_3 et de l'urée dans le processus de SNCR. Dans le cadre du même travail [2.10], Zamansky et ses collaborateurs font une modélisation cinétique en supposant que les observations expérimentales peuvent être expliquées par les réactions homogènes en chaine où les sels de sodium se convertissent en NaOH. Ce dernier produit des radicaux OH° qui améliorent la performance de NH₃ dans le mécanisme de SNCR. L'hydroxyde de sodium participe aux réactions en chaîne suivantes :

$$NaOH \longrightarrow NaO_2 \longrightarrow Na \longrightarrow NaO \longrightarrow NaOH$$
 (2.9)

$$H_2O + HO_2 \longrightarrow 3 OH^o$$
 (2.10)

Les radicaux OH° peuvent promouvoir la réduction de NO_x par formation de radicaux NH_2° . La formation des radicaux NH_2° est donnée par la réaction :

$$NH_3 + OH^o \longrightarrow NH_2^o + H_2O$$
 (2.11)

Il faut souligner encore une fois que le mécanisme d'action des radicaux minéraux ne concerne que le processus de réduction des NO_x sélectif non-catalytique (SNCR) à la température d'environ 1000°C.

2.2 Méthode pyrolyse : un moyen de connaissance du mécanisme de réduction des NO_x (Bibliographie)

Les études de pyrolyse des additifs sont nécessaires pour faire la lumière sur le mécanisme de diminution des NO_x au cours du processus d'agglomération.

La synthèse des cétones à partir des acides carboxyliques est un processus fiable et facile pour tous les produits de ce groupe. Yakerson et collaborateurs ont montré dans une série d'articles [2.15–2.19] que le mécanisme de la cétonisation des sels alcalins et alcalino-terreux des acides carboxyliques est défini comme un mécanisme de décomposition thermique. Nefedov et ses collègues [2.20] ont prouvé à partir de données isotopiques et cinétiques que cette hypothèse est complètement valable.

On va utiliser la même approche pour élucider le mécanisme de diminution des NO_x dans le processus d'agglomération. Evidement le processus d'agglomération inclut aussi la décomposition thermique des additifs puisque la température monte de l'ambiante à 1400°C.

La décomposition thermique des sels des acides carboxyliques peut être représentée par les équations suivantes [2.21]:



Les analyses thermodynamiques de décomposition thermique des acétates des métaux alcalins et alcalino-terreux ne confirment pas le schéma 1 à l'exception des acétates de l'argent Ag et du cuivre Cu. La combinaison des donnés thermodynamiques et cinétiques montre sans équivoque que la décomposition thermique se produit avec formation du carbonate métallique et de l'acétone (schéma 2). Il faut aussi noter que la décomposition de CH_3COOAg et $(CH_3COO)_2Cu$ de point de vue thermodynamique est possible avec formation de cétène, oxyde métallique et CO_2 . Seulement la réaction ne s'effectue pas parce que s'accomplit la réaction de réduction du cation du sel métallique d'après la réaction :

$$2 \operatorname{Cu}(\operatorname{CH}_3 \operatorname{COO})_2 = 3 \operatorname{CH}_3 \operatorname{COOH} + 2 \operatorname{Cu} + \operatorname{CO}_2 + \operatorname{C}$$
(2.12)

Yakerson et Rubinshtein [2.22] ont pronostiqué l'existence de deux types de décomposition pour des acétates de Li, Na et Ba :

- décomposition cétonique
- décomposition méthanique

Les deux types de décomposition sont déterminés en utilisant la caractérisation des produits dégagés. La cinétique et le mécanisme de cétonisation ont été étudiés. La décomposition méthanique donne des phases intermédiaires. Il était suggéré également que décomposition méthanique de l'acétate de sodium se réalise avec participation d'eau :

$$\begin{array}{c} 0 \\ H \\ CH_{3} + C - 0 - Na \\ H \\ H \\ + 0 - H \end{array} \longrightarrow CH_{4} + NaHCO_{3} \\ H \\ 2 NaHCO_{3} \longrightarrow Na_{2}CO_{3} + H_{2}O + CO_{2} \end{array}$$
(Schéma 3)

On distingue deux stades : 1)un stade lente et 2)un stade rapide.

Yakerson [2.22] utilise D_2O (l'eau lourde) pour confirmer la participation d'eau dans la formation de méthane au cours de la pyrolyse d'acétate de sodium. L'acétate de sodium tri-hydraté était déshydraté en utilisant 7 conditions expérimentales différentes dans un domaine de températures entre 160 et 210°C. Puis il était réhydraté pendant 5 – 6 heures avec D_2O , puis décomposé. Les produits gazeux de la pyrolyse sont analysés par spectroscopie de masse. Les résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

- La composition des produis gazeux ne dépend pas des conditions de séchage
- Le rapport CH_4/CO_2 est presque de 2
- Pour la réalisation du schéma 3, la quantité de l'eau doit être inférieure à 2,5%.

Deux mécanismes, radicalaire et moléculaire, ont été proposés [2.22].

1. <u>Mécanisme radicalaire</u> Les résultats suivants sont en faveur de ce mécanisme :

• L'apparition du méthane deutéré parmi les produits de la décomposition. Cet apparition peut être présentée par l'équation $CH_3^* + D_2O = CH_3D + OD^*$ avec l'apparition initiale d'un radical méthyl.

• L'énergie d'activation de la réaction radicalaire est composé par :

Énergie de rupture $E_{C-C/2} = 62/2 = 31 \text{ kcal/mol}$

Énergie d'activation pour $\mathbf{CH}_{3}^{*} + \mathbf{D_2O} \ / \ \mathbf{E}_{1act} = 24 \ \text{kcal/mol donce}$

Énergie d'activation totale $E_{2Tact} = 55 \text{ kcal/mol}$

L'énergie d'activation totale mesurée expérimentalement est égale à 61 kcal/mol.

2. <u>Mécanisme moléculaire</u> Les observations suivantes sont en faveur de ce mécanisme :

 \bullet L'absence d'éthane parmi les produits de décomposition qui est un composé de recombinaison des radicaux CH_3^*

• La réaction de décomposition méthanique est caractérisée par une énergie d'activation en accord avec la règle de Hirschfelder pour les réactions moléculaires

• Dans la sel fondu (CH₃COONa), l'acétate est dissociée. Le degré de dissociation est une fonction de la polarité de la liaison Me-O qui augmente dans l'ordre : Li, Na, K, Rb. La plus grande polarité de liaison signifie la plus grande constante de dissociation. Les très grandes constantes de dissociation ne sont pas compatibles avec le mécanisme radicalaire mais sont raisonnables pour le mécanisme moléculaire.

Les produits obtenus après pyrolyse de $CH_3COONa + D_2O$ sont présentés dans le tableau 2.2.

T°C	Composition de gaz (%)			
	Méthane $(62, 4\%)$	CO_2	Éthane	Butane *
$475^{\circ} - 490^{\circ}$	CH_4 ; $\mathrm{CH}_3\mathrm{D}$; $\mathrm{CH}_2\mathrm{D}_2$	-	_	$C_4H_{10}; C_4H_9D; C_4H_8D_2$
	45,5; $15,15$; $1,75$	$35,\!95$	0,95	1,30
*Les analyses par spectroscopie de masse montrent que la quantité de propane était négligeable				

Tableau 2.2: Les produits après pyrolyse de $CH_3COONa + D_2O$ [2.22]

Ces résultats ont été interprétés en supposant que $\approx 24\%$ des gaz sont formés par mécanisme radicalaire et $\approx 72\%$ par mécanisme moléculaire. Les deux mécanismes sont en « compétition » avec beaucoup d'avantages pour le moléculaire.

On a déjà expliqué que le processus d'agglomération consiste en plusieurs étapes différentes :

- étape de décomposition thermique
- étape de frittage simple
- étape de frittage soudant
- étape de refroidissement

La décomposition thermique est très importante pour nous parce qu'elle peut influencer la quantité de NO_x dans les émissions canalisées. On sait déjà que la température monte brusquement en cours d'agglomération jusqu'à 1400°C. En conséquence, la décomposition thermique ne s'arrête pas après le dégagement des premiers produits, elle continue et se déroule en plusieurs étapes, par exemple, (1) la formation initiale de l'acétone et/ou l'acide acétique, et ensuite (2) la décomposition de l'acétone et/ou de l'acide acétique.

Les travaux classiques [2.23, 2.24] montrent que l'acétone se décompose en phase gazeuse à 1000°C et donne les produits suivants :

- l'oxyde de carbone 39,23%
- le méthane 37,58%
- l'éthylène 5,65%
- l'hydrogène 17,54%

Les cétones suivantes ont été étudiées :

$$\begin{split} \bullet & \text{le di-méthyl-carbonyle} & (\text{CH}_3)_2 = \text{CO} \\ \bullet & \text{la benzophénone} & (\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{CO} \\ & \text{benzine}\,; \, \text{produit résineux}\,; & \text{CO} \approx 20\%\,;\,\text{H}_2 \approx 80\% \\ \bullet & \text{l'acétophénone} & [(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)] = \text{CO} \\ & \text{CO} \approx 48\%\,;\,\text{CH}_4 \approx 28,3\%\,; & \text{H}_2 \approx 20,0\%\,;\,\text{éthylène }3,7\%\,; \end{split}$$

La décomposition thermique de l'acétone se réalise en plusieurs étapes également [2.24]. Pendant la phase primaire se forment du cétène et du méthane. Ensuite, la décomposition secondaire du cétène donne du monoxyde de carbone et de l'éthylène :

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_2CO + CH_4$$
 (2.13)

$$2 \operatorname{CH}_2 \operatorname{CO} \longrightarrow 2 \operatorname{CO} + \operatorname{C}_2 \operatorname{H}_4$$
 (2.14)

L'article de Hinshelwood et Hutchison [2.25] n'était consacré qu'à la décomposition thermique de l'acétone dans la phase gazeuse, mais aussi aux preuves que la réaction est homogène et unimoléculaire. L'arrangement de système expérimental était très scrupuleux et précis. On ne va montrer les résultats concernant les produits libérés aux cours de la pyrolyse de l'acétone dans la phase gazeuse (tableau 2.3) :

Pourcentage	Températu	re 578°C	Température 534°C		
1 ouroontago	Moitié du temps de la réaction	À la fin de la réaction	Moitié du temps de la réaction	À la fin de la réaction	
CO_2	4,6	6,8	7,9		
$\tilde{\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4}$	10,7	$6,\!8$	$10,\!6$	4,9	
ĊO	35,2	$32,\!6$	$33,\!2$	$32,\!8$	
Hydrocarbures	49,5	51,8	48,3		
sat. + ${\rm H}_2$					

Tableau 2.3: Les produits libérés aux cours de la pyrolyse de l'acétone dans la phase gazeuse [2.25]

Rice et Vollrath [2.26] effectuent aussi une décomposition thermique de l'acétone dans la phase gazeuse et constatent que 60% de l'acétone décomposé est trouvé sous forme de cétène.

Il y a plusieurs articles consacrés à la décomposition thermique des additifs par méthode thermogravimétrique et dans différentes atmosphères. Dans ce paragraphe, on ne cite pas ceux qui sont réalisés en atmosphère inerte car le processus d'agglomération se passe toujours en air ambiant.

L'analyse bibliographique nous permet de tirer les conclusions suivantes :

 Rubinshtein et Yakerson [2.15–2.19] montrent que le mécanisme de la cétonisation de sels carboxyliques des alcalins et alcalino-terreux est définit par le mécanisme de décomposition thermique.

- 2. Nefedov et collègues [2.20] confirment cette hypothèse à partir de données isotopiques et cinétiques.
- 3. La décomposition thermique des additifs carboxyliques se déroule en deux étapes principales :
 - (a) La formation de l'acétone ou l'acide acétique entre la température ambiante et jusqu'à 1000°C,
 - (b) La pyrolyse de l'acétone ou l'autre produit à haute température (1000 1400°C).
- 4. La décomposition thermique des additifs carboxyliques se réalise soit par mécanisme moléculaire ($\approx 74\%$), soit par mécanisme radicalaire ($\approx 24\%$) qui sont en compétition.
- 5. La première étape (décomposition thermique des additifs) est réalisable à l'échelle du laboratoire pour étudier le mécanisme et l'effet potentiel des additifs sur les émissions polluantes de NO_x.

2.3 Sublimation des acides di-carboxyliques (Bibliographie)

Certains additifs étudiés (les acides di-carboxyliques) subissent la sublimation lors de la décomposition thermique. Ce paragraphe donne un rappel sur les généralités de sublimation et les propriétés des acides di-carboxyliques.

Sublimation

De point vu chimique, la sublimation est un processus de transition directe d'une substance de la phase solide à la phase gazeuse sans passage par la phase liquide. Les exemples les plus typiques sont l'iode et dioxyde de carbone qui se subliment facilement à la température ambiante et à la pression atmosphérique. La sublimation a un processus inverse qui s'appelle déposition. La formation de gel est un exemple de la déposition météorologique.

La sublimation est un processus qui apparait si la température et la pression sont plus basses que le point triple sur un diagramme de phases (Fig. 2.7). Ce diagramme de phases représente la règle des phases de Gibbs [2.27].

La règle des phases ou relation de Gibbs donne la variance d'un système thermodynamique à l'équilibre. Dans le domaine de stabilité d'une phase, on peut faire varier la température et la pression, et la phase va continuer d'être stable. Au moment où deux phases sont en équilibre, on peut choisir ou la température ou la pression et l'autre paramètre est fixé en même temps. Enfin, le point triple ne laisse aucun degré de liberté car il se trouve à une seule température et une seule pression. En généralisant cette observation on arrive à la règle des phases de Gibbs qui peut s'écrire :

$$v = c - r - k + n - \varphi \tag{2.15}$$

- v variance du système thermodynamique à l'équilibre
- c nombre de composants en présence.
- r nombre d'équations chimiques indépendantes.
- k nombre de relations imposées par l'expérimentateur.
- n nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend le système; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression, et n=2, mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre (auquel cas n=1).
- φ nombre de phases présentes dans le système.



Figure 2.7: Diagramme de phases

Dans le cas très courant d'un mélange sans contrainte extérieure (k=0), dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu (r=0) et pour lequel les facteurs d'équilibre sont la pression et la température (n=2) on obtient la relation :

$$v = c + 2 - \varphi \tag{2.16}$$

Le processus de sublimation est un échange endothermique où la chaleur est toujours absorbée par le système. L'enthalpie de sublimation peut être calculée comme somme de l'enthalpie de fusion et l'enthalpie de vaporisation.

La figure 2.7 met en évidence le point triple dans le diagramme de phases. Pour l'eau le point triple est observé autour de 374°C et 22,064 MPa [2.28–2.30].

Sur la figure 2.7 on voit :

- Ligne solidus la ligne verte
- Ligne liquidus la ligne bleu.

Le solidus sépare les deux phases (solide et liquide) et le liquidus sépare les deux autres phases (liquide et gazeuse).

Acides di-carboxyliques

La sublimation des acides di-carboxyliques a été étudiée par plusieurs chercheurs. Salo et al. [2.31] ont déterminé les enthalpies de sublimation par mesure de volatilité de 7 acides di-carboxyliques (Tableau 2.4) en utilisant l'analyse de nanoparticules dans la phase gazeuse. Les résultats pour trois acides qui nous intéressent (adipique, azélaïque et sébacique) sont présentés dans le tableau 2.5.

Acide COOH-(CH ₂)n-COOH	n	Formule structurale	Masse mo- léculaire (g.mol ⁻¹)	Densité	T de fusion (°C)
Succinic (Butanedioic)	2	но он	118,09	1,56	187,9
Glutaric	3	но он	132,12	1,4	95,8
Adipic	4	но он	146,14	1,36	$152,\!8$
Pimelic	5	но он	160,16	1,28	102,8
Suberic	6	HO HO OH	174,20	1,27	141,8
Azelaic (Nonanedioic)	7	но Он	188,22	$1,\!23$	106,8
Sebacic (Decanedioic)	8	но он	202,24	1,21	143,8

 Tableau 2.4: Les propriétés physico-chimiques des acides di-carboxyliques [2.31]

n : nombre de groupes méthylène

Le tableau 2.5 montre que les températures de sublimation étudiées sont basses (30-90°C), inférieures à la température de fusion de chaque acide. Dans le domaine de températures plus élevées, la fraction solide, restant dans la cellule de mesure, devient négligeable à cause d'une sublimation forte. L'enthalpie de sublimation change peu pour les acides qui nous intéressent (96–100 kJ mol⁻¹), mais en général ΔH_{subl} augmente avec la masse molaire ou la longueur de chaîne organique n [2.31].

 Tableau 2.5: Enthalpie de sublimation et volatilité des acides di-carboxyliques [2.31]

Acide	Pression de vapeur à 25° C $(10^{\text{-5}}\ \mathrm{Pa})$	Température (°C)	$\Delta H_{subl}(kJ.mol^{\text{-}1})$
Adipique Azélaïque	$5,8 \pm 1,8$ $4,7 \pm 0,8$	30 - 60 30 - 70 25 - 00	97 ± 8 96 ± 5 100 ± 12

Ribeiro da Silva et ses collègues [2.32] ont utilisé la cellule calorimétrique à effusion de Knudsen permettant de faire les mesures de pression de vapeur des acides di-carboxyliques cristallins en fonction de la température. Ces données étaient utilisées pour calculer les enthalpies standards molaires et les entropies de sublimation par équation de Clausius-Clapeyron (Tableau 2.6).

Tableau 2.6: Enthalpie ΔH_{subl} et entropie ΔS_{subl} de sublimation pour des acides di-carboxyliques sélectionnés [2.32]

Acide COOH $-(\mathrm{CH}_2)\mathrm{n}-\mathrm{COOH}$	n	$\Delta H_{\rm subl}(\rm kJ.mol^{-1})$	$\Delta S_{\rm subl}(JK^{\text{-1}}.mol^{\text{-1}})$
Adipique	4	$133,6 \pm 1,3$	$253{,}4\pm3{,}4$
Azélaïque	7	$159,9 \pm 1,6$	$320,5 \pm 4,2$
Sébacique	8	$165,3 \pm 2,9$	$320,3 \pm 7,4$

n : nombre de groupes méthylène

Les valeurs de l'enthalpie de sublimation calculées à partir de mesures de pression de vapeur (Tableau 2.6 [2.32]) sont plus élevées par rapport que celles provenant du comptage de nanoparticules d'aérosol (Tableau 2.5 [2.31]) mais elles sont du même ordre de grandeur.



Figure 2.8: L'enthalpie molaire standard de sublimation des acides di-carboxyliques $COOH-(CH_2)n-COOH$ en fonction de nombre des groupes méthylènes n [2.32].

Ribeiro da Silva et al. [2.32] ont trouvé également une augmentation linéaire de ΔH_{subl} en fonction du nombre des groupes méthylènes n (Fig. 2.8) pour $0 \le n \le 8$.

2.4 Système expérimental

2.4.1 Assemblage d'un système de décomposition thermique

Dans notre étude, la décomposition thermique des additifs a été réalisée dans le système présenté sur la figure 2.9.



Figure 2.9: Schéma expérimental au laboratoire pour étudier la décomposition thermique des additifs

Les éléments qui composent ce système sont :

- 1. Four électrique;
- 2. Réacteur en quartz (longueur 260 mm et diamètre interne 8 mm) avec un filtre en quartz comme support des échantillons;
- 3. Double thermocouple de type K (enregistre automatiquement la température sur un ordinateur);
- 4. Rodage sphérique avec une qualité fine pour éviter la fuite de gaz;
- 5. Robinets en verre;

- 6. Filtres en fibres de quartz servant à capter les particules qui se forment au cours de la pyrolyse. Cela évite les influences négatives sur les appareils analytiques. La figure 2.10 montre le fonctionnement des filtres en fibres de quartz;
- 7. Cartouche avec adsorbant « carbotrap » ou « carbosiève ». Le « carbotrap » permet d'absorber les composés organiques avec une longue chaine des carbonée (5 – 15 atomes). Le « cabosiève » au contraire est sensible aux composés avec une courte chaine de 2 à 5 atomes;
- 8. Piège d'azote liquide pour préserver les appareils analytiques;
- 9. Débitmètre.



Figure 2.10: Filtre en fibre de quartz

Le système de transfert de gaz est composé de deux types de tuyaux : les tuyaux en Téflon pour les gaz à température normale et les tubes en verre pour les gaz à haute température.

2.4.2 Évolution du système expérimental

Le système présenté dans le paragraphe 2.4.1 a été amélioré en 4 étapes. On a débuté avec le système présenté sur les figures 2.11 et 2.12. Le système en verre de 1^{ère} génération, présenté sur la figure 2.11, est composé de 4 pièces. Il y avait 2 rodages sphériques, 3 robinets en téflon et un piège d'azote sans rodage. Deux rodages sphériques n'étaient pas suffisamment fins, donc il y avait des fuites au cours des essais. Le deuxième point faible était les fuites par les robinets en téflon, car ils n'étaient pas suffisamment étanches. Ces observations nous ont permis de développer le système de 2^{ème} génération avec 2 types de rodages : sphérique et conique avec qualité plus fine. Il est composé de trois pièces (Fig. 2.12). Les robinets avec rodage conique en verre remplacent les robinets en téflon. On a ajouté également un quatrième robinet avec rodage conique. De plus on a remplacé le piège d'azote sans rodage par un autre avec rodage cylindrique. Ce remplacement était très pratique car cela facilitait le nettoyage après l'essai.



Figure 2.11: Le système en verre et quartz de 1^{ère} génération



Figure 2.12: Le système en verre et quartz de 2^{ème} génération

Ces évolutions concernent la partie du système en verre et quartz. Les modifications de la partie chauffage étaient également significatives. Les figures 2.13,2.14,2.15 montrent les changements au niveau du système du chauffage. Nous avons remplacé le four ancien (800°C max) par un nouveau four permettant d'augmenter la température jusqu'à 1200°C. Le four 'Thermocraft' possède encore un détail important. Il est ouvrant et ça nous donne possibilité de faire un refroidissement rapide après l'essai.



Figure 2.13: Le montage du système expérimental avec le four limité à 800°C



Figure 2.14: Le montage du système expérimental avec le four Thermocraft



Figure 2.15: Le montage du système expérimental avec le four Thermocraft ouvert

Les figures 2.16 et 2.17 montrent que la pyrolyse ne se passe pas toujours sans problèmes. Dans les cas de formation de quantité importante de produits de dégagements on observe un bouchage des tubes entre sortie de réacteur et piège avec azote liquide (figures 2.16, 2.17). Ce bouchage empêche les mesures des gaz formés. En effet, le diamètre initial de passage n'a pas la largeur nécessaire. Les gaz ne peuvent pas passer vers système analytique. Aussi avons-nous modifié une fois de plus les robinets. Cette fois on a utilisé des robinets creux. La figure 2.18 met en évidence le système avec les robinets creux.



Figure 2.16: Le système expérimental après certains essais montrant la formation de produits liquides



Figure 2.17: Le système expérimental après l'essai d'échantillon prédisposé à sublimation

L'analyse des produits de pyrolyse était effectué par :

- Un détecteur à ionisation de flamme utilisé afin de mesurer la concentration de méthane et des hydrocarbures non méthanique.
- Un détecteur paramagnétique mis en place pour mesurer la concentration d'oxygène
- Spectroscopie infrarouge non dispersive utilisée pour mesurer la concentration de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone
- Spectrométrie de masse utilisée afin d'identifier les composés organiques volatils.



Figure 2.18: Le système expérimental avec les robinets creux

2.4.3 Détecteur à Ionisation de Flamme

Le Détecteur à Ionisation de Flamme (DIF) est la meilleure méthode pour la détection du méthane. La figure 2.19 présente un système de détecteur des ions produits dans le gaz échantillon brûlé dans une flamme. Pour alimenter cette flamme, on utilise un mélange d'hydrogène et d'hélium comme carburant et de l'air synthétique en tant que comburant. Au cours de la combustion, les composés se décomposent et donnent des ions (cations et anions). Dans un champ électrique fort, ces ions sont attirés vers les deux électrodes, entre lesquelles un très faible courant électrique est enregistré. Ce courant, qui est proportionnel à la masse de carbone brûlée, est amplifié par un électromètre qui transforme le courant en tension puis cette tension est dirigée vers un enregistreur. Il est calibré pour obtenir la concentration totale en hydrocarbures. Le signal obtenu représente la somme des signaux émis par chaque espèce d'hydrocarbure. La concentration en hydrocarbures totaux s'exprime à partir d'un composé de référence, qui est souvent le méthane, ou le propane.

Le principal avantage de la détection à ionisation de flamme est qu'elle ne détecte que les hydrocarbures. Elle n'est pas sensible aux gaz inorganiques mais aussi aux gaz simples comme H_2O , NH_3 , CO_2 , $H_2C=O$... Ce détecteur est très sensible.

Dans cette étude, nous utilisons le détecteur à ionisation de flamme GRAPHITE 655, équipé de 2 brûleurs. Ce détail nous permet de mesurer simultanément des hydrocarbures totaux et du méthane.


Figure 2.19: Système de détecteur à ionisation de flamme

2.4.4 Spectroscopie Infrarouge Non Dispersive

Certaines molécules hétéro-atomiques absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises, en raison de la mise en rotation de la molécule autour de certains de ses axes inter atomiques, ou de vibrations intramoléculaires. On travaille en général dans l'infrarouge moyen où l'on modifie les états de rotation (vibrations des molécules). Ainsi, une source infrarouge non dispersive de fréquence ν_{CO} permet de quantifier ce composé dans les gaz d'échappement par simple comparaison avec le signal obtenu par une concentration connue de gaz étalon. L'absorbance du CO est mesurée à 2170 cm^{-1} et à 2350 cm^{-1} pour le CO₂. Le principe de fonctionnement d'une spectroscopie Infrarouge Non Dispersive est montré sur la figure 2.20.



Figure 2.20: Spectroscopie Infrarouge Non Dispersive

Un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. Ils passent par l'échantillon et par la référence. Les faisceaux sont ensuite transmis dans un détecteur, et un séparateur qui alterne les faisceaux entrant dans le détecteur. Les signaux sont obtenus sous la forme d'électricité. Ceci se traduit par un échauffement différent du gaz de chaque compartiment, donc par une pression différentielle, qui est prise en compte par un amplificateur, et traduite en concentration, en se basant sur la loi de Beer- Lambert :

$$\frac{I}{I_o} = e^{-\varepsilon CL} \tag{2.17}$$

Avec

- I intensité de la lumière après absorption par le gaz échantillon (mesurée après la cellule d'absorption)
- I_o intensité de la lumière émise par la lampe (mesurée après la cellule de référence)
- ε $\,$ coefficient d'absorption spécifique à chaque gaz $\,$
- C concentration de gaz
- L longueur du chemin optique exprimé en mètre

La gamme de mesure est :

- CO : Echelle de mesure : 0 5000 ppm
- CO_2 : Echelle de mesure : 0 20%
- Débit du gaz : 12 120 L/h
- Température et pression du gaz d'entrée : ambiante et 1 bar

2.4.5 Détecteur paramagnétique pour la détection d'oxygène

La figure 2.21 représente le principe du détecteur paramagnétique.



Figure 2.21: Détecteur paramagnétique

L'oxygène possède un caractère paramagnétique fort, il peut devenir un aimant temporaire lorsqu'il est placé dans un champ magnétique, tandis que la plupart des autres gaz sont de type diamagnétique faible.

- La force magnétique est mesurée à l'aide d'une balance rotative, composée d'un dispositif en forme d'haltères, remplis d'azote. Si des molécules d'oxygène pénètrent dans la cellule de mesure, elles sont attirées dans le champ magnétique non homogène qui est généré par deux aimants permanents. En raison de l'effet de flottabilité magnétique, les deux boules creuses diamagnétiques sont repoussées hors du champ magnétique, qui donne naissance à un courant compensateur.
- ➡ Ce courant compensateur est proportionnel à la concentration en oxygène.

2.4.6 Spectrométrie de masse

2.4.6.1 Prélèvement des échantillons

De nombreux types d'adsorbants peuvent être utilisés pour le prélèvement des composés organiques volatils. Leur choix dépend de la nature des composés à échantillonner, de leur capacité d'adsorption et également de leur résistance à la température élevée. Les différents adsorbants sont présentés dans le tableau 2.7.

Nom	Tenax	Carbotrap-B	Carbotrap-C	Carbosieve-SIII	
Nature	Polymère poreux	Noir de car- bone graphitisé	Noir de car- bone graphitisé	Tamis molécu- laire graphitisé	
Granulométrie	60 - 80	20 - 40	20 - 40	60 - 80	
$Mesh (\mu m)$	250 - 180	850 - 425	850 - 425	250 - 180	
Surface spécifique (m^2/g)	20	100	12	800	
Masse volumique (mg/cm^3)	285	400	625	650	
Hydrocarbures piégés	C_5-C_{15}	C_5-C_8	C_8-C_{15}	$\mathrm{C}_2-\mathrm{C}_5$	
Hydrophile	non	non	non	non	
Fournisseur	SKC	Supelco	Supelco	Supelco	

 Tableau 2.7:
 Caractéristique des différents adsorbants

Le Tenax est un polymère poreux à base d'oxyde de phényle. Il a une bonne affinité d'adsorption des hydrocarbures avec plus de cinq atomes de carbone. L'aspect négatif est qu'il se dégrade lors de son chauffage avec désorption donnant des dérivés benzéniques. Sa température de désorption ne doit pas dépasser 250°C.

Le « carbotrap » et la « carbosiève » ont les structures plus sophistiquées, qui permettent le piégeage des hydrocarbures avec au moins deux atomes de carbone. Le « carbotrap » et la « carbosiève » sont très simplement chimiquement du noir de carbone, avec différents propriétés de densité, porosité, etc.

Le carbotrap a l'avantage d'être apolaire ce qui lui permet de ne retenir ni la vapeur d'eau, ni certains gaz légers comme CO_2 , CO ou CH_4 .

Le carbosieve est un tamis moléculaire carboné. Sa surface spécifique développée lui donne un bon pouvoir d'adsorption des hydrocarbures de faible masse moléculaire, avec 2-5 atomes de carbone.

Dans notre étude, on a utilisé parallèlement les deux types « carbotrap » (B et C) et aussi « carbosieve ». Les trois adsorbants sont capables de piéger les hydrocarbures non méthaniques avec une chaine carbonée de 2 à 15 atomes.



La cartouche est présentée sur la figure 2.22 et a les caractéristiques suivantes :

- Dimensions du tube en verre :
 - Longueur totale : 8 cm
 - Diamètre extérieur : 0,8 cm
- Quantité des adsorbants :
 - Carbotrap C : 150 mg
 - Carbotrap B : $200\,\mathrm{mg}$

– Carbosieve SIII : 400 mg

Séparation des couches d'absorbants par de la laine de verre haute pureté.

Figure 2.22: Schéma du cartouche adsorbant pour prélèvement des composés organiques volatils

2.4.6.2 Analyse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules qui nous intéressent par mesure de leur masse. Elle peut caractériser leur structure chimique aussi. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse des ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

Un spectromètre de masse comporte une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport m/z, d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour traiter le signal. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z, où m représente la masse et z la valence (ou m/q, q représentant la charge) des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe de ordonnées. La figure 2.23 présente le schéma d'un spectromètre de masse :



Figure 2.23: Schéma d'un spectromètre de masse

Le spectromètre mis à notre disposition pour les analyses des cartouches est le GC/MS mobile Bruker EM 640 (Fig. 2.24).



Figure 2.24: Caractéristiques du spectromètre de masse GC/MS EM 640

L'EM 640 est un spectromètre de masse mobile et modulaire conçu pour l'analyse rapide (identification et quantification) de substances organiques. Le descriptif technique de l'instrument comporte les parties suivantes :

- 1. le module « injecteur-adsorbeur » thermique regroupe deux systèmes d'introduction d'échantillons pour l'analyse GC/MS. Un désorbeur thermique est utilisé pour extraire par chauffage les composés piégés dans les cartouches d'adsorbants.
- 2. le module « chromatographie en phase gazeuse (GC) » permet de séparer des mélanges complexes et d'introduire successivement les composés séparés dans le spectromètre de masse.
- 3. le spectromètre de masse en lui-même permet d'analyser des substances issues du module chromatographique en phase gazeuse. L'EM 640 utilise l'impact électronique comme mode d'ionisation. L'analyseur de masse est un quadripôle de haute précision, à surfaces hyperboliques. La gamme de masse s'étend de 2 à 640 uma avec une vitesse de balayage de 2000 uma/s. La résolution peut être réglée entre 0,1 et 4 uma.

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible et puissante. Elle permet de déterminer la masse moléculaire, de corréler le spectre d'un composé avec sa structure, d'expliquer des mécanismes de ruptures de liaisons, de trouver les facteurs rendant plus ou moins probable la formation de l'un ou l'autre des fragments ioniques.

2.5 Traitement de données et interprétation des résultats

La discussion des résultats va suivre le schéma suivant qui est constitué par groupe des composés utilisés dans nos études :

- Sels métalliques mono-carboxyliques
- Acides di-carboxyliques
- Polymères
- Celluloses
- Acides carboxyliques aromatiques

Le métal joue un rôle primordial dans les propriétés des sels. Par conséquent, les sels carboxyliques alcalins et alcalino-terreux seront analysés ensemble et interprétés de la même façon. Au contraire, les résultats concernant les acétates de métaux de transition seront analysés séparément.

Avant tout, les paramètres expérimentaux (l'effet de température, de débit, la reproductibilité des résultats, etc.) ont été étudiés. La décomposition thermique des additifs a été trouvée optimale dans une gamme de température entre 25°C et 1000 – 1100°C avec une vitesse de chauffage de 20°C/min. Les réactions de pyrolyse ont été réalisées sous air comprimé (20% vol. en O_2). L'air utilisé était synthétique (un mélange d'azote et d'oxygène). Différents débits de gaz d'entrée ont été testés pour trouver les conditions optimales. Nous avons essayé les débits : 20 L/h; 30 L/h; 50 L/h; 60 L/h et 70 L/h. Ces conditions changent d'un composé à l'autre mais le débit intermédiaire est satisfaisant dans la plupart de cas. Le débit de sortie 30 L/h était optimal.

2.5.1 Calcul des quantités de produits gazeux et reproductibilité des résultats

Les quantités totales de chaque produit gazeux obtenu aux cours de la pyrolyse d'un gramme d'échantillon sont calculées par la formule suivante :

$$Gaz_L = \int_0^t \frac{Gaz_{ppm} \times D}{3600 \times m} dt$$
(2.18)

$\operatorname{Gaz}_{\operatorname{L}}$	quantité totale en $\mu L/g$ de chaque produit gazeux obtenu au cours
	de la pyrolyse d'un gramme d'additif $[\mu L/g]$;
$\operatorname{Gaz}_{\operatorname{ppm}}$	concentration instantanée en ppm volumique de chaque produit
	gazeux au cours de la pyrolyse d'un gramme d'additif [ppm];
D	débit de gaz de sortie $[L/h]$;
m	masse de l'additif [g].

La concentration de dioxy de carbone (CO_2) a été mesurée en %. Il fallait donc convertir $[CO_2]$ % en $[CO_2]$ (ppm).

$$[CO_2](ppm) = [CO_2](\%) \times 10^4 \tag{2.19}$$

La reproductibilité du système expérimental a été évaluée lors des études de pyrolyse de l'acétate de sodium (NaAc). Nous avons réalisé six essais avec l'acétate de sodium pour le même débit de gaz de sortie 20 L/h. Quatre essais de mois de juillet 2011 étaient exécutés dans les conditions identiques :

- vitesse de chauffage 7,5°C/min;
- température maximale 800°C.

Les deux essais de mois d'octobre étaient effectués avec le four Thermocraft dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffage $7,5^{\circ}$ C/min (12/10/2011) et 20^{\circ}C/min (13/10/2011);
- température maximale 1000°C.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.8. Les résultats montrent que la température maximale et la vitesse de chauffage jouent un rôle important dans la formation des produits de décomposition, autrement dit il faut toujours effectuer la décomposition thermique dans des conditions expérimentales identiques. On constate également une incertitude expérimentale et une variabilité élevées pour la quantité totale des produits gazeux.

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$				
	O II								
		Acétat	e de sodium 🦯	O^-Na^+					
1	25/07/2011	$0{,}93\pm0{,}02$	$5,5\pm1,9$	$0,9 \pm 0,4$	$5,5 \pm 1,0$				
		(2%))	(52%)	(80%)	(22%)				
2	26/07/2011	$0,\!97\pm0,\!02$	$3,4 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,05$	$3,3 \pm 1,3$				
		(2%)	(6%)	(10%)	(29%)				
3	27/07/2011	$1,00 \pm 0,05$	$2,5 \pm 1,2$	$0,3\pm0,2$	$4,0 \pm 0,6$				
		(5%)	(33%)	(40%)	(13%)				
4	28/07/2011	$0{,}90\pm0{,}05$	$3,2\pm0,5$	$0,4 \pm 0,1$	$5,3\pm0,8$				
		(5%)	(14%)	(20%)	(18%)				
	Mourre	$0,\!95\pm0,\!04$	$3,6\pm1,3$	$0,5\pm0,3$	$4,5 \pm 1,1$				
	Moyenne	(4%)	(36%)	(60%)	(24%)				
5	12/10/2011	$3,7\pm1,7$	$6,4\pm0,7$	$1,0 \pm 0,2$	$17,3 \pm 5,4$				
		(32%)	(12%)	(14%)	(24%)				
6	13/10/2011	$7,2 \pm 1,7$	$5,1 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,2$	$28,0 \pm 5,4$				
		(32%)	(12%)	(14%)	(24%)				

Tableau 2.8: Reproductivité du système expérimental avec 6 essais de pyrolyse de NaAc

La reproductibilité des résultats était estimée par des essais consécutifs. Pour chaque composé, nous avons effectué entre 2 et 6 essais, dans la plupart de cas entre 3 et 4. Comme

exemple on utilise des essais avec le propionate de calcium. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.9.

Les quatre essais ont été réalisé en mars 2012 avec la vites se de chauffage 20°C/min dans des conditions presque identiques :

- débit de gaz de sortie 70 L/h, 50 L/h, 30 L/h, sans effet significatif sur des résultats;
- température maximale 1050°C, 1100°C.

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$				
		Propionate de	e calcium 🗡 `o	Ca ²⁺ 0					
1	01/03/2012	$12,5 \pm 2,5$	$37{,}3\pm12{,}3$	$2,2 \pm 0,1$	$30,9 \pm 4,7$				
		(25%)	(49%)	(6,5%)	(18%)				
2	02/03/2012'	$11,3 \pm 1,3$	$21,9 \pm 3,1$	$2{,}6\pm0{,}5$	$33,7 \pm 7,6$				
		(13%)	(12%)	(26%)	(29%)				
3	02/03/2012"	$8,9 \pm 1,4$	$21,6 \pm 3,4$	$1,9\pm0,2$	24.7 ± 1.5				
		(11%)	(14%)	(7,8%)	(5,6%)				
4	13/03/2012	$7,4\pm2,6$	$19,1\pm5,9$	$1,5\pm0,5$	$15,4 \pm 10,8$				
		(26%)	(24%)	(24%)	(41%)				
	M	$10,0 \pm 2,3$	$25,0\pm8,3$	$2,0\pm0,5$	$26,2 \pm 8,1$				
	Moyenne	(23%)	(33%)	(25%)	(31%)				

Tableau 2.9: Reproductibilité des résultats avec 4 essais de pyrolyse de CaPr

La reproductibilité des résultats est en cohérence avec la reproductibilité du système expérimental : l'incertitude de valeurs moyennes (23% à 33%) est comparable avec celle de mesures individuelles. On a de multiples causes pouvant expliquer une reproductibilité très moyenne : (1) la précision insuffisante de débitmètre utilisé, (2) l'étanchéité du système et des pertes de produits dégagés, (3) le bouchage partiel de tuyaux (Fig. 2.16 et 2.17 par exemple) lors de la décomposition, surtout avec les additifs prédisposés à la sublimation. Dans le dernier cas on estime que les résultats obtenus sont semi-quantitatifs.

2.5.2 Sels des acides mono-carboxyliques

Lors de la pyrolyse des sels mono-carboxyliques on mesure quatre produits en continu :

- des hydrocarbures non méthanique(HCNM),
- du méthane (CH_4) ,
- du monoxyde de carbone (CO),
- du dioxyde de carbone (CO_2) .

Simultanément, on capte les produits gazeux émis sur la cartouche et effectue l'analyse par spectrométrie de masse ultérieurement.

Sels mono-carboxyliques de sodium

On trouve que la décomposition de l'acétate de sodium (NaAc) se produit en deux étapes (Fig. 2.25 et Fig. 2.26) :

- La première étape se déroule entre 500°C et 850°C avec formation de quatre produits mesurables (CO, CO₂, HCNM et CH₄);
- La deuxième étape s'étend de 850°C à 1100°C avec la formation des oxydes de carbone (CO et CO_2).



Figure 2.25: Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de sodium en fonction de la température



Figure 2.26: Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de sodium en fonction de la température

Nos résultats sont similaires à ceux de Judd [2.33] qui a également observé deux étapes dans la décomposition thermique de l'acétate de sodium. La première étape est entre 385 et 680°C; la deuxième est plus de 850°C. Les mesures de Judd [2.33] sont faites en utilisant l'analyse thermo gravimétrique sans identification des produits dégagés.

La décomposition du propionate de sodium (NaPr) ressemble à celle de NaAc :

- La décomposition à partir de 450°C;
- La formation des hydrocarbures dans une zone de températures entre 470°C et 800°C;
- La formation de monoxyde de carbone entre 450°C et 900°C avec multiples pics;
- La formation de dioxyde de carbone en deux étapes : $500 750^{\circ}$ C et $750 1000^{\circ}$ C.

On observe des quantités d'hydrocarbures plus élevées dans le cas de NaPr par rapport à NaAc. Cette tendance (l'effet de la longueur de chaîne organique sur la quantité des hydrocarbures dégagés) est nettement plus claire pour les sels de calcium.

Sels mono-carboxyliques de calcium

Les figures 2.27 et 2.28 présentent les courbes des quantités de produits gazeux formés en fonction de la température pour des pyrolyses des sels calciques de quatre acides mono-carboxyliques différents : le formiate (CaFo), l'acetate (CaAc), le propionate (CaPr) et le stéarate (CaSt).



Figure 2.27: Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de calcium en fonction de la température



Figure 2.28: Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse des sels carboxyliques de calcium en fonction de la température

Les figures 2.27 et 2.28 montrent que <u>le formiate de calcium</u> se décompose :

- A température plus élevée par rapport aux autres sels carboxyliques ($\approx 580^{\circ}$ C par rapport à $\approx 480^{\circ}$ C);
- La durée de la formation des produits gazeux est courte (environ 2 minutes pour les produits organiques et 3 minutes pour CO);
- Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures non méthaniques se forment entre 580°C et 630°C;
- Le méthane est mesurable entre 580°C et 600°C. Le dioxy de carbone CO_2 se forme en trois étapes :
 - 1. entre 560°C et 700°C,
 - 2. entre 720°C et 900°C,
 - 3. supérieure à 1000°C.

<u>L'acétate de calcium</u> se caractérise par :

- La décomposition à partir de 460°C;
- La formation de monoxyde de carbone CO est enregistrée entre 460°C et 700°C;
- La formation de dioxyde de carbone CO₂ était enregistrée en deux étapes 460 700°C et 700 – 900°C;
- Les hydrocarbures non méthaniques étaient mesurables dans le domaine de températures entre 460 – 600°C;
- Le dégagement de méthane CH_4 se fait à une plage de températures comprise entre 500 et 600°C.

Le propionate de calcium se décompose à partir 450 $^{\circ}\mathrm{C}$:

• Les quatre produits se forment en deux étapes :

- première étape entre 450°C et 600°C,
- deuxième étape entre 640°C et 700°C.
- Deuxième étape, formation de HCNM et CO caractérisée par l'apparition de doubles pics;
- La durée de formation des produits gazeux est d'environ 10 minutes.

Le stéarate de calcium se décompose à partir 350°C :

- Les trois produits (CO, CO₂ et HCNM) étaient mesurables entre 350°C et 750°C en faible concentration (500ppm pour HCNM; 200ppm pour CO et 0,1% pour CO₂). Mais à partir de 750°C et jusqu'à 1000°C on trouve toujours des traces de HCNM
- Le méthane est obtenu dans un seul domaine de température entre 500 et 650°C.

Le sel carboxylique alcalino-terreux le plus lourd était l'acétate de baryum (BaAc), un voisin de l'acétate de calcium dans le tableau Périodique. Les produits gazeux qui se dégagent pendant la pyrolyse de BaAc sont présentés sur les figures 2.29 et 2.30.



Figure 2.29: Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse d'acétate de baryum en fonction de la température



Figure 2.30: Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse d'acétate de baryum en fonction de la température

L'acétate de baryum se décompose à partir de 600°C :

• Les quatre produits se dégagent entre 600°C et 800°C. Les courbes correspondantes ont la même allure. Elles montrent un grand pic multiple entre 600°C et 700°C et un deuxième plus petit entre 700 et 800°C;

 De 800°C et jusqu'à 1000°C, il n'y a qu'une petite quantité d'oxydes de carbone (CO et CO₂) formés.

La comparaison des résultats expérimentaux de CaAc et BaAc, montre que le début de la décomposition de l'acétate de baryum se produit à température plus élevée par rapport à celle de l'acétate de calcium : 600°C (BaAc) vs. 460°C (CaAc). Cette observation est similaire aux résultats de décomposition thermique des carbonates alcalino-terreux [2.34]. Judd et Pope [2.34] ont calculé les énergies d'activation des processus de décomposition à partir d'analyse thermogravimétrique pour les carbonates de Ca, Sr et Ba (tableau 2.10). Ils ont calculé également l'enthalpie de réaction de décomposition Δ H en utilisant la loi de Kirchhoff.

Tableau 2.10: Énergie d'activation et Enthalpie de la réaction de décomposition thermique des carbonates alcalino-terreux [2.34]

Composé	Domaine de température (°C)	Énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Enthalpie de réaction $\Delta H \ (kJ.mol^{-1})$
CaCO ₃	500 - 1000	$180(\pm 13)$	$167(G 750^{\circ}C)$
$SrCO_3$	750 - 1020	$222(\pm 13)$	$236(G 930^{\circ}C)$
$BaCO_3$	830 - 1100	$283(\pm 17)$	$260(G \ 1030^{\circ}C)$

Le tableau 2.10 montre que la température de début de pyrolyse mais aussi l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction augmentent avec le numéro atomique Z des éléments de groupe II-A du système de Mendeleïev. La même conclusion peut être faite pour les acétates du groupe II-A.

Sels mono-carboxyliques de métaux de transition 3d

La structure électronique du métal peut jouer un rôle important dans le processus de pyrolyse. Les métaux 3d (cuivre et nickel) ont été choisis pour étudier l'effet des électrons d sur la décomposition thermique. Il faut également remarquer que la présence du nickel est indispensable pour la fermentation méthanique dans la nature [2.35].

On a réalisé quatre essais avec l'acétate de cuivre (CuAc) dans les conditions suivants : • Essais 1-3 poids d'échantillon 1 g débit de gaz sortie de 20 L/h• Essais 4 poids d'échantillon 0,5 g débit de gaz sortie de 70 L/hOn a rencontré un certain nombre de difficultés pendant la pyrolyse de l'acétate de cuivre. Nous avons observé la formation d'un composé solide couleur brun foncé pendant les premiers trois essais. Ce composé a colmaté le filtre en verre et il a empêché le passage du gaz vers le système d'analyse. Il y avait quand même un passage résiduel de gaz mais avec un débit très faible (1-10 L/h). A cause de ces problèmes nous avons changé les conditions de l'essai 4. Les nouvelles conditions nous ont permis d'avoir un débit des gaz de CO et CO₂ autour de 20 L/h. Les calculs des quantités des produits gazeux étaient effectués avec le débit correspondant. Les trois essais avec l'acétate de nickel (NiAc) étaient effectués dans les conditions suivantes :

● Essais 1 − 3 poids d'échantillon 1 g débit de gaz sortie de 20 L/h Les trois essais avec l'acétate de nickel se sont passés normalement. Les émissions de produits gazeux formés au cours de la pyrolyse des acétates des métaux de transition sont présentées sur les figures 2.31 et 2.32.



Figure 2.31: Quantité de CO (a) et CO_2 (b) formé au cours de la pyrolyse des acétates de métaux de transition en fonction de la température



Figure 2.32: Quantité de HCNM (a) et CH_4 (b) formé au cours de la pyrolyse des acétates de métaux de transition en fonction de la température

Les figures 2.31 et 2.32 montrent les comportements suivants lors de la décomposition de CuAc et de NiAc :

<u>L'acétate de cuivre</u> $Cu(CH_3COO)_2$

• La température de début de décomposition se trouve entre 350°C - 380°C,

• Les dégagements de tous les produits gazeux commencent simultanément,

• Les courbes correspondantes ont la même allure. Elles montrent un grand pic multiple entre 380 et 490°C et un deuxième pic plus petit entre 500 et 550°C.

<u>L'acétate de nickel</u> $Ni(CH_3COO)_2$

- La température de début de décomposition se situe à $\approx 400^{\circ}$ C,
- Les dégagements des HCNM et du CH_4 commencent à la température 400°C,
- $\bullet\,$ Les dégagements de CO et CO $_2$ débutent à 420°C,
- Les courbes correspondantes ont la même allure. Elles montrent un seul pic étroit entre 420 et 450°C.

On trouve que la température de pyrolyse des acétates de métaux 3d (nickel et cuivre) est plus basse par rapport à celle des acétates de métaux alcalins et alcalino-terreux.

Les valeurs moyennes de produits gazeux après la pyrolyse des sels mono-carboxyliques ont présentés dans le tableau 2.11. La totalité des résultats est donnée dans l'annexe A (Tableaux A.1-A.2).

Tableau 2.11: Les valeurs moyennes des produits gazeux formés pendant la pyrolyse des sels mono-carboxyliques des métaux alcalins, alcalino-terreux et des métaux 3d

Additif	CO (mg/L)	HCNM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$
	Sels de métaux	alcalins et alcalino-t	erreux	
Formiate de calcium $ \begin{bmatrix} O \\ H, C, O \end{bmatrix}_2 Ca^{2+} $	$7,1\pm0,7$	$2{,}5\pm0{,}4$	$0,22\pm0,02$	$55{,}4\pm5{,}6$
Acétate de sodium $O_{\text{O}^-\text{Na}^+}$	$7,2\pm1,7$	$5,1\pm0,7$	$1,3\pm0,2$	$28,0 \pm 5,4$
Acétate de calcium $ \begin{bmatrix} 0\\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{bmatrix}_{2}^{Ca^{2+}} $	$3,4\pm0,1$	$11,2\pm2,1$	$1,7\pm0,8$	$37,0\pm8,5$
Acétate de baryum $\begin{bmatrix} BB^{2^+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} O \\ H \\ O \end{bmatrix}_2$	$3,3\pm3,0$	$13{,}7\pm4{,}3$	$0,9\pm0,1$	$15,7\pm10,8$
Propionate de sodium O_{Na^*}	$7,7\pm1,2$	$35,2 \pm 1,3$	$1,9\pm0,1$	$46,9 \pm 13,2$
Propionate de calcium 0 0 0 $0 Ca^{2*} 0$	$10,0\pm2,\!3$	$25,0\pm8,3$	$2,1\pm0,5$	$26,2\pm8,1$
Stéarate de calcium	$7,4 \pm 1,8$	$55,4 \pm 8,2$	$6,4\pm1,3$	$43,0 \pm 4,5$
	Sel	s de métaux 3d	1	1
Acétate de cuivre $Cu^{2+} \begin{bmatrix} O \\ I \\ O \end{bmatrix}_2$	$2,3\pm3,3$	$16,6\pm10,4$	$0,1\pm0,1$	$9,5\pm5,5$
Acétate de nickel $Ni^{2+} \begin{bmatrix} O \\ I \\ O \end{bmatrix}_2$	$2,0 \pm 1,1$	$1,8 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,03$	$14,5 \pm 8,3$

Le tableau 2.11 montre deux tendances différentes pour les sels mono-carboxyliques : (1) le dégagement des oxydes de carbone (CO et CO_2) est relativement constant pour tous les sels ainsi que le rapport $[CO]/[CO_2] = 0.20 \pm 0.09$; (2) les dégagements du méthane et de HCNM augmentent avec la longueur de la chaine organique :

 $\mbox{formiate (HCOO)}^- < \mbox{acétate (CH_3COO)}^- < \mbox{propionate (C_2H_5COO)}^- < \mbox{stéarate (C_{17}H_{35}COO}^-) < \mbox{stéarate ($

Ces résultats sont en accord avec les observations de Patsias et al. [2.2]. Ils ont interprété leur observations en supposant que la formation des radicaux CHi[°] augmente dans l'ordre : formiate, acétate et propionate.

La comparaison quantitative de différents sels mono-carboxyliques peut être effectuée en utilisant soit (1) la fraction du carbone total dans le sel, f_{TC} , soit (2) la fraction du carbone dans la chaine organique, f_{HC} (la fraction hydrocarbure). Dans le cas de l'acétate de sodium CH_3COONa :

$$f_{TC} = 2m_C / (2m_C + 3m_H + 2m_O + m_{Na}) = 24/82 = 0,293$$
(2.20)

 et

$$f_{HC} = m_C / (2m_C + 3m_H + 2m_O + m_{Na}) = 12/82 = 0,146$$
(2.21)

La figure 2.33 montre les quantités d'oxydes de carbone formées en fonction de la fraction de carbone total f_{TC} . Les dégagements de HCNM et du méthane sont présentées sur la figure 2.34 en fonction de la fraction d'hydrocarbure proportionnelle à la longueur de chaine organique.

On constate une légère diminution du dégagement des oxydes de carbone avec la diminution de f_{TC} . Ces variations changent peu avec la structure électronique du métal. Le comportement observé laisse penser que les oxydes de carbone sont originaires du groupement carboxyle $-COO^-$. Au contraire, les émissions d'hydrocarbures (HCNM et CH₄) sont directement liées à la longueur de la chaine organique, représentée par f_{HC} , et montrent une augmentation linéaire en fonction de f_{HC} . Le formiate de calcium (HCOO)₂Ca ($f_{HC} = 0$) n'émet presque pas ni de HCNM, ni de CH₄. Les émissions maximales d'hydrocarbures sont observées pour le stéarate de calcium ($C_{17}H_{35}COO$)₂Ca ($f_{HC} = 0,68$). Ces émissions sont 20 à 30 fois supérieures par rapport à celles de CaFo. On constate également que le dégagement du méthane est très faible pour les deux métaux de transition (Cu et Ni). D'une manière générale, les hydrocarbures non-méthaniques sont plus abondant par rapport au méthane, $4 \leq [\text{HCNM}]/[\text{CH4}] \leq 18$. Ce rapport est encore plus élevé pour les métaux de transition étudiés. De plus, les composés non-méthaniques obtenus sont différents pour des sels mono-carboxyliques différents.



Figure 2.33: Quantité totale de CO (a) et CO_2 (b) formée au cours de la pyrolyse des acétates alcalins, alcalino-terreux et de métaux 3d.



Figure 2.34: Quantité totale d'hydrocarbures non-méthaniques HCNM (a) et du CH_4 (b) formée au cours de la pyrolyse des acétates alcalins, alcalino-terreux et de métaux 3d.

Identification des hydrocarbures non-méthaniques (HCNM)

L'identification des hydrocarbures non-méthaniques a été réalisée en utilisant le spectromètre de masse GC/MS mobile Bruker EM 640. Les valeurs moyennes sont présentées dans le tableau 2.12. La totalité des résultats peut être retrouvés en Annexe A (Tableaux A.3-A.4).

L'analyse des hydrocarbures non-méthaniques obtenus pendant la pyrolyse du formiate de calcium, montre que le composant majoritaire est l'acide acétique, accompagné du méthanol et de l'acétaldéhyde. La pyrolyse des formiates métalliques en atmosphère inerte donne habituellement du méthanol CH₃OH, du formaldéhyde HCOH, du formiate de méthyle HCOOCH₃ ou de l'acide formique HCOOH [2.36–2.38]. En présence d'oxygène, le formiate de méthyle s'oxyde ou se décompose et donne soit CH₃OH + CO, soit le radical CH₃OCO° [2.38, 2.39]. On suppose que ce dernier peut donner l'acide acétique CH₃COOH et/ou l'acétaldéhyde CH₃COH.

Tableau 2.12: Identification et valeurs moyennes d'hydrocarbures non-méthaniques obtenus lors de la décomposition thermique des sels mono-carboxyliques alcalins, alcalino-terreux et de métaux 3d

Composó			Macro co	omponents	5	
Compose	1	%	2	%	3	%
		Sels de 1	nétaux alcalins et al	calino-terr	eux	
Formiate	Acide	50 ± 24	Méthanol	25 ± 6	Acétaldéhyde	21 ± 14
de calcium	acétique					
Acétate de	Acétone	90 ± 5	Acide acétique	4 ± 5	-	-
sodium						
Acétate de	Acétone	87 ± 14	Acide acétique ou	5 ± 4	-	-
calcium			Ether méthylique			
Acétate de	Acétone	94 ± 2	Acide acétique	3 ± 1	-	-
baryum						
Propionate	Isobutane	65 ± 4	Acide acétique ou	9 ± 1	5-Ethyle-4-méthyle-3-	8 ± 1
de sodium			3-Méthyle-hexan-		Heptan-3-one ou	
			2-one		2-Méthyle-1-pentanol	
Propionate	Pentan-3-	52 ± 16	Isobutane	21 ± 5	Acide propanoïque ou	15 ± 3
de calcium	one				Butan-2-one	
Stéarate de	Undécène-	21 ± 2	Dodécène-1	18 ± 3	Tridécène-1 ou	12 ± 1
calcium	1				Undécane ou	
					Décène-1	
			Sels de métaux 3	Bd		
Acétate de	Acide	89 ± 5	Acétone	9 ± 5	1-Méthoxy-2-	2 ± 1
nickel	acétique				propanone ou	
					Propan-2-ol	
Acétate de	Acide	96 ± 2	2,5-Furandione	2 ± 1	Propyl ester d'acide	2 ± 2
cuivre	acétique		ou diméthyléther		formique ou acide	
					oxalique	

Tous les acétates alcalins et alcalino-terreux étudiés (NaAc, CaAc, BaAc) donnent majoritairement l'acétone comme HCNM principal (87-94 %). L'acide acétique est le composant minoritaire (3-5%). Ces résultats sont en accord avec plusieurs publications [2.9, 2.15–2.21, 2.33, 2.40]. A titre d'exemple, Judd [2.33] a prouvé que pendant la décomposition des acétates de sodium et calcium se forment l'acétone et le dioxyde de carbone :

 $NaCH_3COO \longrightarrow (CH_3)_2O + CO_2$ (2.22)

$$Ca(CH_3COO)_2 \longrightarrow (CH_3)_2O + CO_2$$
 (2.23)

La chaîne organique plus longue des propionates change la nature des HCNM dégagés. On trouve des alcanes (isobutane), des cétones (pentan-3-one, 3-méthyle-hexan-2-one, butan-2-one, heptan-3-one), des acides carboxyliques (acide propanoïque) ou des alcools (2-méthyle-1-pentanol) plus lourds par rapport aux acétates et formiates. L'isobutane est un composé majeur obtenu lors de la pyrolyse du propionate de sodium ($65 \pm 4\%$) et le deuxième produit dégagé ($21 \pm 5\%$) pour le CaPr. Dans ce dernier cas, le composant majoritaire est le pentan-3-one ($52 \pm 16\%$). Nous n'avons réalisé que deux essais avec NaPr parce que certains produits de pyrolyse ont été très corrosifs par rapport aux parois du réacteur. Le réacteur était cassé après chaque essai. Nos résultats pour le propionate de calcium ressemblent à ceux de Patsias et al. [2.41]. Ils ont également trouvé le pentan-3-one pendant l'expérience DTG de CaPr dans un domaine de températures variant entre 390 et 490°C.

La chaîne organique encore plus longue du stéarate de calcium ($C_{17}H_{35}COO^{-}$) modifie profondément la nature chimique des HCNM émis qui appartiennent à la famille des alcènes. On ne peut plus faire la distinction entre composés majoritaires et minoritaires car les quantités obtenues sont proches, quelque soit le produit. L'undécène-1 ($C_{11}H_{22}$) représente $\approx 21\%$ des émissions, le dodécène-1 ($C_{12}H_{24}$) représente $\approx 18\%$, les autres membres de la famille comptent jusqu'à $\approx 12\%$. On n'a pas trouvé de données bibliographiques concernant la décomposition thermique des stéarates.

La pyrolyse des acétates de métaux 3d (nickel et cuivre) est différente par rapport aux NaAc, CaAc et BaAc. La concentration de l'acide acétique passe de $\approx 4\%$ à (93 $\pm 4)\%$. Les composés minoritaires sont l'acétone et les autres cétones, alcools ou éthers plus lourds en très faible concentration. De Jesus et al. [2.42] ont trouvé un dégagement significatif d'acide acétique lors de la pyrolyse de NiAc en atmosphère inerte (He) ainsi que ceux de l'acétone. CH₃COOH en concentration élevée a été observée également lors de la décomposition thermique des acétates de cuivre et de l'argent [2.33].

La pyrolyse des sels carboxyliques métalliques en fonction de la température et de la nature de l'atmosphère (oxydante, inerte ou réductrice) donne habituellement des carbonates, des oxydes/hydroxydes ou bien des métaux purs. La décomposition thermique des sels organiques de métaux de transition ou de métaux lourds en atmosphère d'hydrogène ou de gaz rare est souvent utilisée pour préparer les nanoparticules métalliques destinées aux applications catalytiques, supraconducteurs, etc. [2.36, 2.42–2.44].

Identification des phases solides à l'issue de pyrolyse des carboxylates métalliques

Lors de nos expériences de pyrolyse des sels carboxyliques métalliques, les dépôts de composés solides ont été observés sur les parois des tubes ou dans le piège avec l'azote liquide. Les composés déposés ont été prélevés et étudiés par la diffraction de rayons X au laboratoire. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur les figures 2.35-2.40, et l'identification des phases cristallines est donnée dans le tableau 2.13.



Figure 2.35: Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse du formiate de calcium (CaFo)



Figure 2.37: Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de baryum (BaAc)



Figure 2.39: Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de cuivre (CuAc)



Figure 2.36: Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de calcium (CaAc)



Figure 2.38: Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse du propionate de calcium (CaPr)



Figure 2.40: Diffractogramme du composé solide obtenu au cours de la pyrolyse de l'acétate de nickel (NiAc)

Sel carboxylique	Phases solides cristallines identifiées	Sel carboxylique	Phases solides cristallines identifiées
Formiate de calcium Propionate de calcium	$Ca(OH)_2$ $CaCO_3$ $Ca(OH)_2$	Acétate de calcium Acétate de baryum	$\begin{array}{c} {\rm Ca(OH)}_2 \ {\rm CaO} \\ {\rm BaCO}_3 \ {\rm BaO}_2 \end{array}$
Acétate de cuivre	ĊuO	Acétate de nickel	NiO

Tableau 2.13: Phases solides cristallines déposées sur les parois du système expérimental lors de la décomposition thermique des mono-carboxylates métalliques.

Le tableau 2.13 montre sans surprise la formation d'oxydes, d'hydroxydes et/ou de carbonates métalliques. La seule exception, c'est la présence du peroxyde de baryum BaO_2 , qui se forme, très probablement, lors de l'oxydation de l'oxyde de baryum à haute température [2.45] : $BaO + \frac{1}{2}O_2 = BaO_2$.

Conclusions et hypothèses de la partie « carboxylates métalliques »

L'analyse de résultats obtenus et des références bibliographiques permet de proposer le schéma suivant de l'action de sels mono-carboxyliques métalliques au cours du processus d'agglomération :

- Lors de la première étape entre 350-500°C et 1000°C, la décomposition thermique des additifs donne essentiellement les réducteurs potentiels des oxydes de l'azote : CO, les alcanes (CH₄, l'isobutane), les cétones (l'acétone, le pentan-3-one), les alcènes (l'indécène-1, le dodécène-1, ...) ou l'acide acétique. Dans ce domaine de températures, les réactions directes de réduction des NO_xsont possibles mais peu efficaces.
- Lors de la deuxième étape à une température supérieure à 1000°C, la pyrolyse de l'acétone et des autres produits donne des espèces réductrices très actives. Ces espèces peuvent être moléculaires (H₂, ...) ou radicalaires (CHi°, OH°, ...). Actuellement, il n'y a pas de résultats expérimentaux qui montrent la nature chimique exacte de ces espèces.

La faible efficacité des formiates en terme de réduction des NO_x laisse penser que le monoxyde de carbone ne joue pas un rôle important dans le processus de réduction. Au contraire, les carboxylates métalliques avec chaîne organique longue montrent de très bons résultats. Par conséquent, les composés organiques présentant une fraction hydrocarbure f_{HC} élevée peuvent être des additifs de choix prometteurs. Nous avons choisi 4 nouveaux groupes de composés pour les études de la décomposition thermique : (a) acides di-carboxyliques, (b) acides carboxyliques aromatiques, (c) polymères, et (d) celluloses.

2.5.3 Acides di-carboxyliques

Les acides di-carboxyliques sont des composés organiques comportant deux fonctions carboxyles. Les acides di-carboxyliques étudiés sont :

- 1. l'acide adipique $HOOC-(CH_2)_4-COOH$,
- 2. l'acide azélaïque HOOC-(CH₂)₇-COOH,
- 3. et l'acide sébacique $HOOC-(CH_2)_8-COOH$.

Ces trois acides di-carboxyliques sont prédisposés au processus de sublimation. La sublimation complique les expériences de pyrolyse car lorsque les acides se subliment, ils sortent du réacteur et se déposent sur les parois des tuyaux, des robinets, et du piège à azote liquide. Au moment où la température dans le réacteur atteint la température de la décomposition thermique, il n'en reste plus.

Pour minimiser ce problème, nous avons utilisé plusieurs astuces. Un chauffant électrique a été utilisé pour fondre les acides déposés sur des tuyaux afin de les faire retomber dans le réacteur. La masse des échantillons dans le réacteur a été diminuée pour éviter que les tuyaux ne se bouchent (Fig. 2.17). Malgré ces efforts, le bon déroulement de l'expérience a été compromis.

Les composés gazeux que nous avons pu enregistrer en continu d'une manière fiable sont :

- hydrocarbures non méthaniques,
- monoxyde de carbone.

La pyrolyse de l'acide adipique donne également une quantité mesurable de CO_2 (2 fois sur 4 essais) mais l'absence de CH_4 et CO_2 semble liée aux difficultés de l'expérience avec les composés possédant un fort pouvoir de sublimation. D'une manière générale, nous avons observé l'apparition de fumées blanches à partir de 200°C pour l'acide adipique, de 220°C pour l'acide azélaïque et 240°C pour l'acide sébacique. Ces fumées sont le signe de la sublimation et du début de la décomposition thermique. Nos observations sont en accord avec des résultats de Gal [2.46]. (Tableau 2.14).

 Tableau 2.14: Températures de décompositions thermiques des acides di-carboxyliques [2.46]

Acide di-carboxylique	Température de décomposition (°C)
Adipique Azélaïque	290 320
Sébacique	330

Les quantités présentées dans le tableau 2.15, sont calculées sur la base de 0,3 g d'acide. En réalité, notre estimation montre que seulement $\approx 0,1$ g d'acides sont décomposés. Les additifs sublimés sont récupérés dans les tuyaux et dans le robinet ayant un poids d'environ 0,2 g. Ces valeurs moyennes semi-quantitatives devraient donc être multipliées par 10 afin de les comparer avec des résultats des carboxylates métalliques. Si cette estimation est correcte, les émissions de CO et HCNM lors de pyrolyse des acides di-carboxyliques sont comparables avec celles des propionates et stéarates. La totalité des résultats obtenus se trouve dans l'Annexe A.5.

Tableau 2.15: Composés gazeux émis lors de la décomposition thermique des trois acides di-carboxyliques

Composé	CO(mL)	HCNM (mL)	$CH_4 (mL)$	$\rm CO_2~(mL)$
Acide Adipique _{но} но он	$0,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 1,6$	0	$12,8 \pm 19,3$
Acide Azélaïque	$1,73 \pm 0,06$	$3,7\pm0,6$	0	0
Acide Sébacique	$0,8\pm0,2$	$1,7\pm0,1$	0	0

Les cartouches d'adsorbants avec HCNM ont été analysées en utilisant la spectrométrie de masse. Les valeurs moyennes des produits identifiés sont mises en évidence dans le tableau 2.16. La totalité des résultats est donnée dans l'Annexe A.6.

Tableau 2.16: Identification et valeurs moyennes d'hydrocarbures non-méthaniques obtenus au cours de la pyrolyse des acides di-carboxyliques

Composó		Macro components					
	1	%	2	%	3	%	
Acides di-carboxyliques							
Acide	Éthanol	84 ± 12	Acide acétique	12 ± 3	4-Pentèn-2-ol ou	3 ± 3	
Adipique	ou				Méthyl formate ou 2-		
	Acétone				Pentène,2,4-diméthyl		
Acide	Acétone	95 ± 2	Acide acétique	5 ± 2	-	-	
Azélaïque							
Acide	Acétone	83 ± 5	Acide acétique	9 ± 5	Acide butanoïque ou	4 ± 2	
Sébacique					Acide propénoïque		

Les trois acides donnent de l'acétone comme hydrocarbure non-méthanique majoritaire $(87 \pm 6 \%)$. Néanmoins, il faut noter que lors des deux premiers essais avec l'acide adipique en mars 2012 nous avons observé la présence d'éthanol au lieu de l'acétone. Les expériences ultérieures (juin-octobre 2012) n'ont jamais confirmé cette observation qui est liée aux conditions peu reproductibles de premiers essais avec les composés prédisposés à sublimation. Le deuxième HCNM le plus abondant est l'acide acétique $(9 \pm 4 \%)$. Les proportions observées ressemblent celles des acétates alcalins et alcalino-terreux. On peut donc penser que les acides di-carboxyliques vont réagir avec des oxydes de l'azote de la même façon que les carboxylates métalliques.

2.5.4 Celluloses

La cellulose est un polysaccaride composé de monomères de D-glucose, qui est représenté sous une forme linéaire (fig. 2.41) ou sous une forme cyclique (fig. 2.42). Sa forme cyclique (en représentation de Haworth) est plus stable que celle linéaire (0,02%). Le D-Glucose, aussi connu sous le nom de dextrose est un monosaccaride simple qu'on trouve dans les plantes. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques.



Figure 2.41: Formule structurelle linéaire du D-Glucose



Figure 2.42: Formule structurelle cyclique (projection de Haworth) de D-Glucose

Nous avons réalisé la décomposition thermique de trois composés dérivés de la cellulose :

- 1. la cellulose microcristalline
- 2. et deux éthers de cellulose :
 - (a) l'hydroxy-propyl cellulose
 - (b) et l'hydroxy-propyl méthyl-cellulose



Figure 2.43: Structure de la cellulose microcristalline (CMC)



Figure 2.44: Structure de l'hydroxypropyl cellulose (HPC)



Figure 2.45: Structure de l'hydroxypropyl méthyl-cellulose (HPMC)

Les figures 2.43 - 2.45 montrent la structure des composés soumis à la décomposition. Elles expliquent notre choix basé sur un nombre de groupements méthylènes important. En effet, nos expériences précédentes ont montré que l'efficacité de la réduction des NO_x dépendait du nombre des groupements méthylènes. Dans le cas de cellulose, il est facile de les changer donc a priori les celluloses pourraient être des additifs prometteurs pour la réduction des NO_x . La question reste ouverte en ce qui concerne les groupements aromatiques car leur efficacité n'a pas été confirmée expérimentalement.

La pyrolyse des celluloses (Fig. 2.46 et Fig. 2.47) donne :

- du monoxyde de carbone (CO),
- du dioxyde de carbone (CO_2) ,
- des hydrocarbures non méthaniques (HCNM),
- et du méthane (CH_4) .



Figure 2.46: Quantités de CO (a) et CO_2 (b) formés au cours de la pyrolyse des celluloses en fonction de la température

On constate que :

- Le monoxyde de carbone est émis entre 450°C et 850°C. On voit clairement que les trois composés donnent de larges pics multiples.
- Le dégagement de CO₂ a lieu entre 475°C et 625°C. La zone d'émissions du CO₂ est plus étroite par rapport au monoxyde de carbone (CO). La cellulose microcristalline donne un seul pic de dégagement. Les deux éthers de cellulose donnent de larges pics multiples.
- Les hydrocarbures non méthaniques sont émis entre 400 et 700°C. La cellulose microcristalline donne un seul pic étroit. Par contre, les deux éthers de cellulose montrent des pics multiples significatifs. Dans le cas d'hydroxy-propyl cellulose, un pic large et intense est accompagné par une large décroissance monotone jusqu'à 750°C.



Figure 2.47: Quantités de HCNM (a) et CH_4 (b) formés au cours de la pyrolyse des celluloses en fonction de la température

• Le méthane est émis dans un domaine de températures compris entre 450°C et 650°C. Comme précédemment, la cellulose microcristalline donne un seul pic d'émissions étroit de CH_4 et les deux éthers révèlent des pics multiples.

Le tableau 2.17 donne les valeurs moyennes des quantités de gaz émis. La totalité des résultats est donnée dans l'Annexe A.7.

Tableau 2.17: Quantité des différents composés gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des celluloses

Composé	CO	HCNM	CH_4	$\rm CO_2$
	(mL/g)	(mL/g)	(mL/g)	(mL/g)
$\begin{array}{c} \text{Cellulose} \\ \text{microcrystalline} \\ \begin{bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & $	$15,8 \pm 2,8$	$1,9 \pm 1,4$	$0,4 \pm 0,2$	$20,4 \pm 1,9$
$\begin{array}{c} Hydroxy-propyl \ cellulose \\ & \phantom{aaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaa$	$13,3 \pm 3,3$	$37,0 \pm 11,6$	$0,7 \pm 0,4$	$15,6 \pm 5,5$
Hydroxy-propyl méthyl-cellulose	$9,1\pm0,4$	$19,7 \pm 1,1$	0.9 ± 0.1	$23,1 \pm 2,6$

La quantité de CO_2 émise change peu pour les trois types de celluloses $(20 \pm 4 \text{ mL/g})$. Cette tendance est également observée pour le méthane $(0,7 \pm 0,3 \text{ mL/g})$. La situation avec les hydrocarbures non méthaniques est différente. La cellulose microcristalline dégage une quantité assez faible d'HCNM ($\approx 2 \text{ mL/g}$). Par contre, les deux éthers de cellulose en libèrent 10 à 20 fois de plus. La présence de la chaine hydrocarbonée linéaire (Figures 2.43 – 2.45) peut expliquer ce phénomène. A l'inverse, la quantité de CO est maximale pour la cellulose microcristalline. La comparaison avec les sels mono-carboxyliques montrent que la quantité de CO émise est supérieure pour les celluloses. La quantité du méthane est comparable avec celle des carboxylates métalliques à faible fraction d'hydrocarbures $f_{HC} \leq 0,1$. A l'inverse, le taux d'HCNM correspondant aux deux éthers de cellulose est similaire à quantité d'hydrocarbures non-méthaniques émise par les propionates ($f_{HC} \approx 0,25$).

L'analyse de cartouches d'adsorbants nous a permis d'identifier les hydrocarbures non-méthaniques. Les valeurs moyennes d'HCNM sont données dans le tableau 2.18. La totalité de résultats se trouve en Annexe A.8.

Composó	Macro components								
Compose	1	%	2	%	3	%			
	•		Celluloses						
Cellulose mi-	2-	44 ± 12	3-Furaldéhyde ou	27 ± 5	Furane	11 ± 3			
crocrystalline	Furanméthan		Furfural						
Hydroxy-	Acétone	26 ± 9	Butanol,	21 ± 3	Dipropylène	15 ± 1			
propyl			3-méthyl- ou		glycol ou Acide				
cellulose			2-Propanol,		Formic,				
			1,1'-oxybis ou		1-méthyléthyl				
			Oxirane,		ester ou				
			2-méthyl-		4-Pentèn-2-ol				
Hydroxy-	Éthanol	76 ± 15	1-Propene, 2-(1-	11 ± 9	Acide acétique	7 ± 6			
propyl			méthyléthoxy) ou						
méthyl-			Furfural						
cellulose									

Tableau 2.18: Résultats d'analyse des cartouches adsorbants pour les celluloses

Toutes les celluloses donnent des HCNM différents :

★ La cellulose microcristalline ne fournit que des composés cycliques comme le furanméthanol, le furfural et le furane (figures 2.48, 2.49 et 2.50). La structure cyclique de la cellulose (Fig. 2.42) explique la nature chimique des produits de sa décomposition thermique.



Figure 2.48: 2-Furanméthanol (furfuryle alcool)



Figure 2.49: Furfural (al-

déhyde hétérocyclique)



Figure 2.50: Furane

★ Les éthers de cellulose donnent majoritairement les composés à chaîne linéaire : l'acétone, l'éthanol, l'acide acétique, etc., également en accord avec la structure de ces composés (Figures 2.44 et 2.45).

Shen [2.47] a étudié la pyrolyse de la cellulose cristalline sous atmosphère d'azote. Il a trouvé que la quantité des composés formés dépendait de la température de la pyrolyse et du temps de résidence dans le réacteur. Le tableau 2.19 montre le rendement en composés

récoltés : gaz, bitumes (tar) et composés charbonnés (char), en fonction de la température et du temps de résidence. On constate l'augmentation de la quantité des gaz (+110%) et des bitumes (+85%) avec la température, par contre la quantité en composés charbonnés diminue drastiquement de 47% à 1%. Nos observations pendant les essais dans le cuve-pilote avec la cellulose microcristalline confirme ces résultats.

Tableau 2.19: Rendement des composés récoltés (les gaz, les bitumes, les produits charbonnés) après la décomposition thermique de la cellulose à différentes températures et temps de résidence [2.47]

Produits (wt %)		ſ	$Température: 530^\circ C$						
(,)	420°C	$470^{\circ}\mathrm{C}$	$530^{\circ}\mathrm{C}$	$580^{\circ}\mathrm{C}$	$630^{\circ}\mathrm{C}$	$680^{\circ}\mathrm{C}$	730°	0,88s	1,32s
Gaz	20,1	$24,\!8$	26,4	27,3	29,8	34,0	$42,\!5$	$29,\!6$	32,5
Bitumes	$_{30,6}$	60,9	68,9	72,2	$67,\! 6$	63,7	$56,\! 6$	63,1	60,1
Produits charbonnés	47,44	13,51	7,34	2,55	1,55	1,54	1,03	7,41	7,22

La quantité des produits gazeux sont présentés dans le tableau 2.20 [2.47]. Nos résultats sont assez similaires à ceux de Shen [2.47].

Tableau 2.20: Rendement des composés gazeux récoltés après la décomposition thermique de cellulose à différentes températures et temps de résidence d'après Shen [2.47]

Produits (wt.%)		Temp	$Température: 530^{\circ}C$					
	$420^{\circ}\mathrm{C}$	$470^{\circ}\mathrm{C}$	$530^{\circ}\mathrm{C}$	$580^{\circ}\mathrm{C}$	$630^{\circ}\mathrm{C}$	730°	0,88s	1,32s
CO	11,1	$13,\!8$	$14,\!5$	15,2	16,4	20,2	16,4	18,8
CO_2	8,6	9,8	10,1	9,6	9,6	9,5	9,6	10,2
$C_x H_y$	1,2	1,6	$1,\!9$	2,3	3,0	3,2	2,4	3,1
H_2	0,2	$0,\!3$	$0,\!3$	0,4	0,5	0,7	$0,\!3$	0,4

2.5.5 Polymères

Comme pour les celluloses, le choix du polypropylène et de l'acétate de polyvinyle est basé sur une valeur élevée de la fraction d'hydrocarbures ($f_{\rm HC}$) dans la structure moléculaire. En effet, nous avons déjà constaté que le taux de groupements méthyle et/ou méthylènes augmentait l'efficacité de la réduction de NO_x pour les carboxylates métalliques. On peut donc espérer que le polypropylène (Fig. 2.51) et l'acétate de polyvinyle (Fig. 2.52) seront des additifs prometteurs pour la réduction des NO_x.



Figure 2.51: Formule chimique du polypropylène (PP)



Figure 2.52: Formule chimique de l'acétate de polyvinyle (PVA)

La décomposition thermique des deux polymères donne des composés gazeux habituels :

- du monoxyde de carbone,
- du dioxyde de carbone,
- des hydrocarbures non méthaniques,
- et du méthane.

La cinétique d'émission des composés gazeux obtenus au cours de la pyrolyse du polypropylène et de l'acétate de polyvinyle en fonction de la température sont présentées sur les figures 2.53 et 2.54.



Figure 2.53: Quantités en CO (a) et CO_2 (b) formées au cours de la pyrolyse des polymères en fonction de la température



Figure 2.54: Quantités en HCNM (a) et CH_4 (b) formées au cours de la pyrolyse des polymères en fonction de la température

On constate que :

- La décomposition thermique commence à 400-450°C pour les deux polymères.
- L'émission de CO issue du polypropylène présente un pic unique étroit et asymétrique dans un domaine de températures limité (475-600°C). Par contre, le monoxyde de carbone émis dans le cas de l'acétate de polyvinyle est caractérisé par un large pic multiple avec plusieurs paliers entre 400°C et 950°C.

- La quantité de dioxy de carbone issue de la décomposition du polypropylène est faible tand is que la décomposition du polyviny le acétate est caractérisée par un pic multiple de $\rm CO_2$ significatif.
- Les hydrocarbures non-méthaniques sont émis essentiellement dans le domaine de 400 à 600°C mais une faible quantité est dégagée jusqu'à 900°C pour le polypropylène.
- Le méthane issu du polypropylène sort dans un domaine de températures limité (450-525°C). Par contre la pyrolyse de l'acétate de polyvinyle donne une émission de méthane dans un large domaine : de 400 à 750°C.

Les quantités moyennes en composés gazeux obtenues pendant la pyrolyse des deux polymères sont présentées dans le tableau 2.21. La totalité des résultats est donnée dans l'Annexe A.9. L'analyse des résultats montre que les deux polymères libèrent au cours de pyrolyse des hydrocarbures non-méthaniques et du méthane en quantités comparables. La quantité d'HCNM est similaire à celle du stéarate de calcium. L'émission de CO est de 5 à 6 fois supérieure dans le cas de l'acétate de polyvinyle. La même tendance est observée pour le dioxyde de carbone mais la différence est encore plus importante (d'un facteur de 10 à 20). La présence de groupements carboxyliques dans la structure de l'acétate de polyvinyle (émetteur principal d'oxydes du carbone) peut expliquer cette différence.

Tableau 2.21: Quantité des différents composés gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des polymères

Composé	m CO m (mL/g)	$\begin{array}{c} \rm HCNM \\ \rm (mL/g) \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathrm{CH}_{4} \\ \mathrm{(mL/g)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{(mL/g)} \end{array}$
Polypropylène $\begin{bmatrix} CH_3 \\ n \end{bmatrix}_n$	$6,2 \pm 0,2$	$56,0 \pm 6,4$	$1,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,6$
Acétate de polyvinyle H_3C	$31,4 \pm 7,2$	$41,3 \pm 10,6$	$2,4 \pm 1,6$	$24,3 \pm 3,4$

Les résultats de l'identification des HCNM sont présentés dans le tableau 2.22 et dans l'Annexe A.10. Le polypropylène donne essentiellement des alcènes, majoritairement du 2,4-diméthyle-1-heptène (figure 2.55) et du 3,6-diméthyle-1-heptène. Des alcanes (CH₄, isobutane) sont également présents en faible quantité. Cette situation ressemble celle de stéarates. De longues chaînes aliphatiques semblent à l'origine du comportement observé.

Les HCNM émis lors de la pyrolyse du polyvinyle acétate sont différents. Le composé majoritairement obtenu ($\approx 72\%$) est l'acide acétique. Des composés aromatiques (naphtalène, benzaldéhyde, ...) sont également présents en faible quantité.

Seymour et Westwood [2.48] ont étudié la pyrolyse de l'acétate de polyvinyle. Ils ont dispersé le polymère dans une matrice rigide de silice. Cette procédure permet l'utilisation

Composé	Macro components								
Compose	1	%	2	%	3	%			
		Celluloses							
Polypropylène	2,4-	2,4- 3,6-Diméthyle-1-							
	Diméthyle-	45 ± 10	10 heptène	14 ± 5	Isobutane	7 ± 7			
	1-heptène								
Polyvinyl	Acide				Naphtalène ou				
acétate	acétique	72 ± 8	Benzaldéhyde	8 ± 5	Acétophénone ou	7 ± 4			
			v		Benzène				

 Tableau 2.22: Résultats d'analyse des cartouches après la pyrolyse des polymères



Figure 2.55: Formule chimique du 2,4-diméthyle-1-heptène

de méthodes spectroscopiques. Ils ont trouvé, comme dans notre cas, de l'acide acétique ainsi que des composés polyoléfiniques et polycycliques aromatiques. Nos expériences confirment donc ces résultats [2.48].

2.5.6 Acides carboxyliques aromatiques

L'acide acétylsalicylique est un exemple d'acides carboxylique aromatique. L'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'aspirine, est une substance active dans de nombreux médicaments. La formule chimique de l'acide acétylsalicylique est présentée sur la figure 2.56.



Figure 2.56: Formule chimique de l'acide acétylsalicylique

La décomposition thermique de l'acide acétylsalicylique donne les composés gazeux suivant :

- du monoxyde de carbone,
- du dioxyde de carbone,
- des hydrocarbures non méthaniques.

Nous n'avons pas observé de méthane. Il est à noter que l'acide acétylsalicylique se sublime lors de la pyrolyse et bloque les tuyaux de sortie. Lors des deux essais effectués, la quantité de composés gazeux obtenue était différente liée à cette difficulté expérimentale. Par conséquent, les résultats de la décomposition thermique dans ce cas sont semi-quantitatifs.

Les courbes des quantités en composés gazeux obtenues au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique sont présentées sur les figures 2.57, 2.58, 2.59.



Figure 2.57: Quantité de CO formé au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique en fonction du temps (a) et de la température (b) (essai 30/11/2011)



Figure 2.58: Quantité de CO_2 formé au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique en fonction du temps (a) et de la température (b) (essai 30/11/2011)



Figure 2.59: Quantité de HCNM formé au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique en fonction du temps (a) et de la température (b) (essai 30/11/2011)

On peut constater que :

- L'acide acétylsalicylique se décompose essentiellement dans un intervalle de température compris entre 200 et 400°C.
- L'émission de monoxyde de carbone est très faible, la cinétique n'est pas bien distincte.
- Le dioxyde de carbone commence à émettre à partir de 400°C et il est présent jusqu'à la fin de l'essai à 1000°C.
- Les hydrocarbures non-méthaniques sortent dans un intervalle de température étroit compris entre 200 et 400°C.

Les quantités de composés gazeux mesurées lors de deux essais sont présentées dans le tableau 2.23.

Tableau 2.23: Quantités des différents composés gazeux obtenus au cours de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$	
Acide acétylsalicylique						
1	08/11/2011	$0,06 \pm 0,5$	$3,4 \pm 8,7$	0	$19,9 \pm 33,8$	
2	30/11/2011	$1,0 \pm 0,5$	$20,8 \pm 8,7$	0	$87,5 \pm 33,8$	

Le tableau 2.23 montre la différence drastique dans des quantités de gaz émis lors des deux essais. Le bouchage des tuyaux de sortie en est la cause principale. Après le premier

essai (08/11/2011) avec un débit de gaz de 20 L/h, nous avons augmenté celui-ci jusqu'à 70 L/h (30/11/2011) ce qui a permis d'augmenter la perméabilité du système.

Les résultats de l'identification des HCNM captés sur cartouches d'adsorbants sont affichés dans le tableau 2.24. L'acide acétique est le composé majoritaire.

Tableau 2.24: Résultats d'analyse de cartouches adsorbants obtenus lors de la pyrolyse de l'acide acétylsalicylique

Composé	Macro components								
Compose	1 %		2	%	3	%			
Acide acétylsa-	Acide	88 ± 4	Acide	9 ± 1	Anhydride	3 ± 1			
licylique	acétique		méthoxy-2-acétique		acétique				
			ou Acide acétique						
			phényle ester						

Ribeiro et al. [2.49] ont trouvé que l'acide acétique était le composé principal de la décomposition de l'aspirine. C'est une bonne confirmation de nos résultats.

2.5.7 Relations entre résultats de pyrolyse et efficacité de réduction des NO_x

Nous avons déjà effectué une analyse préliminaire des résultats obtenus pour les sels mono-carboxyliques métalliques (fin de la partie 2.5.2). La totalité des résultats sur la décomposition thermique ainsi que sur l'efficacité des additifs sur la réduction des émissions polluantes de NO_x lors des expériences dans la cuve-pilote nous a permis de détailler d'avantage et même de prédire le comportement des additifs prometteurs. On peut décrire deux étapes dans l'action des additifs au cours du processus d'agglomération :

★ Lors de la première étape entre 350-500°C et 1000°C, la décomposition thermique des additifs donne essentiellement les réducteurs potentiels des oxydes d'azote : CO, des alcanes (CH₄, l'isobutane), des cétones (l'acétone, le pentan-3-one, le butan-2-one), des alcènes (l'indécène-1, le dodécène-1, 2,4-diméthyle-1-heptène, ...), des alcools (le méthanol, l'éthanol, le propan-2-ol, le 4-penten-2-ol, ...) ou des acides carboxyliques et leur aldéhyde (l'acide acétique, l'acide butanoïque ou propenoïque, ...). Dans ce domaine de températures, les réactions directes de réduction des NO_x sont possibles mais peu efficaces.

★ Lors de la deuxième étape avec une température supérieure à 1000°C, la pyrolyse des composés primaires donne des « espèces-réducteurs » très actives. Ces espèces peuvent être moléculaires (H_2 , ...) ou radicalaires (CH_i° , OH° , ...). L'analyse bibliographique montre qu'il n'existe pas de résultats expérimentaux qui montrent la nature chimique exacte de ces espèces. Néanmoins, on peut établir certaines corrélations sur la base du tableau 2.25, qui regroupe les principaux résultats de pyrolyse des additifs étudiés.

			H	CNM		Réduction
Additif	f_{HC}	CO(mL/g)	(mL/g)	Composé	$CH_4 mL/g$	maximale
		(,)		majoritaire	1 , 0	de
						$NO_x[2.50]$
Formiates	0	$7,1\pm0,7$	$2,5 \pm 0,4$	Acide	$0,22 \pm 0,02$	$\approx 0\%$
				acétique		
				Méthanol		
Acétates	0,09-0,15	$4,6 \pm 2,2$	10 ± 4	Acétone	$1,3 \pm 0,4$	-55%
métalliques 3s-6s						
Acétates	0, 10 - 0, 12	$2,2\pm1,9$	9 ± 5	Acide	$0,10 \pm 0,07$	-5%
métalliques 3d				acétique		
Propionates	0,25-0,26	$8,8 \pm 1,2$	30 ± 5	Isobutane,	$2,0\pm0,3$	-58%
				Cétones		
Stéarates	0,67	$7,4 \pm 1,8$	55 ± 8	Alcènes	$6,4 \pm 1,3$	-40%

Acide adipique *	0,33	$4 \pm 2 *$	$23 \pm 16 *$	Acétone	*	-44%
Azélaïque *	0,45	17 ± 1 *	$37 \pm 6 *$	Acétone	*	-45%
Sébacique *	0,48	$8 \pm 2 *$	17 ± 1 *	Acétone	*	-67%
Acide acétyl	0,33	$1,0 \pm 0,5$ *	$21 \pm 9 *$	Acide	*	-27%
salicylique *				acétique		
Cellulose	$0,30/0,07^{**}$	16 ± 3	$1,9 \pm 1,4$	Dérivés de	$0,4 \pm 0,2$	_
microcristalline				furane		
Hydroxy propyl	$0,48/0,22^{**}$	13 ± 3	37 ± 12	Acétone	$0,7\pm0,4$	_
cellulose				Alcools		
Hydroxy propyl	$0,45/0,22^{**}$	$9,1\pm0,4$	20 ± 2	Ethanol	$0,9\pm0,1$	_
méthyl cellulose						
Polypropylène	0,57	$6,2 \pm 0,2$	56 ± 6	Alcènes	$1,1 \pm 0,2$	_
Polyvinyle	0,42	32 ± 7	41 ± 11	Acide	$2,4 \pm 1,6$	-12%
acétate				acétique		

Tableau 2.25: Principaux résultats de la décomposition thermique des additifs étudiés et leur efficacité lors du processus 'In-bed $deNO_x$ '

* Le composé se sublime lors de la pyrolyse (résultats semi-quantitatifs)

** Le taux de groupes méthyle/méthylène/méthine sans groupes -CH(OH)- ou -O-CH-

*** L'extrapolation sur 2 wt.% pour la comparaison avec les autres additives

On constate tout d'abord que dans les conditions du processus d'agglomération le monoxyde de carbone n'est pas un réducteur très efficace. Les formiates donnent une faible quantité de méthane et des hydrocarbures non-méthaniques. Malgré une quantité moyenne de CO émis par rapport aux autres composés, les formiates n'assurent pas la réduction de NO_x. Précédemment [2.51], la faible efficacité des carbonyles métalliques $M(CO)_n$ (M = Fe, Mo, Cr) a été également trouvé dans le procédé 'In-bed-deNO_x'. La pyrolyse des carbonyles métalliques donne essentiellement du monoxyde de carbone, le métal ou les oxydes métalliques en fonction des conditions de l'expérience [2.52, 2.53].

Les carboxylates métalliques et les composés à longue chaîne organique montrent de très bons résultats. La fraction hydrocarbures f_{HC} , ou le nombre des groupes méthyl – CH_3 , méthylène – CH_2 – ou méthine –CH= dans le composé en question, semble être un indicateur d'efficacité intéressant. Néanmoins, les additifs avec f_{HC} élevée donnent des produits de pyrolyse différents (étape 1) et les réducteurs finaux (étape 2) sont plus ou moins efficaces dans les conditions de l'agglomération.

Les composés avec des valeurs élevées de f_{HC} donnent habituellement une concentration

significative d'hydrocarbures non-méthaniques HCNM et du méthane qui augmente avec la f_{HC}. La longueur de la chaîne organique détermine la nature des HCNM. Les acétates de métaux alcalins et alcalino-terreux (ou de métaux du bloc s : 3 s (Na, Mg), 4 s (K, Ca) au 6 s (Ba)) avec f_{HC} = 0,09 – 0,15 dégagent essentiellement l'acétone. Les propionates métalliques du bloc s (f_{HC} = 0,25 – 0,26) donnent l'isobutane et des cétones plus lourdes. Finalement, les stéarates de Ca et Mg avec f_{HC} = 0,67 se limitent à des émissions d'alcènes. Tous les acides di-carboxyliques étudiés (adipique, azélaïque, sébacique : f_{HC} = 0,33 – 0,48) donnent également de l'acétone.

L'acétone, les cétones lourdes et l'isobutane sont des réducteurs très efficaces de NO_x dans les conditions d'agglomération. On divise par 2 ou par 3 les émissions polluantes de NO_x . Le pouvoir de réduction des NO_x par les alcènes est légèrement inférieur (-40%) mais cette estimation a été faite en utilisant l'extrapolation parce que la quantité de stéarates testée était faible (< 0,07 wt%).

La nature chimique du métal dans les carboxylates joue un rôle important. Les acétates de métaux 3d (Ni, Cu) avec $f_{HC} = 0, 10 - 0, 12$ dégagent de l'acide acétique au lieu de l'acétone. La nature du radical organique (aliphatique ou aromatique) dans les acides carboxyliques change également l'émission (acétone ou acide acétique). L'acide acétique ne semble pas être un réducteur efficace. La diminution de NO_x maximale est seulement de -27%.

La structure cyclique de la cellulose microcristalline et une faible valeur de $f_{\rm HC} = 0,07$ (sans compter les groupes –CH(OH)– et –O–CH–) conduit à une émission insuffisante d'HCNM qui sont majoritairement cycliques. De telles caractéristiques laissent penser que la cellulose microcristalline ne peut pas être un additif prometteur. Par contre, les éthers de cellulose (l'hydroxy-propyl-cellulose et l'hydroxy-propyl-méthyl-cellulose) semblent être des additifs intéressants car ils dégagent des quantités significatives d'acétone et d'alcools grâce aux radicaux organiques linéaires et à une $f_{\rm HC} = 0,22$ (sans compter les groupes –CH(OH)– et –O–CH–).

Parmi les polymères étudiés, l'acétate de polyvinyle émet de l'acide acétique en grande quantité ($f_{HC} = 0,42$). Comme nous l'avons déjà constaté, l'acide acétique est un réducteur plutôt médiocre. Par conséquent, le taux de réduction des NO_x n'est que -12%. Le polypropylène donne une grande quantité d'alcènes ($f_{HC} = 0,57$) comparable à celle des stéarates métalliques ($f_{HC} = 0,67$). Cette similitude vient très certainement des très longues chaînes aliphatiques présentes dans sa structure polymérique. On peut donc imaginer que le polypropylène pourrait être un additif intéressant.
2.6 Conclusions

L'étude de la décomposition thermique de 5 classes d'additifs pour la réduction de NO_xlors de processus d'agglomération nous a permis :

✓ d'établir le schéma de l'action des additifs avec une première étape entre 350 - 500°C et 1000°C pendant laquelle les composés primaires issus de la pyrolyse sont émis, et une deuxième phase (T > 1000°C) qui donne naissance aux « espèces-réducteurs » efficaces de NO_x dont la nature moléculaire et/ou radicalaire n'est pas confirmé expérimentalement.

✓ Les études concernant la 1^{ère} étape montrent l'émission de 4 composés principaux lors de la pyrolyse : les oxydes de carbone CO et CO₂, le méthane et des hydrocarbures non-méthaniques HCNM. L'émission de CO dépend du nombre de groupements carboxyle -O-C(=O)-, celle du méthane et d'HCNM augmentent avec le taux d'hydrocarbures, f_{HC}, paramètre qui est proportionnel au nombre de groupements méthyl $-CH_3$, méthylène $-CH_2-$ et/ou méthine -CH= dans la structure moléculaire d'un composé.

✓ La nature des HCNM émis dépend (i) de la longueur de chaîne organique aliphatique,
(ii) de la nature du radical organique (aliphatique vs. aromatique) et (iii) de la nature du métal présent (bloc s ou bloc d).

✓ Les additifs les plus prometteurs sont des composés avec un taux d'hydrocarbures relativement élevé, $0,1 \le f_{HC} \le 0.5$, possédant des chaines aliphatiques de taille moyenne (de 2 à 8 atomes), et qui donnent les produits primaires de la pyrolyse sous forme de cétones et d'alcanes. L'efficacité des alcènes et des alcools nécessitent une confirmation complémentaire.

✓ Les additifs peu efficaces sont ceux qui émettent le monoxy de de carbone CO et les acides carboxyliques (CH₃COOH, ...).

Références

- [2.1] Y. A. LEVENDIS et D. L. WISE. Method for simultaneously removing SO_2 and NO_x pollutants from exhaust of a combustion system. US. Patent 5312605. Mai 1994.
- [2.2] A. A. PATSIAS et al. « Calcium based sorbents for simultaneous NO_x/SO_x reduction in a down-fired furnace ». Dans : *Fuel* 84 (2005), p. 1864–1873.
- [2.3] W. YANG et al. « Characteristics of sodium compounds on NO reduction at high temperature in NO_x control technologies ». Dans : *Fuel Processing Technology* 89 (2008), 1317 1323.
- [2.4] W. NIMMO et al. « Simultaneous reduction of NO_x and SO₂ emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate ». Dans : *Fuel* 83 (2004), p. 149–155.
- [2.5] W. NIMMO et al. « Calcium magnesium acetate and urea advanced reburning for NO control with simultaneous SO₂ reduction ». Dans : *Fuel* 83 (2004).

- [2.6] S. NIU et al. « Experimental study on nitric oxide reduction through calcium propionate reburning ». Dans : *Energy* 36 (2011), p. 1003–1009.
- [2.7] W. YANG, J. ZHOU et M. LIU. « Combustion process and nitrogen oxides emission of Shenmu Coal Added with Sodium Acetate ». Dans : *Energy Fuels* 21 (2007).
- [2.8] W. J. HALL et P. T. WILLIAMS. « A novel additive for the reduction of acid gases and NO_x in municipal waste incinerator flue gas ». Dans : *Waste Manage* 24 (2006).
- [2.9] J. STECIAK, Y. LEVENDIS et D. WISE. « Effectiveness of calcium magnesium acetate as dual SO₂-NO_x emission control agent ». Dans : *Environ Energy Engng* 41.3 (1995), p. 712–722.
- [2.10] V. M. ZAMANSKY et al. « Reactions of Sodium Species in the Promoted SNCR Process ». Dans : Combustion and Flame 117 (1999), p. 821–831.
- [2.11] S. LEE et al. « Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives ». Dans : *Combustion and Flame* 141 (2005), 200–203.
- [2.12] A. ATAL, J. STECIAK et Y. A. LEVENDIS. « Combustion and SO₂-NO_x emissions of bituminous coal particles treated with calcium magnesium acetate ». Dans : *Fuel* 74.4 (1995), p. 495–506.
- [2.13] V. M. ZAMANSKY et al. Promotion of selective non-catalytique reduction of NO by Sodium carnonate. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute. 1998.
- [2.14] J. I. SHUCKEROW et C. D. LIVENGOOD. « Control of air toxin particulate and vapor emissions after coal combustion utilizing calcium magnesium acetate ». Dans : *Resources, Conservation and Recycling* 16 (1996), p. 15–69.
- [2.15] A. M. RUBINSHTEIN et V. I. YAKERSON. Dans : Zh. obshch. khirnii 30.2789 (1960).
- [2.16] A. M. RUBINSHTEIN et V. I. YAKERSON. Dans : Zh. obshch. khirnii 30.3153 (1960).
- [2.17] A. M. RUBINSHTEIN et V. I. YAKERSON. Dans : *Kinetika i kataliz* 2.118 (1961).
- [2.18] V. I. YAKERSON et A. M. RUBINSHTEIN. Dans : *Kinetika i kataliz* 2.118 (1961).
- [2.19] V. I. YAKERSON, E. A. FEDOROVSKAYA et A. M. RUBINSHTEIN. Dans : Dokl. AN SSSR 140.626 (1961).
- [2.20] V. D. NEFEDOV, M. A. TOROPOVA et l. A. SKUL'SKII. Dans : *Zh. fiz. khimii* 29.2236 (1955).
- [2.21] V. YAKERSON. « Mechanism of thermal decomposition of salts of carboxylic acids ».
 Dans : Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk 6 (1963).
- [2.22] V. YAKERSON et A. RUBINSHTEIN. « Mechanism of the methane decomposition of sodium acetate ». Dans : *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*, Seriya Khimicheskaya 7 (juil. 1966), p. 1278–1281.

- [2.23] P. BARBIER et L. ROUX. « Action de la chaleur sur les acétones ». Dans : Bull. soc. Chim. 46.268 (1886).
- [2.24] E. PEYTRAL. « Sur le mode de décomposition pyrogénée, à haute température, de la propanone ». Dans : *Bull. soc. Chim.* (1921).
- [2.25] C. N. HINSHELWOOD et W. K. HUTCHISON. « A homogeneous unimolecular reaction – the thermal decomposition of acetone in the gaseous state ». Dans : *Proc. R. Soc. Lond. A* 111 (1926).
- [2.26] F. O. RICE et R. E. VOLLRATH. « The thermal decomposition of acetone in the gaseous state ». Dans : Proc. Nalt. Acad. Sci. USA 15.9 (1929), p. 702–705.
- [2.27] J. E. BRADY et F. SENESE. Chemistry: Matter and Its Changes. Wiley, 2004.
- [2.28] B. PREDEL, M. HOCH et M. J. POOL. Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria: A Practical Introduction. Springer, 2010.
- [2.29] P. PAPON, J. LEBLOND et P. . MEIJER. The Physics of Phase Transition Concepts and Applications. Springer, 1999.
- [2.30] T. I. A. for the PROPERTIES OF WATER et STEAM. Guideline on the Use of Fundamental Physical Constants and Basic Constants of Water. 2001.
- [2.31] K. SALO et al. « Aerosol Volatility and Enthalpy of Sublimation of Carboxylic Acids ». Dans : J. Phys. Chem. A 114 (2010), 4586–4594.
- [2.32] M. RIBEIRO DA SILVA, M. MONTE et J. RIBEIRO. « Vapour pressures and the enthalpies and entropies of sublimation of five dicarboxylic acids ». Dans : J. Chem. Thermodynamics 31 (1999), 1093–1107.
- [2.33] M. JUDD, B. PLUNKETT et M. PORE. « The thermal decomposition of calcium, sodium, silver and copper (II) acetates ». Dans : Journal of Thermal Analysis 6 (1974), p. 555–563.
- [2.34] M. JUDD et M. PORE. « Energy of activation for the decomposition of the alkalineearth carbonates from thermogravimetric data ». Dans : Journal of Thermal Analysis 4 (1972), p. 31–38.
- [2.35] S. SCHELLER et al. « The key nickel enzyme of methanogenesis catalyses the anaerobic oxidation of methane ». Dans : *Nature* 465 (2010), p. 606–609.
- [2.36] F. KENFACK et H. LANGBEIN. « Synthesis and thermal decomposition of freezedried copper-iron formats ». Dans : *Thermochimica Acta* 426 (2005), 61–72.
- [2.37] B. MALECKA et A. LACZ. « Thermal decomposition of cadmium formate in inert and oxidative atmosphere ». Dans : *Thermochimica Acta* 479 (2008), 12–16.
- [2.38] M. U. ALZUETA et al. « Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide ». Dans : *Combustion and Flame* 160 (2013), 853–860.
- [2.39] J. S. FRANCISCO. « Mechanistic study of the gas-phase decomposition of methyl formate ». Dans : J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), p. 10475–10480.

- [2.40] M. AFZAL, P. BUTT et H. AHMAD. « Kinetics of thermal decomposition of metals acetates ». Dans : Journal of Thermal Analysis 37 (1991), p. 1015–1023.
- [2.41] A. PATSIAS et al. « Characterisation of a Process for the In-Furnace Reduction of NO_x, SO₂, and HCl by Carboxylic Salts of Calcium ». Dans : *Ind. Eng. Chem.Res.* 44 (2005), p. 4484–4494.
- [2.42] J. C. DE JESUS et al. « Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques ». Dans : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 228 (2005), p. 283–291.
- [2.43] V. LOGVINENKO et al. « Thermal decomposition of bismuth stearates ». Dans : J. Therm. Anal. Calor. 74 (2003), 407–411.
- [2.44] A. V. LYUSHINSKII. « Double mixtures of ultrafine metal powders: production, rolling and sintering ». Dans : *Powder Metallurgy Metal Ceram.* 47 (2008), p. 5–6.
- [2.45] J. H. PARK et al. « Adsorption and desorption characteristics of barium oxide at high temperature ». Dans : *Appl. Surf. Science* 256 (2010), 5528–5532.
- [2.46] S. GAL, T. MEISE et L. ERDEY. « On the thermal analysis of aliphatic carboxylic acids and their salts ». Dans : *Journal of Thermal Analysis* 1 (1969), p. 159–170.
- [2.47] D. K. SHEN et S. GU. « The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products ». Dans : *Bioresource Technology* 100 (2009), 6496 6504.
- [2.48] R. C. SEYMOUR et A. R. WESTWOOD. « The pyrolysis of polyvinyl acetate supported on silica ». Dans : *European Polymer Journal* 7 (1971), p. 419–432.
- [2.49] Y. RIBEIRO et al. « Thermal decomposition of acetylsalicylic acid (aspirin) ».
 Dans : Thermochimica Acta 279 (1996), 177 181.
- [2.50] M. MILOCHOVA. Diminution in-bed des émissions de NO_x dans les fumées d'agglomération. Rapport final du projet de recherche entre le LPCA EA 4493 (ULCO) et la Société Arcelor Mittal Dunkerque. Mai 2013.
- [2.51] Modélisation des émissions de NO_x , propriétés mécaniques de l'aggloméré et de la densité des aciers. Rapport final du projet de recherche entre le LPCA UMR CNRS 8101 (ULCO) et la Société Arcelor Dunkerque. 2008.
- [2.52] C. VOLLMER et C. JANIAK. « Naked metal nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids: Easy synthesis and stabilization ». Dans : Coord. Chem. Rev. 255 (2011), 2039–2057.
- [2.53] A. A. UELSKIY, A. V. GREBENNIKOV et P. A. STOROZHENKO. « Carbonyl materials: Preparation, properties, and application ». Dans : *Polymer Science Series D* 4 (2011), p. 228–235.

Étude de la composition et des structures de produits agglomérés

3.1 Étude bibliographique de la composition des agglomérés

3.1.1 Matières premières du processus d'agglomération

Les matières premières du processus d'agglomération sont constituées de minerais de fer, de combustibles, de fondants et de fines de retour.

3.1.1.1 Minerais de fer

Les minerais contenant du fer sont très nombreux, mais un nombre limité d'entre eux sont utilisés comme source de matière première. Les minerais de fer sont concentrés en gisements et chaque gisement contient plusieurs minerais différents. Il existe plus de quinze types de gisements différents. Seuls les minerais les plus fréquemment utilisés en sidérurgie sont présentés dans la partie qui suit :

- <u>Gisement « Quartzites ferrugineux »(SiO₂ + FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄)</u> : Ces gisements contiennent principalement de la silice (SiO₂) et des oxydes de fer. Ces formations apparaissent dans les vieux socles précambriens du monde : Amérique du Nord, Brésil, Venezuela, Afrique, Scandinavie, Russie, Ukraine, Inde, Australie [3.1]. Les quartzites ferrugineux ont des teneurs de fer variant entre 25 et 45%. Les principaux minerais issus de ce gisement sont :
 - 1. la jaspillite (mélange de quart
z ${\rm SiO}_2$ et d'hématite ${\rm Fe_2O_3}),$
 - 2. l'oligiste (hématite rouge Fe_2O_3),
 - 3. la magnétite (Fe_3O_4) ,

- Les minerais riches en hématite (Fe_2O_3) : Ces minerais sont formés aux dépens des quartzites ferrugineux par lessivage de la silice dans des conditions géologiques et géographiques bien définies. La plupart des ces gisements apparaissent au Canada, aux États-Unis, au Venezuela, au Brésil, en Inde, en Mauritanie, et en Australie. Ils constituent de grandes masses à teneur en fer très élevée (65% environ). Leur composition chimique est bien identifiée avec Fe_2O_3 comme composé principal. On retrouve aussi de la magnétite résiduelle (Fe_3O_4), de la silice (SiO₂), des petites quantités d'alumine (Al_2O_3) (1 à 2%) et rarement du phosphore (P) (<0,1%). Ces minerais constituent plus de 65% des minerais importés en Europe.
- Minerais de ségrégation dans les roches acides : Ces minerais sont intéressants par leur teneur en fer élevée. Ils sont associés à des laves acides et sont constitués de magnétite (Fe₃O₄), d'oligiste (hématite rouge Fe₂O₃) et d'apatite (Ca₅(PO₄)₃(OH,Cl,F)). Les teneurs en fer varient entre 50 et 71% avec 0,8 à 2% de phosphore (P). On retrouve également des alcalins, du titane (Ti) et du vanadium (V).
- <u>Minerais oolithiques</u>: Les minerais de fer oolithiques sont très répandus. Ils ont constitué la base des approvisionnements de plusieurs sidérurgies européennes et, en particulier, la sidérurgie française. Ces minerais sont caractérisés par une grande variété de constituants : limonite (FeO(OH)), hématite rouge (Fe₂O₃), magnétite (Fe₃O₄), sidérose (FeCO₃), pyrite (FeS₂), quartz (SiO₂) et calcite (CaCO₃).

En résumé, on s'aperçoit que la plupart des gisements exploités ont une teneur en fer comprise entre 25 et 70% [3.1, 3.2]. Les principaux minerais de fer sont des minerais oxydés, des minerais sulfurés, des carbonates et des silicates. Les caractéristiques minéralogiques des minéraux présents sont résumées dans le tableau 3.1.

Type	Minerai de fer	Formule chi- mique	Couleur	$\begin{array}{c} Densité \\ (g/cm^3) \end{array}$	Teneur max. en fer, % en masse
Oxyde	Magnétite	$\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4}$	noir	$5,\!17$	72,4
Oxyde	Martite	Fe_3O_4 , Fe_2O_3	rouge foncé	$5,\!1-5,\!2$	-
Oxyde	Hématite	$\rm Fe_2O_3$	rouge	5,26	69,9
Hydroxyde	Limonite	$2 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 \cdot 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$	brun	$3,\!6-4,\!0$	59,8
Hydroxyde	Goethite	$\mathrm{Fe_2O_3}\cdot\mathrm{H_2O}$	noir, brun	$4,\!0-4,\!4$	62,9
Hydroxyde	Hydrohématite	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}\cdot\mathrm{nH}_{2}\mathrm{O}$	rouge	$4,\!2-4,\!6$	69,0
		$(n \sim 0, 1)$			
Carbonate	Sidérose	${\rm FeCO}_3$	marron	$3,\!9$	48,8

 Tableau 3.1: Caractéristiques minéralogiques des minéraux employés en sidérurgie [3.2]

Les oxydes de fer sont les constituants essentiels de tous les minerais riches, d'où leur nom « d'oxydes prédominants ».

★ La magnétite, formule chimique Fe_3O_4 (72,3% en fer) possède une couleur noire, un éclat métallique et est souvent accompagnée d'impuretés comme la silice, la chaux, l'alumine ou le phosphore.

* L'hématite, Fe_2O_3 contient 69,9% en masse de fer. Une petite proportion du fer peut être remplacée par de l'aluminium, du vanadium et du titane.

★ La martite ($Fe_3O_4 + Fe_2O_3$) provient de l'oxydation de la magnétite, transformée en hématite avec conservation des formes extérieures des cristaux de magnétite.

Les minerais hydroxydes sont la limonite, la goethite et l'hydro-hématite.

★ La limonite (ou hématite brune) $FeO(OH) \cdot nH_2O$ (62,85% en fer ; 27,01% en oxygène et 10,14% en eau). Les limonites sont également une source importante de minerais à travers le monde. Elles sont à la fois oxyde et hydroxyde de fer.

★ La goethite et la lépidocrocite possèdent une même formule FeO(OH). Ce sont deux hydroxydes de fer qui ont des propriétés très voisines.

Les carbonates

Parmi les carbonates, seule la sidérose $FeCO_3$ est un constituant important de certains minerais de fer. Lorsqu'elle est pure, elle contient 48,8% de fer mais celui-ci est souvent partiellement remplacé par du magnésium, du manganèse ou du calcium, les teneurs en fer les plus courants de la sidérose variant entre 40 et 45%.

Les sulfures

La pyrite FeS₂ (46,55% en fer et 53,45% en soufre) n'est jamais utilisée directement pour la production du fer à cause de l'effet fragilisant du soufre sur les alliages ferreux.

La gangue :

Dans un minerai de fer, on distingue généralement les minéraux ferrifères et les minéraux non ferrifères. Les minéraux ferrifères sont les composés contenant du fer, tels que les oxydes de fer, les hydroxydes de fer et les sels de fer comme ceux présentés précédemment. A l'opposé, les minéraux non ferrifères ne contiennent pas de fer, et sont associés à la gangue et aux impuretés. La gangue est généralement constituée de silice (SiO_2) , de chaux (CaO), d'alumine (Al_2O_3) , et de magnésie (MgO) [3.1, 3.2]. Les composés constituants la gangue sont très importants car ils contribuent à la formation de la « colle » entre les particules au cours du procédé d'agglomération. Par ailleurs, les impuretés se divisent en deux types : celles qui sont utiles et celles qui sont nocives. Les impuretés utiles correspondent aux Mn, Cr, Ni, V, W, ou Mo et améliorent la qualité de l'acier. Les impuretés nocives détériorent la qualité de l'acier (S, P, As), ou diminuent la durée de vie du haut fourneau (Zn, Pb).

3.1.1.2 Combustible : poussière de coke et de charbon

La présence de combustible permet d'effectuer la cuisson du mélange. Le combustible utilisé dans le processus d'agglomération peut appartenir à trois familles :

- La poussière de coke provenant du criblage à la cokerie. Elle convient très bien car elle ne présente pas d'inconvénient par exemple la présence de soufre au cours de la combustion. Elle peut être consommée jusqu'à 100%. Sa teneur en carbone est de 85 à 88%, sa teneur en cendres de 10 à 13%.
- 2. Le coke de pétrole peut être utilisé pour l'agglomération afin de profiter de ce sous-produit qui provient des raffineries. Il a un pouvoir calorifique plus important. Mais il ne peut être utilisé qu'en quantités limitées dans le mélange à cause des ses inconvénients :
 - \rightarrow la présence de soufre,

→ la présence de matière volatile (l'hydrogène, le méthane et divers composants minoritaires comme l'acétylène, l'éthylène ou les oxydes de carbone),

- ➤ la présence de goudron.
- 3. Les charbons naturels, tels que l'anthracite et les fines maigres (charbon dit maigre parce qu'il contient moins de 10% de matières volatiles) n'ont pas d'inconvénient et peuvent être utilisés à 100%.

3.1.1.3 Fondants

Les fondants utilisés sont le castine (CaCO₃), le chaux vive (CaO), le dolomie (CaCO₃, MgCO₃). Le rôle des fondants est d'abaisser la température de fusion de mélange. Les températures de fusion de CaO et Fe_2O_3 sont respectivement 2927°C et 1597°C. Par contre, le mélange de CaO · Fe_2O_3 a une température de fusion moyenne inférieure à ces deux composés (1216°C) (tableau 3.2).

Composé	Température de fusion(°C)
CaO	2927
$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	1597
$CaO \cdot Fe_2O_3$	1216

 Tableau 3.2:
 Température de fusion [3.3]
 Galaxy
 <thGalaxy</th>
 Galaxy
 Galax

Le mélange de Fe_2O_3 et CaO se forme un eutectique, qui est présenté sur la figure 3.1. L'interaction entre CaO et Fe_2O_3 provoque la baisse de la température de fusion. Nous remarquons que la température de fusion de mélange dépend de proportion d'oxyde de fer. Fe_2O_3 est soluble dans CaO, à l'état solide à la température minimale de 1216°C.

3.1.1.4 Les fines de retour

Les fines de retour sont constituées de particules d'aggloméré (<5 mm). Elles ne peuvent pas être consommées dans les hauts fourneaux car elles n'ont pas suffisamment de



Figure 3.1: Diagramme de phase de système $CaO-Fe_2O_3-O_2$ pour une pression partielle en O_2 de 1 atm. [3.4]

résistance mécanique pour supporter l'écrasement. Elles sont donc retournées au processus d'agglomération. Il existe deux types de fines de retour :

≻ Les fines de retour chaudes, qui proviennent du criblage de l'aggloméré immédiatement après sortie du lit d'agglomération. Leur rôle principal est d'élever la température du mélange et de favoriser la productivité en stabilisant les conditions d'humidité du mélange. A Arcelor Mittal Dunkerque, un essai de suppression des fines de retour chaudes a été réalisé. Il avait pour objectif de diminuer le coût d'entretien des cribles et de rationaliser la gestion de l'alimentation de la chaîne. Cependant, cet essai a entraîné une diminution de la productivité de $5t/m^2/j$ sur des périodes de marches équilibrées [3.5] le projet de suppression des fines chaudes a donc été abandonné,

➤ Les fines de retour froides sont issues du criblage de l'aggloméré refroidi avant l'envoi au haut-fourneau. L'objectif de l'opérateur dans le dosage des fines de retour est d'assurer une consommation des fines de retour à hauteur de ce que la chaîne produit.

3.1.2 Composition générale des agglomérés

Les facteurs qui influencent la qualité des agglomérés incluent : a) la granulométrie et la composition des matières premières (minerais de fer, combustibles, fondants); b) les quantités relatives de matières premières introduites dans le mélange; c) la composition minéralogique des minerais; et d) le profil thermique du processus d'agglomération [3.6–3.8]. Les réactions d'agglomération transforment les matières premières en aggloméré poreux mais plus résistant physiquement [3.9]. Ces réactions peuvent être divisées en deux étapes à l'état solide et une étape à l'état liquide [3.10]. Dans une première étape, les phases de ferrites de calcium sont formées à partir d'oxydes de fer contenus dans les minerais et d'oxyde de calcium. Dans une deuxième étape, à l'état liquide, les composés de la gangue commencent à se dissoudre et réagissent avec les ferrites de calcium. Enfin, dans l'étape de refroidissement, le développement de la micro-structure des agglomérés est complété par la solidification et la précipitation.

Dans la littérature scientifique, il est indiqué que le produit aggloméré contient principalement quatre phases : les oxydes de fer (hématite, magnétite), les ferrites, le silicate, les verres [3.9–3.14]. Scarlett, 2004 [3.9, 3.11] a précisé la composition des phases en présence de minerais riches en hématite : les oxydes de fer (environ 40 - 70% en volume), les ferrites surtout les silicoferrites de calcium et d'aluminium (SFCA) (20-50% en volume), les verres (~ 10% en volume) et le silicate de calcium Ca₂SiO₄ (~ 10% en volume). Les agglomérés de l'atelier d'agglomération de société Baosteel, par exemple, qui sont obtenus à partir de minerais à faible teneur en SiO₂ présentent les compositions suivantes : hématite (8 - 15% en masse), magnétite (30 - 40% en masse), ferrite de calcium (25 - 50% en masse) et composés divers (10 - 18% en masse) [3.14]. D'après un rapport interne d'Arcelor Mittal [3.5], l'aggloméré de minerai de fer qui résulte de la cuisson est constitué de phases ferrifères cristallisées : les oxydes de fer purs (hématite, magnétite), les oxydes de fer combinés à la gangue (essentiellement des ferrites de calcium et de magnésium) et une gangue silicatée.

3.1.3 Cristallochimie des composés présents

3.1.3.1 Hématite Fe₂O₃

L'hématite cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al_2O_3) et appartient au groupe d'espace R-3cH (figure 3.2). Ses paramètres de maille sont a = 5,43 Å et $\alpha = 55^{\circ}16$ '. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les ions O²⁻ forment un réseau hexagonal compact ; les ions Fe³⁺ occupent les deux-tiers des sites octaédriques. Chaque ion Fe³⁺ est donc entouré de six anions O²⁻.

Blake et al. [3.15] ont également indiqué que le modèle de structure rhomboédrique de l'hématite proposé par Pauling et Hendricks peut être converti en structure hexagonale. Les paramètres de maille dans cette structure hexagonale sont présentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3: Paramètres de maille de l'hématite

Mailla have genele	$a = 5,038 \pm 0,002 \text{\AA}$	$c/a = 2,733 \pm 0,015$
Mame nexagonale	$c = 13,772 \pm 0,012 \text{ Å}$	Z = 6



Figure 3.2: Structure cristallographique de l'hématite

3.1.3.2 Magnétite Fe_3O_4

La magnétite Fe_3O_4 cristallise dans le système cubique faces centrées, le paramètre de maille étant a = 8,3941 Å. C'est une structure spinelle inversée $(Fe^{3+})_{tet}(Fe^{2+}Fe^{3+})_{oct}(O_4^{2-})$ où les sites tétraédriques sont occupés par les ions Fe^{3+} et les sites octaédriques sont partagés entre les ions Fe^{2+} et les ions Fe^{3+} [3.16]. La structure de magnétite est présentée sur la figure 3.3. Les cations des sites tétraédriques Fe^{3+} sont représentés en bleus, ceux des sites octaédriques (Fe^{2+}/Fe^{3+} 50/50) en rouges et les anions d'oxygène en blanc.



Figure 3.3: Structure cristallographique de la magnétite Fe_3O_4

3.1.3.3 Magnétite substituée et ferrites

La magnétite dans l'aggloméré est souvent dopée par différents cations comme Ca, Mg, Mn, Al, Si. Les cations de substitution ont différentes préférences pour les sites octaédriques et tétraédriques. Les ions non-magnétiques Ca, Mg et Si occupent des sites tétraédriques tant dis que le Mn préfère les sites octaédriques [3.16–3.18]. Gérardin [3.18] a montré que par réaction entre solides, il est possible de dissoudre partiellement la ferrite de calcium $CaFe_2O_4$ dans la magnétite Fe_3O_4 à 1200°C. Le taux maximum de substitution du cation Fe^{2+} par le cation Ca^{2+} est de 20% atomique. Dans la solution solide de type spinelle, les ions Ca^{2+} se placent presque exclusivement en site tétraédrique et forment $Ca_xFe_{3-x}O_4$ (avec x = 0 - 0, 2). Gomes [3.16] a indiqué que la magnétite peut contenir principalement du magnésium, avec la formule chimique $MgFe_2O_4$. La magnétite peut également contenir les éléments Mn, Ca et Si, mais en faible quantité. Les résultats sont compatibles avec la formule chimique $Fe_{2,08}Mg_{0,75}Mn_{0,11}Ca_{0,04}Si_{0,02}O_4$ et la formule cristallochimique $[Fe_{0,92}^{2+}Ca_{0,06}^{2+}Si_{0,02}^{4+}]_{tetra}[Fe^{3+}Fe_{0,16}^{2+}Mg_{0,73}^{2+}Mn_{0,11}^{2+}]_{octa}O_4$ qui correspond à une distribution des cations sur les sites octaédriques et tétraédriques de la structure spinelle [3.16]. En outre, le cation Mg^{2+} dans $MgFe_2O_4$ peut être substitué par Ca^{2+} pour former $Mg_{1-x}Ca_xFe_2O_4$ [3.19]. Huffman, 1981 [3.20] a détecté une phase de ferrite de calcium et de magnésium dans des spectres d'aggloméré mesurés par spectroscopie Mössbauer (figure 3.4). Les deux agglomérés présentent ici les pics caractéristiques de l'hématite



Figure 3.4: Spectres Mössbauer de deux agglomérés qui présentent une bonne performance (en haut) et une mauvaise performance (en bas) [3.20]

et de la magnétite substituées par le calcium et le magnésium. En plus, un ensemble

de pics larges paramagnétiques dérivés de phases de verre et de ferrite de calcium est également mesurable. Ils ont également indiqué que l'aggloméré qui présente une mauvaise performance contient environ deux fois plus de phase de verre que celui qui présente de bonnes performances (28% en masse de fer dans les phases paramagnétiques pour l'aggloméré présentant de mauvaises performances par rapport à 13% pour l'aggloméré présentant de bonnes performances).

3.1.3.4 Silicoferrites de calcium et d'aluminium

Les silicoferrites de calcium et d'aluminium (SFCA) sont une solution solide des quatre oxydes : CaO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂. Les silicoferrites de calcium et d'aluminium sont considérés comme une phase de liaison très importante dans les agglomérés où ils jouent un rôle de collage [3.9, 3.11, 3.12, 3.21–3.25]. Le type et la morphologie de la phase SFCA dépend de la composition chimique des composés agglomérés et aussi des conditions de processus d'agglomération. Les SFCA ont été étudiés largement en raison de leur rôle important en matière de qualité des agglomérés, tels que les paramètres de résistance mécanique, de réductibilité, et de dégradation de réduction. La formation de ces phases est prédominante sur la réaction à l'état solide, surtout dans le système CaO - Fe₂O₃. La figure 3.5 présente un schéma de réaction proposée au cours du procédé d'agglomération pour former les silicoferrites de calcium et d'aluminium.



Figure 3.5: Schéma des réactions au cours du processus d'agglomération [3.10]

Quelques formules détaillées de ces ferrites dans divers agglomérés sont présentées dans un certain nombre de travaux : $5CaO.2SiO_2.9(FeAl)_2O_3$ [3.6] ou $5CaO.xSiO_2.yFe_2O_3.zAl_2O_3$ avec x+y+z = 12 [3.26]. Cependant le mécanisme de formation et la composition chimique de SFCA ne sont pas clairement compris. Le diagramme de phase pour le système Fe₂O₃ – CaO – Al₂O₃ – SiO₂ est montré sur la figure 3.6. La surface ombrée montre la zone où la plupart du SFCA est formé pendant l'agglomération.



Figure 3.6: Diagramme de phase pour le silicoferrites de calcium et d'aluminium SFCA [3.11]

3.1.4 Qualité des agglomérés

3.1.4.1 Tests mécaniques

Les agglomérés sont caractérisés non seulement par la composition de leurs phases et de leurs microstructures mais aussi par leurs propriétés physiques et mécaniques qui sont déterminées par des méthodes standard (ISO). La qualité des agglomérés est évaluée par certains tests mécaniques : indice de réductibilité, indice de dégradation et indice de résistance à froid.

L'indice de réductibilité (IR), déterminé selon la norme ISO permet d'évaluer le comportement de réduction des agglomérés. Ce test est effectué avec la fraction granulométrique 10 - 12, 5 mm qui est réduit en isotherme à 950°C dans un mélange gazeux 40% vol de CO et 60% vol de N₂. Le pourcentage de perte de l'oxygène par heure représente la valeur de l'indice de réductibilité. Un indice de réductibilité plus de 60% est acceptable pour les agglomérés. Mais un bon comportement de réduction est caractérisé par : 72% \leq IR \leq 86%

L'indice de cohésion présente la mesure relative de la résistance du matériau à la rupture ou à la dégradation par choc et abrasion, exprimé en pourcentage de la fraction + 6,3 mm. Un indice de cohésion de plus de 70% est acceptable en terme de qualité de l'aggloméré. L'indice d'abrasion présente la mesure relative de la dégradation du matériau

Résistance	$> 6,3 \mathrm{~mm}$	70-80%		
	${<}5~\mathrm{mm}$ ou ${<}6~\mathrm{mm}$	max. 5%		
Fraction granulométrique	< 10 mm	max. 30%		
	> 50 mm	max. 10%		
Réductibilité		$1, 4 - 1, 6 \%/{\rm min}$		
		(ou $84 - 96 \%/h$)		

Tableau 3.4: Conditions nécessaires pour les propriérés des agglomérés allemandes [3.2]

par abrasion, exprimé en pour centage de la fraction $<0,5\,{\rm mm}.$ Un indice d'abrasion moins de 5% est acceptable.

Les conditions nécessaires pour les propriétés des agglomérés en Allemagne sont présentées dans le tableau 3.4. Nous trouvons qu'un pourcentage de fraction granulométrique trop petite (< 6 mm) ou trop grande (> 50 mm) est limité car ces fractions influencent sur les propriétés mécaniques des agglomérés. Un pourcentage moins de 10% de fraction plus 50 mm est acceptable.

On représente dans le tableau 3.5 les résultats de Cores [3.6] sur la masse de différentes fractions granulométriques d'agglomérés et leurs résistances mécaniques. Du point de vue de la résistance, les agglomérés qui présentent des bonnes résistances sont S12 et S28 (avec un indice de cohésion de 72,7%). On trouve que la masse de fraction granulométrique 20 - 40 mm décide la résistance des agglomérés. Plus la masse de cette fraction est grande, plus la résistance est importante. Cependant, cela n'est pas vrai avec la fraction supérieure à 40 mm. La masse de fraction > 40 mm trop grande ou trop petite présente des effets indésirables sur la propriété des agglomérés.

Agglomérés	S2	S4	S10	S12	S18	S20	S28	S32
Granulométrie, mm	48.9	35.8	61 2	54 5	43.7	38.0	42.0	51.1
40 - 20, kg	10,9 17,2	29,6	26,2	34,5	27,3	33,2	37,8	30,6
20 - 12, kg	8,8	12,4	12,0	$12,\!3$	9,9	11,2	$14,\!5$	10,0
12 - 5, kg	$31,\!3$	28,1	32,5	28,0	$25,\!8$	24,3	33,7	$33,\!6$
< 5, kg	$28,\! 6$	26,1	$32,\!6$	$31,\!0$	$25,\!2$	$24,\!8$	$32,\!6$	$44,\!0$
$\begin{array}{c} \text{Résistance} \\ (> 6,3\text{mm},\%) \end{array}$	66,0	70,0	67,3	72,7	66,7	70,0	72,7	66,7

Tableau 3.5: Masse des différentes granulométries d'agglomérés et résistances

Mitra [3.27] a également montré que la fraction granulométrique 25 - 40 mm présentait un indice de résistance plus grand que les autres fractions. Les résultats présentés sur la figure 3.7 montrent la résistance et le pourcentage des fines de retour en fonction de la granulométrie des agglomérés.

Mitra [3.27] a réalisé une nouvelle expérience afin de déterminer la masse des fines de



Figure 3.7: *Résistance (a) et pourcentage des fines de retour (b) en fonction de la granulométrie des agglomérés*

retour. Il a fait tomber des morceaux des agglomérés (différentes tailles) à partir d'une hauteur fixe. La masse de fraction $< 5 \,\mathrm{mm}$ obtenue après chaque essai présente la masse des fines de retour. Alors, la fraction $15 - 40 \,\mathrm{mm}$, qui possède un pourcentage des fines plus faible est la plus stable. La fraction $> 40 \,\mathrm{mm}$ produit une quantité plus grande des fines de retour et présente une résistance moins bonne que celle de la fraction $15 - 40 \,\mathrm{mm}$.

3.1.4.2 Influences des différentes phases cristallisées sur la qualité

Nous avons présenté dans la partie précédente la composition générale et la cristallochimie des phases contenues dans les agglomérés. Chaque phase présente différents avantages mais aussi des inconvénients sur la qualité des agglomérés. L'étude de l'influence de ces phases et ses pourcentages optimaux dans les agglomérés est donc importante.

Plusieurs études indiquent que les silicoferrites de calcium et d'aluminium (SFCA) sont les phases de liaison les plus indiquées dans les agglomérés [3.9, 3.11, 3.12, 3.21– **3.25**]. Sacramento [3.12] a montré que le SFCA contribuait à former des agglomérés de bonne résistance mécanique avec une quantité contrôlée. Il a également montré que la phase SFCA dans les agglomérés se présentait sous trois formes : massive, columnaire et aciculaire. L'influence du pourcentage de la phase SFCA sur la résistance (Tumble index T.I.) et l'indice de réductibilité des agglomérés est présenté sur la figure 3.8 par Umadevi [3.28]. Plus la quantité de la phase SFCA aciculaire est importante, plus la résistance des agglomérés augmente. Un pourcentage de 6% de SFCA est suffisant pour obtenir une résistance de 70%. Par contre, l'augmentation de la quantité de SFCA columnaire a une influence négative sur l'indice réductibilité des agglomérés. Il a proposé que l'indice de réductibilité variait avec les différentes morphologies de SFCA. Le SFCA aciculaire possède une microstructure très poreuse, qui permet le passage des gaz sur la surface de réaction. Le SFCA aciculaire présente donc une réductibilité meilleure que celle de la SFCA columnaire. Cores [3.6] a aussi conclu que la phase SFCA était importante pour la structure des agglomérés car elle améliore sa résistance et sa réductibilité. La présence de ferrites aciculaires (d'une taille $<10 \ \mu m$) est considérée comme une condition optimale.



Figure 3.8: Influence de phase SFCA sur la résistance et l'indice de réductibilité des agglomérés [3.28]

L'influence de phase hématite et magnétite sur l'indice de réductibilité a aussi été présentée par Umadevi [3.28]. Ces résultats sont obtenus avec la fraction granulométrique 10 - 12,5 mm et sont montrés sur la figure 3.9.



Figure 3.9: Influence de phase hématite Fe_2O_3 et magnétite Fe_3O_4 sur l'indice de réductibilité des agglomérés [3.28]

La réductibilité de l'aggloméré diminue avec l'augmentation de la quantité de magnétite. Ce comportement est inverse dan le cas de l'hématite. Goldring [3.24] a montré que l'hématite contenue dans les agglomérés est présente sous deux formes : hématite relict et hématite recristallisée au cours de réaction. L'hématite relict possède une ténacité plus élevée que l'hématite recristallisée. La présence d'hématite relict dans les agglomérés a une influence positive sur la résistance. La phase magnétite est présente également sous deux formes : la magnétite inassimilée qui dépend de la nature du minerai de fer utilisé et la magnétite cristallisé au cours de la fusion. Chaigneau [3.23] a montré que l'hématite est réduite en magnétite lors du procédé d'agglomération. Les contraintes des agglomérés peuvent être développées au cours de cette réduction.

Cores [3.6] a montré que la présence d'une petite quantité de FeO (3 - 6%) améliorait la réductibilité des agglomérés. Par contre, cet indice de réductibilité diminue si la quantité de FeO est très élevée. Umadevi [3.28] a indiqué qu'avec une quantité de 8,6 à 9,88% de FeO, la résistance atteint une valeur maximale. Il a également montré que la phase FeO est directement liée à la teneur en magnétite dans les agglomérés. Plus la phase FeO est présente dans le mélange de matières premières, plus la quantité de magnétite est importante dans les agglomérés.

3.2 Méthode expérimentale

3.2.1 Préparation des échantillons pour obtention de diffractogrammes au laboratoire

La préparation des échantillons pour les mesures de diffraction des rayons X est une étape importante pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre. En outre, afin d'éviter les problèmes de micro-absorption, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille (jusqu'à $10 \,\mu$ m). Nous avons utilisé un broyeur à mortier FRITSCH (figure 3.10) pour broyer toutes les échantillons d'agglomérés. Les procédures de broyage



Figure 3.10: Le broyeur à mortier FRITSCH

des agglomérés sont réalisées comme suit :

- Tout d'abord, les agglomérés (fraction granulométrique supérieure à 8 mm) sont cassés manuellement par un marteau de manière à obtenir des grains de taille maximum 8 mm (la capacité maximale de ce broyeur);
- Ensuite, ces morceaux d'agglomérés sont mis dans le mortier et sont broyés à force nulle (la « position zéro » de l'écrou de réglage) afin de réduire la taille moyenne au millimètre. Cette étape est réalisée en 10 minutes;

• Pour obtenir des poudres fines, nous avons ensuite broyé ces grains millimétriques sous une force de 7,5 daN pendant 20 minutes et de 15 daN pendant 20 minutes.

La garniture de broyage en carbure de tungstène permet d'avoir des fines particules (jusqu'à une dizaine micromètre) pour analyse.

3.2.2 Diffraction des Rayons X

3.2.2.1 Les sources des rayons X

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 [3.29–3.31]. Ils sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constituée de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0,1 Å (Ångström) et 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$). En termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV, comme l'indique la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.1}$$

 E, ν, λ énergie, fréquence et longueur d'onde due photon, respectivement h constante de Planck, h= $6,626\,075\,5 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} = 4,135\,669\,2 \times 10^{-15}\,\mathrm{eV\,s}$ c vitesse de la lumière, c = $3 \times 10^8\,\mathrm{m/s} = 3 \times 10^{18}\,\mathrm{\AA/s}$ En remplaçant des valeurs appropriées pour les constantes, on obtient :

$$E(keV) = \frac{12,398}{\lambda(\text{\AA})} \tag{3.2}$$

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0.5 et 2.5 Å [3.30].

Les rayons X peuvent être obtenus à partir de :

1. Tube à rayons X

Des électrons sont extraits d'une cathode chauffée (par exemple en tungstène W), accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide. Les rayons X sont produit lors de l'impact de ces électrons sur une pièce métallique, appelée anticathode ou anode. Le diagramme des rayons X sortant d'un tube est formé par la superposition de deux types d'émissions (figure 3.11) : (1) un fond continu correspond au rayonnement de freinage : onde électromagnétique émise par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec les électrons de la cible ; (2) le spectre de raies qui est caractéristique du métal qui constitue l'anticathode [3.31]. La longueur d'onde minimum observée correspond au transfert de la totalité de l'énergie maximum de l'électron incident au photon X émis :

$$\lambda_{\min}(\text{\AA}) = \frac{12,398}{E_{\max}(\text{keV})}$$
(3.3)

Sur la figure 3.11, pour $E_{max} = V = 20 \text{ keV} \longrightarrow \lambda_{min} = 0.619 \text{ Å}.$



Figure 3.11: Allure générale du spectre d'émission d'une anticathode de cuivre (fond continu et principales raies de la série K)

2. Rayonnement synchrotron :

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par des particules chargées, telles que des électrons ou des positrons, circulant dans l'anneau de stockage avec une vitesse représentant 99,999% de celle de la lumière. Les particules dans les anneaux de stockage sont soumises à des accélérations centripètes très élevées produites par des champs magnétiques intenses, donc le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire des particules [3.32]. Le faisceau de rayonnement est caractérisé par l'énergie des particules (E) qui est constante, et l'intensité du courant circulant dans l'anneau (I) qui décroît progressivement avec une durée de vie pouvant atteindre quelques dizaines d'heures. La puissance du rayonnement synchrotron est proportionnelle à l'intensité du courant des particules (I), le coefficient de proportionnalité augmentant linéairement avec le champ magnétique et le carré de l'énergie des particules [3.31, 3.33] :

$$P = 1,266E^2B^2IL (3.4)$$

- B champ magnétique (Tesla),
- E énergie des particules (GeV),
- I courant des particules (A),
- L trajectoire des particules (m).

Le spectre d'émission de rayonnement synchrotron a une forme comparable au fond

continu d'un tube de rayons X. La longueur d'onde critique (en Å) est définie par :

$$\lambda_c = \frac{5, 6R}{E^3} = \frac{18, 6}{BE^2} \tag{3.5}$$

R rayon de courbure (m).

Cette formule montre que plus l'énergie est élevée, plus le spectre de longueur d'onde est déplacé vers les courtes longueurs d'ondes.

La figure 3.12 présente une comparaison des luminances émises en fonction de l'énergie par des sources synchrotrons et un tube typique de rayons X. On trouve que l'intensité (brillance ou puissance moyenne) du rayonnement synchrotron est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des générateurs de rayons X dans les laboratoires.

ESRF 6 GeV 10¹⁵ 100 mA 10¹⁴ SUPER ACO 0,8 GeV 500 mA 10¹³ 10¹² DCI ,85 GeV 1011 300 mA 10¹⁰ 10⁹ 10⁸ Tube Ravons > 10⁷ 10⁵ 10³ 104 10² 10 1 Énergie (eV)

Luminance spectrale (photon / (s.mm².mrad².0,1% bande passante)

Figure 3.12: Luminance spectrale pour des sources « aimants de courbure »à l'ESRF à Grenoble, Super ACO et DCI à LURE (Orsay) [3.32]

Dans notre étude, la diffraction des rayons X à haute énergie et haute résolution est réalisée sur le synchrotron de troisième génération Advanced Photon Source (APS) à Chicago, aux États Unis. Le rayonnement X de ce synchrotron pour les méthodes de diffraction a une énergie plus élevée (15 keV - 35 keV) et une longueur d'onde plus courte (1 Å - 0.35 Å). Advanced Photon Source est l'un de trois synchrotrons les plus puissants au monde avec une énergie de positrons relativistes de 7 GeV. La figure 3.13 présente des lignes de lumière (beamlines) à l'APS. La circonférence de l'anneau de stockage est de 1104 m.



Figure 3.13: Les lignes de lumière à l'APS avec différentes applications

3.2.2.2 Principe de la méthode de diffraction des rayons X

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à l'émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et des phase cohérente. Ce phénomène est appelé diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh (figure 3.14).



Figure 3.14: Diffusion élastique - les photons X rebondissent en gardant la même énergie

Un cristal est constitué par un motif, qui peut contenir plusieurs atomes, et qui est répété de façon périodique sur les nœuds d'un réseau défini par trois vecteurs de base a_1 , a_2 , a_3 . Ces réseaux peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires (hkl) » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances interréticulaires d_{hkl} ». Lorsqu'un photon X

incident interagit avec un cristal et est diffusé par ce cristal, des interférences se produisent entre les ondes diffusées par chaque atome. Ces interférences vont être constructrices dans certaines directions et destructrices dans d'autres. C'est ce qu'on appelle la diffraction.

La condition pour obtenir, dans une direction donnée, un maximum d'intensité (interférences constructrices) est que les différences de marche optique des ondes diffusées par chaque atome soient égales à des multiples entiers de la longueur d'onde, définie par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{3.6}$$

- n nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction
- λ longueur d'onde de la source RX
- d distance interréticulaire
- θ angle de diffraction (angle de Bragg)

On peut retrouver la loi de Bragg de manière simple. Considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface (figure 3.15).



Figure 3.15: Schéma géométrique expliquant la loi de Bragg

Le faisceau incident et un faisceau diffusé sont caractérisés par les vecteurs k_0 et k, respectivement. L'angle de diffusion (k, k_0) est égal à 2θ . Nous avons une diffusion élastique donc $(|k| = |k_0| = k)$. Une analyse géométrique montre que la différence de marche Δ entre les ondes diffusées par deux atomes séparés est : $2d \sin \theta$. En outre, la différence de marche Δ est égale à des multiples entiers de la longueur d'onde, donc $\Delta = n\lambda$.

L'amplitude de diffusion d'une onde par un atome est définie par le facteur de diffusion atomique. Pour la diffusion des rayons X, ce facteur de diffusion est la transformée de Fourier de la distribution de densité électronique autour du noyau de l'atome $\rho(\vec{r})$, de l'espace réel vers l'espace réciproque.

La densité électronique atomique $\rho_a = dn/dv$ (dn étant le nombre d'électrons présents dans l'élément de volume dv) est fonction du rayon vecteur \overrightarrow{r} . Le nombre d'électrons Z de l'atome est donné par :

$$Z = \iiint\limits_{v} \rho_a(\overrightarrow{r}) dv \tag{3.7}$$

Pour un atome isolé, on peut admettre que la densité électronique est à symétrie sphérique. On en déduit que sa transformée de Fourier l'est également et que la distribution de l'amplitude diffractée dans l'espace réciproque ne dépend que du module de \overrightarrow{Q} .

 \overrightarrow{Q} est le vecteur de diffusion, différence des vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé $(\overrightarrow{k_0})$ et \overrightarrow{k} :

$$\overrightarrow{Q} = \overrightarrow{k} - \overrightarrow{k_0}, \|Q\| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$$
(3.8)

L'intégrale triple (3.7) devient une intégrale simple :

$$Z = \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr \tag{3.9}$$

Le facteur de diffusion atomique s'écrit alors comme la somme des facteurs de diffusion de chaque électron [3.34]:

$$f_0(\overrightarrow{Q}) = \sum_{i=1}^{Z} \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_i(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr = f_0\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$$
(3.10)

 $\rho_i(r)$ est la densité électronique de l'électron i.

Dans le cas $\theta = 0$, la facteur de diffusion atomique est égal au numéro atomique de l'atome : $f_0(0) = Z$.

La figure 3.16 présente un exemple de facteur de diffusion atomique de quelques atomes et ions en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$. L'amplitude de la diffusion des rayons X augmente avec le numéro atomique Z.



Figure 3.16: Facteur de diffusion atomique en fonction de $\sin\theta/\lambda$ pour quelques atomes et ions

3.2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de laboratoire

L'intérêt de la DRX de laboratoire pour nos travaux est de déterminer les phases cristallisées des produits agglomérés. Après diffraction, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ ou de la distance réticulaire d (en Å). L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire avec un diffractomètre D8 Advance (BRUKER) équipé d'une anticathode de cuivre $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406$ Å) (figure 3.17). Les enregistrements sont effectués dans un domaine angulaire compris entre 20° et 80°, avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'intégrations de 10 secondes. L'analyse des pics DRX est réalisée grâce au logiciel de reconnaissance de phases DIF-FRACT'PLUS qui utilise la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établie par le Centre International des Données de Diffraction.



Figure 3.17: Diffractomètre D8 Advance

La figure 3.18 présente le diffractogramme de l'aggloméré de référence (obtenu dans la cuve pilote pour une cuisson « test » sans additifs). Nous pouvons détecter les phases de l'hématite, de la magnétite et de la ferrite de calcium. Cependant, les pics de ferrite de calcium possèdent une largeur à mi-hauteur élevée et sont moins intenses. Cela signifie que la taille de la cristallite de ferrite de calcium est petite. Par exemple, avec l'aggloméré référence 269-2 (fraction 16 mm), la largeur à mi-hauteur du pic de ferrite de calcium est calculée par : $W_d = 2\theta_2 - 2\theta_1$ avec $2\theta_2 = 34,79^\circ$, $2\theta_1 = 34,33^\circ$ (Figure 3.18)

Nous avons calculé la taille cristallite $\mathbf{R} : R = \frac{2\pi}{\Delta Q}$ avec $\Delta Q = Q_2 - Q_1$

 Q_1 , Q_2 – vecteur de diffusion à la position des pics $2\theta_1$ et $2\theta_2$, respectivement. En utilisant l'équation (3.8), on peut calculer $Q_1 = 2, 41\text{\AA}^{-1}$; $Q_2 = 2, 44\text{\AA}^{-1}$ On obtient alors la taille cristallite de ferrite de calcium : $R \approx 200 \text{\AA}$



Figure 3.18: Diffractogramme d'un aggloméré de référence

3.2.2.4 Diffraction des Rayons X à Haute Énergie et Haute Résolution

L'utilisation de grands instruments (synchrotrons de 3^{ème} génération) donne, par rapport aux techniques de laboratoire, de nouvelles possibilités pour la caractérisation des matériaux grâce à :

- l'intensité du rayonnement de 10^4 à 10^7 fois plus élevée par rapport aux sources conventionnelles, et
- l'énergie du rayonnement de 5 à 30 fois plus élevée, ce qui donne une meilleure résolution en espace direct et réciproque.

Les techniques de DRX haute énergie peuvent apporter des informations beaucoup plus détaillées sur la structure de phases cristallisées (paramètre de maille). Pour nos échantillons d'aggloméré, nous avons utilisé la diffraction rayon X haute résolution avec la ligne de lumière 11-BM, qui présente une énergie de RX durs de 19,5 keV (figure 3.19). La 11-BM est caractérisée par un rapport signal/bruit plus de 1000 fois supérieur à celui du diffractomètre employé au laboratoire. Cet instrument utilise 12 analyseurs monocristallins Si(111) indépendants. Sa résolution est de $\Delta Q/Q = 2 \times 10^{-4}$ avec un pas minimal de $2\theta = 0,0001^{\circ}$. Tous ces paramètres donnent une résolution de 3 à 5 fois plus élevée par rapport à un diffractomètre classique. Les spécifications de l'instrument sont :

- Gamme d'énergie : 15-35 keV (1-0.35 Å)
- Gamme angulaire de balayage $(2\theta): 0, 3^{o} 150^{o}$
- Résolution : $\Delta d/d \ (\Delta Q/Q) \approx 2 \times 10^{-4}$
- Taille de faisceau : $0.5 \,\mathrm{mm}$ (verticale) $\times 1 \,\mathrm{mm}$ (horizontale)
- Robotic Sample Changer : chargement automatique plus de 100 échantillons



Figure 3.19: Diffraction rayon X Haute Résolution avec ligne de lumière 11-BM

Préparation des échantillons

Les échantillons d'agglomérés sont également broyés en poudre avec un broyeur à mortier FRITSCH, comme pour les analyses menées au laboratoire. Pour obtenir de bons résultats, il faut que les échantillons remplissent le capillaire dans la zone de la ligne de lumière. La figure 3.20 représente la préparation des échantillons pour l'obtention de diffractogrammes de haute énergie (HRX).



Figure 3.20: Préparation des échantillons pour HRX

A titre d'exemple, la comparaison des diagrammes de DRX obtenus respectivement au laboratoire (rouge) et sur la ligne de lumière 11-BM à Chicago (noir) sur un échantillon d'aggloméré issu de nos essais dans la cuve pilote à Arcelor Mittal Dunkerque (échantillon « 10MBaAc »), est présentée sur la figure 3.21.



Figure 3.21: Diffractogrammes de DRX (rouge) et HE-DRX (noir) d'aggloméré obtenu à partir d'un échantillon d'essai dans la cuve pilote (échantillon « 10MBaAc »). La fraction granulométrique est de 25 mm

Les diffractogrammes de deux méthodes ont été normalisés. On remarque une différence significative dans la qualité des diffractogrammes. Le bruit de fond est très élevé sur le diffractogramme obtenu au laboratoire, alors que le diffractogramme de la HE-DRX montre une bien meilleure résolution.

3.2.3 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse de matériaux basée sur l'absorption sans recul de photons gamma par un noyau lié dans un réseau solide. Cette effet a été découvert par R. Mössbauer en 1958 [3.35, 3.36]. Pour comprendre cet effet, il faut considérer l'émission de rayons γ par un noyau libre. Si ce noyau libre permet la transition de l'état excité d'énergie E_e vers l'état fondamental d'énergie E_f , il subit alors un phénomène de recul.

L'énergie de ce rayonnement γ émis s'écrit alors :

$$E_{\gamma}^{0} = E_{0} - E_{R} \tag{3.11}$$

Avec E_0 – énergie de la transition nucléaire, E_0 = E_e – E_f

Et E_R – énergie de recul du noyau après émission du rayonnement γ , exprimée par [3.35] :

$$E_R = \frac{(E_{\gamma}^0)^2}{2Mc^2} \approx \frac{(E_0)^2}{2Mc^2}$$
(3.12)

- M masse du noyau
- c vitesse de la lumière

Dans un solide constitué d'atomes liés, le noyau résonnant est bloqué dans le réseau et son énergie de recul est alors transmise au cristal tout entier. Comme la masse du cristal est bien plus grande que la masse du noyau (dans un rapport de l'ordre du nombre d'Avogadro), l'énergie de recul du noyau est négligeable.

$$E_R^{\text{Möss}} = \frac{E_\gamma^{0^2}}{2M_{\text{cristal}}c^2} \approx 0 \tag{3.13}$$

Alors, l'énergie des rayonnements γ émis est presque identique que celle de la transition nucléaire. La figure 3.22 montre le principe de la spectrométrie Mössbauer. Les rayons γ émis par la source S sont enregistrés par un détecteur après avoir traversé l'absorbeur. Pour étudier le spectre d'énergie du noyau absorbeur, la source radioactive contenant l'isotope Mössbauer dans un état excité (par exemple ⁵⁷Fe) se déplace à accélération constante avec une vitesse v de quelques mm.s⁻¹. L'énergie du rayon gamma est donc changée par l'effet Doppler.

$$E_{\gamma} = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \tag{3.14}$$

On peut alors directement obtenir l'intensité des photons transmis après absorption en fonction de la vitesse de déplacement relatif source-échantillon. Le spectre Mössbauer se présente donc sous la forme de pics d'absorption extrêmement étroits, et ayant le profil Lorentzien [3.35, 3.36]:

$$N(E_{\gamma}) = \frac{N_0 \cdot \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E_{\gamma} - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$
(3.15)

 N_0 nombre des photons transmis à la position d'énergie E_0 ,

$$E_0 = E_e - E_f$$

- E_e énergie de l'état excité,
- E_{f} énergie de l'état fondamental,
- Γ largeur à mi-hauteur de pic, est reliée à la durée de vie τ_N de l'état excité, intervenant dans la transition nucléaire, par le principe d'indétermination d'Heisenberg :

$$\Gamma.\tau_N \ge \hbar \tag{3.16}$$



Figure 3.22: Principe de la spectrométrie Mössbauer

Les caractéristiques des spectres que l'on peut obtenir dépendent de la nature de l'échantillon étudié. Si les noyaux résonnants sont placés dans des environnements absolument identiques dans la source et l'échantillon, la transition s'effectue à l'énergie E_0 dans les deux cas et le spectre sera un pic unique centré sur la vitesse v = 0 de la source.

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, qui vont changer les niveaux d'énergie nucléaire. Ces changements, appelées interactions hyperfines, sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV. Avec la source de 57 Fe, la largeur Γ est de 5.10⁻⁹ eV par rapport à l'énergie E₀ de 14,4 keV de ce faisceau. La largeur relative Γ/E_0 est donc de l'ordre de 10^{-13} , faisant de ce rayonnement un des rayonnement les mieux définis et conduisant à une sélectivité énergétique extrême qui permet de différencier les très faibles valeurs d'énergie correspondant aux interactions hyperfines. Les interactions hyperfines observées par spectrométrie Mössbauer sont [3.35, 3.36] :

- l'interaction monopolaire électrique \rightarrow le déplacement isomérique,
- l'interaction quadripolaire électrique \rightarrow l'éclatement quadripolaire,
- l'interaction dipolaire magnétique \rightarrow l'éclatement magnétique.

L'étude de ces interactions offre une sérieuse opportunité d'accès à de nombreuses propriétés physiques et chimiques des matériaux contenant un isotope Mössbauer. Les paramètres Mössbauer sont présentés sur la figure 3.23.



Figure 3.23: Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spins 3/2 et 1/2 : effets sur le spectre Mössbauer

1. Le déplacement isomérique δ qui dépend de la densité électronique autour du noyau. Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité δ (figure 3.23 a) :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = C \frac{\delta R}{R} \left(\mid \Psi_A(0) \mid^2 - \mid \Psi_S(0) \mid^2 \right)$$
(3.17)

- δ déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur,
- C constant pour un isotope contenant des parameters nucléaires, $\frac{\delta R}{R}$ variation relative de rayon nucléaire entre l'état excité et l'état fondamental,
- $\Psi_A(0), \Psi_S(0)$ fonctions d'onde qui représentent la densité électronique autour des noyaux absorbeur et émetteur, respectivement.

2. L'éclatement quadripolaire ΔE_Q est directement proportionnel au gradient du champ électrique autour du noyau lorsque celui-ci admet une distribution de charge asymétrique. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome.

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(3.18)

- Q moment quadripolaire électrique,
- V_{zz} composante du gradient de champ électrique suivant l'axe principal O_z du gradient de champ électrique,
- η paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$
 avec la convention $|V_{xx}| \le |V_{yy}| \le |V_{zz}|$

- I spin nucléaire,
- m_{I} composante du spin suivant l'axe O_{z}

Dans le cas de ⁵⁷Fe (I = 3/2 à l'état excité, $m_I = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$), on obtient deux niveaux séparés de :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.19}$$

3. L'éclatement magnétique ΔE_M est un facteur d'ordre magnétique des atomes. L'interaction du moment magnétique nucléaire μ avec l'induction magnétique H créée au voisinage immédiat du noyau par son environnement électronique, divise le niveau nucléaire par effet Zeeman avec des variations d'énergie ΔE_M telles que :

$$\Delta E_M = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_N . \beta_N . H . m_I \tag{3.20}$$

- μ moment magnétique nucléaire, $\mu = g_N \beta_N I$
- g_N facteur de Landé nucléaire,
- β_N magnéton nucléaire de Bohr,
- m_I composante du vecteur spin I suivant la direction de l'induction,
- H Valeur de l'induction magnétique.
- 4. Le facteur Debye-Waller f indique les propriétés vibrationnelles des atomes (températures de Debye, effets d'orientation et de texture, ...)

$$f = exp\left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) \tag{3.21}$$

- λ longueur d'onde du rayonnement γ ,
- $\langle x^2\rangle~$ amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome résonnant, si $\langle x^2\rangle~\ll~\lambda^2,~f\to 1$

Relations entre les paramètres Mössbauer et les caractéristiques des matériaux étudiés

Le déplacement isomérique nous donne des informations sur le degré d'oxydation, la configuration électronique, le type de liaisons, l'effet de covalence, les processus d'oxydo /réduction et la structure électronique des atomes. Par exemple dans le cas des ions Fe³⁺ et Fe²⁺ de configurations électroniques respectives $3d^5$ et $3d^6$, l'ion ferreux Fe²⁺ possède une densité d'électrons s au noyau plus faible que celle de l'ion ferrique Fe³⁺ en raison de l'effet d'écran plus important exercé par les électrons 3d sur les électrons 4s. La conséquence de cela est le déplacement isomérique vers des valeurs plus positives dans le cas de l'ion Fe²⁺ que dans celui de l'ion Fe³⁺ : $0 < \delta < 0.5$ mm/sec pour Fe³⁺ ; $0.6 < \delta < 1.4$ mm/s pour Fe²⁺.

Le paramètre d'éclatement quadripolaire permet de d'obtenir des informations sur la symétrie locale du site de l'atome résonnant, l'arrangement autour de cet atome, la transition de spin, les propriétés électroniques, les types de liaison,...

Le champ magnétique interne H nous donne des informations sur le spin nucléaire, les moments magnétiques locaux, les propriétés magnétiques, le superparamagnétisme, l'effet de granulométrie. Par exemple, le champ hyperfin à la température ambiante vaut 51,8 T et le déplacement isomérique 0,39 mm/s pour l'hématite de formule chimique α -Fe₂O₃. Si le fer est substitué par de l'aluminium, on observe une diminution du champ.

Le largeur de raie Γ qui donne des informations sur les faibles perturbations locales (écarts à la stœchiométrie; différents types environnements locaux; effets de relaxation; désordre local; hétérogénéité de tous ordres...).

En général, cette technique donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ce type de données fournit des renseignements précieux sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin. Comme le fer est un des noyaux les plus faciles à mettre en œuvre, la métallurgie et la minéralogie sont des domaines de choix pour l'utilisation de la technique. [3.20, 3.35–3.37].

Une photo du spectromètre Mössbauer disponible au laboratoire est présentée sur la figure 3.24.

La configuration standard du spectromètre Mössbauer en mode de transition utilisé dans notre laboratoire est la suivante (figure 3.25) :

- Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000
- Mössbauer Velocity Calibrator MVC-450
- Mössbauer Drive Unit MDU-1200
- Preamplifier PEA-6

- Amplifier AMP-1000
- Proportional Counter LND-45431
- HV Supply HVS-2
- Data Acquisition Module CMCA-550
- Digital Function Generator DFG-1200



Figure 3.24: Spectromètre Mössbauer au laboratoire Physico-chimie de l'Atmosphère (Dunkerque)



Figure 3.25: Configuration standard du spectromètre Mössbauer disponible au laboratoire

3.3 Résultats obtenus par diffraction rayons X

Les agglomérés contiennent plusieurs phases cristallisées. Cela dépend de la composition chimique des minerais de fer, des fondants et également les combustibles. La qualité des agglomérés est dépendante de la composition et la structure des phases contenues dans les agglomérés. Cependant, les caractéristiques des microstructures dans les agglomérés ne sont pas faciles à déterminer. Chaque phase peut présenter une grande variation dans sa composition chimique en raison de son origine ou de solution solide entre les éléments des phases formées. Chaque phase peut exister sous différentes morphologies. Les études sur les microstructures des agglomérés sont exigées dans les études de composition de phases, minéralogies et morphologies des différentes phases.

3.3.1 Méthode de calcul

Dans notre étude, nous avons déterminé les phases cristallisées des agglomérés par la méthode de diffraction des Rayons X de laboratoire (BrD8) et diffraction X à haute énergie et haute résolution sur le synchrotron (11BM). Les diffractogrammes obtenus sont comparés au catalogue de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les résultats de diffraction X de laboratoire nous ont permis d'obtenir des résultats préliminaires sur les compositions principales des agglomérés, tels que l'hématite, la magnétite et les ferrites de calcium. Mais avec cette méthode, nous n'avons pas pu détecter les phases minoritaires parce que la résolution est trop basse et le bruit de fond est élevé sur les spectres obtenus. La méthode 11BM a donc été utilisée afin de nous donner des informations plus détaillées sur la détection des phases, ou encore sur les paramètres de structure des phases présentées dans les agglomérés.

Les paramètres de structure des deux phases principales (hématite et magnétite) ont été déterminés. La fonction de Voigt a été utilisée pour modeler la forme des pics de diffraction des rayons X [3.38, 3.39]. Cette fonction de Voigt est le produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne ayant le même sommet :

$$y = y_0 + A \frac{2\ln 2}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{w_L}{w_G^2} \int_{\infty}^{\infty} \frac{e^{t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2\frac{w_L}{w_G}}\right)^2 + \left(\sqrt{4\ln 2\frac{x_{-x_C}}{w_G}} - t\right)^2} dt$$
(3.22)

y hauteur de pic,

 y_0 hauteur de ligne de base,

A aire de pic,

 w_L, w_G largeur à mi-hauteur lorentziennee et gaussienne, respectivement.

Pour calculer la largeur à mi-hauteur du pic de profil de Voigt (w_V), nous avons utilisé le formule présenté par Olivero [3.40] qui est précise jusqu'à $\pm 0.01\%$:
$$w_V = 0.5346w_L + \sqrt{0.2166w_L^2 + w_G^2} \tag{3.23}$$

Avec l'ajustement par de profil de Voigt, nous avons déterminé la positions des pics de Bragg (2θ) , le largeur à mi-hauteur et l'aire des pics les plus intenses des phases hématite et magnétite.

La figure 3.26 présente le pic le plus intense de l'hématite ajusté par un profil de Voigt. Les valeurs d'ajustement de la raie de la figure 3.26 sont données dans le tableau 3.6. L'erreur standard moyenne de calculs est de l'ordre de 10^{-4} .



Figure 3.26: Raie de diffraction X plus intense de Fe_2O_3 ajusté par un profil de Voigt

Tableau 3.6: Valeurs issues de l'ajustement des raies de la figure 3.26 par un profil de Voigt

	Position	Largeur à mi-hauteur	Aire
Pic Hematite	33,1679	$0,0382 \\ 7,7 \times 10^{-4}$	0,0565
Erreur standard	$2,9 \times 10^{-4}$		$2,5 \times 10^{-4}$

La surface des pics nous donne la proportion des phases présentées dans un mélange en absence d'orientation préférentielle. L'orientation préférentielle est un phénomène du au fait que le nombre de cristallites diffractant n'est pas pareil pour chaque plan cristallographique. Un exemple de phénomène d'orientation préférentielle est présenté sur la figure 3.27. L'intensité du pic de thénardite avec plan (131) et plan (040) contenu dans cet échantillon est plus grande que celle de la base de données (ligne en vert).

Dans notre échantillon d'aggloméré, le phénomène de texture est très présent car il contient plusieurs phases minérales. Sacramento [3.12] a remarqué que la phase hématite relict présentait un phénomène d'orientation préférentielle très marqué.



Figure 3.27: Un exemple de phénomène d'orientation préférentielle

Dans notre étude, les mesures par diffraction des rayons X sont semi-quantitatives car les mesures ne sont pas effectuées en utilisant la rotation sous l'angle magique (54,7°) afin d'éviter la texture [3.41–3.43]. Les rapports des valeurs d'intensités et des surfaces de pics nous donnent uniquement des estimations sur les quantités de phases contenues dans les agglomérés. Par contre, nous pouvons utiliser la spectroscopie Mössbauer pour quantifier les phases en déterminant la surface des pics d'absorption. Dans le cas de la spectroscopie Mössbauer, le problème de texture a été partiellement résolu. Greneche [3.41] a fait tourner l'échantillon à l'« angle magique » ($\beta = 54,70^\circ$ entre la direction de rayonnement et la normale du plan d'échantillon). Le procédé consiste à superposer plusieurs spectres (jusqu'à 4 en fonction de la symétrie de texture), enregistrée à l'« angle magique ».

Les agglomérés ont été divisés en trois groupes : les agglomérés référence (sans additifs), les agglomérés avec des sels d'acide carboxylique et ceux avec des acides dicarboxyliques comme additifs.

Nous avons étudié les compositions des phases cristallines de chaque groupe d'agglomérés. Ensuite, les paramètres de structure des deux phases hématite et magnétite ont été déterminés et comparés avec les agglomérés mesurés par méthode 11BM (présentés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7: Échantillons d'agglomérés mesurées par diffraction rayons X sur synchrotron (11BM)

${\bf Agglom\acute{e}r\acute{e}} + {\rm additifs}$	Nombre	Aggloméré référence	Nombre
30M NaAc $(269 - 13)$	8	Réf 2 $(269 - 2)$	8
20M NaPr $(286 - 9)$	8	Réf 2 $(297 - 3)$	7
20M $Ca(Ac)_2$ (286 – 7)	8	Réf 4 $(297 - 12)$	7
20M Ca(Pr) ₂ (297 – 9)	7		
10M Ba(Ac) ₂ (269 – 4)	8		

3.3.2 Compositions de phases des agglomérés

Nous avons étudié les changements de compositions des phases dans les agglomérés avec additifs par rapport aux agglomérés références. Les propriétés mécaniques dépendent également de la fraction granulométrique des agglomérés. C'est pourquoi nous avons étudié la composition des phases contenues dans les différentes fractions granulométriques des agglomérés. Les différentes fractions granulométriques des agglomérés étudiées sont : < 5 mm; 5-10 mm; 10-12,5 mm; 12,5-16 mm; 16-20 mm; 20-25 mm; 25-40 mm et >40 mm (8 fractions granulométriques).

3.3.2.1 Aggloméré référence

Les diffractogrammes de 11BM de trois agglomérés référence, présentés sur la figure 3.28 nous donnent les phases cristallines qui y sont présentes. Les résultats obtenus des trois agglomérés sont presque similaires pour une fraction granulométrique (25-40 mm). Les deux phases principales détectées sont l'hématite et la magnétite. Tous les diffractogrammes ont été normalisés.

Les deux pics les plus intenses de la **phase hématite** sont représentés par l'angle de Bragg (2θ) et le plan réticulaire (hkl) :

- Pic 1 : $2\theta = 33,15^{\circ}$ et plan (104)
- Pic 2 : $2\theta = 35,61^{\circ}$ et plan (110)

Les pics plus intenses de la **phase magnétite** sont également présentés :

- Pic 1 : $2\theta = 35,42^{\circ}$ et plan (311)
- Pic 2 : $2\theta = 30,10^{\circ}$ et plan (220)

Pour les trois agglomérés référence présentés sur la figure 3.28, le pic $33,15^{\circ}$ - plan (104) de la phase hématite est le pic plus intense (intensité= 1).

En outre, certaines phases minoritaires sont également détectées telles que :

1. des ferrites de calcium;

Les phases de ferrites de calcium détectées peuvent posséder différentes structures : $\begin{array}{ccc} \mathrm{Ca}_{0,15}\mathrm{Fe}_{2,85}\mathrm{O}_4 & \rightarrow \mathrm{r\acute{e}\acute{e}crit} \ \mathrm{sous} \ \mathrm{la} \ \mathrm{forme} \ (\mathrm{Ca}\mathrm{Fe})_3\mathrm{O}_4 \\ \mathrm{Ca}\mathrm{Fe}_4\mathrm{O}_6 & \rightarrow \mathrm{r\acute{e}\acute{e}crit} \ \mathrm{sous} \ \mathrm{la} \ \mathrm{forme} \ \mathrm{Ca}\mathrm{O} \cdot \mathrm{Fe}\mathrm{O} \cdot \mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4 \\ \mathrm{Ca}_4\mathrm{Fe}_{14}\mathrm{O}_{25}, & \mathrm{Ca}_2\mathrm{Fe}_{22}\mathrm{O}_{33}, & \mathrm{Ca}_2\mathrm{Fe}_{15,6}\mathrm{O}_{25}, \ \mathrm{Ca}_2\mathrm{Fe}_{15,57}\mathrm{O}_{25,56}, \ \mathrm{Ca}_2\mathrm{Fe}_{15,50}\mathrm{O}_{25}, \\ \mathrm{Ca}_{2,5}\mathrm{Fe}_{15,50}\mathrm{O}_{25} & \rightarrow \mathrm{r\acute{e}\acute{e}crit} \ \mathrm{sous} \ \mathrm{la} \ \mathrm{forme} \ \mathrm{Ca}\mathrm{O} \cdot \mathrm{xFe}_2\mathrm{O}_3. \end{array}$



Figure 3.28: Diffractogramme 11BM des agglomérés référence - fraction granulométrique de 25–40 mm

2. des ferrites de magnésium;

Les ferrites de magnésium sont :

La magnésio
wüstite : ${\rm Mg}_{1-{\rm x}}{\rm Fe}_{\rm x}{\rm O}$ et $({\rm MgO})_{0,239}({\rm FeO})_{0,761} \rightarrow ({\rm Mg,Fe}){\rm O}$
La magnésioferrite : $({\rm MgFe})_3{\rm O}_4$

3. des silicates;

Le silicate de calcium Ca_2SiO_4

L'olivine $(MgFe)_2SiO_4$

4. des silicoferrites de calcium et d'aluminium .

Certaines phases de silicoferrites de calcium et d'aluminium détectées :

$$\begin{split} & \mathrm{Ca}_{5}\mathrm{Si}_{2}(\mathrm{FeAl})_{18}\mathrm{O}_{36} \\ & \mathrm{Ca}_{1,5}\mathrm{Fe}_{1,76}\mathrm{Al}_{1,8}\mathrm{Si}_{2,94}\mathrm{O}_{12} \\ & \mathrm{Ca}_{2,8}\mathrm{Fe}_{8,7}\mathrm{Al}_{1,2}\mathrm{Si}_{0,8}\mathrm{O}_{20} \end{split}$$

Les trois silicoferrites sont présentées sous la forme de $M_{14}O_{20}$ et $M_{25}O_{36}$.

5. la phase wüstite FeO avec une intensité de pic faible (0,02 pour aggloméré Ref 269-2_fraction granulométrique 25-40 mm)

Ces résultats sont en accord avec l'étude bibliographique sur les agglomérés issus de chaînes d'agglomération [3.11–3.16, 3.23–3.25]. Plusieurs études ont indiqué que les différentes phases minérales dans les agglomérés sont : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 , la magnésioferrite (MgFe)₃O₄, les silicoferrites de calcium et d'aluminium ([M_{14+6n}O_{20+8n}] et M₂₅O₃₆, n = 0;1) (M : Ca, Fe, Al, Si), l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈), le diferrite de calcium

 $(CaFe_4O_7)$, le silicate de calcium Ca_2SiO_4 , du verre riche en SiO₂, de la chaux libre CaO, du périclase MgO, et de l'olivine (MgFe)₂SiO₄ [3.24]. Cependant, il n'est pas évident de distinguer les deux phases : magnétite et magnésioferrite car elles possèdent une même structure cubique face centrée. On s'aperçoit que les pics de la phase magnésioferrite sont presque superposés avec ceux de la phase magnétite. Par exemple, le pic à 35,42° de la phase magnétite est proche du pic à 35,47° de phase magnésioferrite avec une faible différence d'angle de Bragg (0,04°). En outre, le pic avec le plan (311) obtenu sur le diagramme 11BM des agglomérés (comme le pic à 35,37° pour Ref 269-2) est plus proche le pic à 35,42° de la magnétite que celui de la magnésioferrite (35,47°). Il est donc difficile de séparer ces deux phases. Chaigneau [3.23] a également confirmé que la phase magnésiospinelle contenue dans les agglomérés est indiscernable de la magnétite et est souvent incluse dans cette catégorie.

Ensuite, nous avons étudié les changements de composition des différentes phases en fonction de la fraction granulométrique. La figure 3.29 montre le diffractogramme 11BM de l'aggloméré référence 269-2 de toutes ses fractions granulométriques. Sur cette figure, on utilise la valeur minimale de chaque granulométrie, par exemple on utilise 5 mm pour indiquer la fraction 5-10 mm.



Figure 3.29: Diffractogramme 11BM de l'aggloméré référence 269-2 avec toutes fractions granulométriques (< 5 mm : ligne en magenta; 5–10 mm : ligne en vert; 10–16 mm : ligne en rouge; 16–20 mm : ligne en bleu; 20–25 mm : ligne en orange; 25–40 mm : ligne en noir et > 40 mm : ligne en violet)

Le rapport relatif hématite/magnétite (H/M) peut être obtenu en utilisant l'intégration de pics de Bragg le plus intense de chaque phase. On utilise le pic à $\approx 33,15^{\circ}$ correspondant au plan réticulare (104) pour α -Fe₂O₃ et le pic à $\approx 35,42^{\circ}$, plan (311), pour magnétite. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.30 pour tous les références étudiés.

Le rapport moyen H/M pour tous les agglomérés mesurés en utilisant les deux techniques





Figure 3.30: Le rapport relatif H/M dans les agglomérés de référence obtenu par intégration de pics de Bragg de phases correspondantes : (a) tous les agglomérés de référence, (b) comparaison de résultats de la DRX haute résolution (11BM) et du labo (Bruker Advance = BrD8), (c) agglomérés de référence mesurés en utilisant 11BM.

est caractérisé par une incertitude relativement élevée, 0.56 ± 0.24 . Il faut noter que ces références étaient préparées dans la cuve pilote au cours de 2,5 ans et que le mélange de minerais n'étaient pas toujours identique. Les deux techniques montrent globalement les mêmes rapports H/M avec une dispersion légèrement plus élevée pour le diffractomètre du laboratoire. Le rapport H/M change avec la granulométrie avec un minimum de H/M pour les granulométries intermédiaires de 12 à 40 mm. Habituellement, la fraction granulométrique 15–40 mm est plus stable et présente de bonnes résistances par rapport aux autres fractions [3.6, 3.27]. La fraction > 40 mm des agglomérés présente toujours une résistance plus faible que celle de fraction 15–40 mm.

3.3.2.2 Agglomérés obtenus par la cuisson avec additifs

Les compositions des agglomérés après la cuisson avec additifs sont étudiées. Plusieurs sels carboxyliques de métaux alcalins et alcalino-terreux sont utilisés comme additifs (Tableau 3.8). Trois acides di-carboxyliques sont également étudiés.

Avec les agglomérés mesurés par la méthode BrD8, nous avons identifié principalement deux phases : la magnétite et l'hématite et une raie des ferrites. Nous avons donc étudié les diffractogrammes obtenus par la méthode 11BM pour déterminer les phases minoritaires contenues dans les agglomérés. Nous avons déduit que les agglomérés avec additifs de sodium (NaAc, NaPr) et de calcium (CaAc, CaPr) donnent des compositions identiques aux agglomérés référence. La seule différence est sur l'intensité des pics de ces phases.

Sels mono-carboxyliques	Acides di-carboxyliques
NaAc 30M (269-13)	Acide Adipique 20M (297-13)
$\begin{array}{c} {\rm Ca(Ac)}_2 \ 5{\rm M} \ (277\text{-}8) \\ {\rm Ca(Ac)}_2 \ 20{\rm M} \ (286\text{-}7) \end{array}$	Acide Azelaïque 10M (299-5)
${\rm Ba(Ac)}_2$ 10M (269-4)	Acide Sébacique 7,5M (299-14)
NaPr 20M (286-9)	Acide Sébacique 10M (299-10)
$Ca(Pr)_2 20M (297-9)$	
$Mg(St)_2 1M (299-8)$	
$Ca(St)_2$ 1M (299-9)	
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	
Ca(St) ₂ _2,5Ca(Pr) ₂ (299-6)	

Tableau 3.8: Additifs utilisés

La figure 3.31 présente la superposition des pics de l'aggloméré référence avec les agglomérés ajoutés d'additifs NaAc, CaAc, NaPr, CaPr (fraction granulométrique de 25-40 mm). On s'aperçoit que les pics de magnétite et des phases minoritaires (SFCA, ferrite de calcium, CaSi₂O₄) des agglomérés avec additifs sont plus intenses que ceux de la référence.



Figure 3.31: Diffractogramme 11BM de l'aggloméré référence (noir), aggloméré +NaAc (vert), aggloméré + CaAc (magenta), aggloméré + NaPr (rouge) et aggloméré + CaPr (bleu), fraction granulométrique 25–40 mm

Le rapport de deux phases principales H/M dans les agglomérés préparés avec des





Figure 3.32: Le rapport relatif H/M dans les agglomérés préparés avec des additifs carboxylates : (a) tous les agglomérés, (b) comparaison de résultats de la DRX haute résolution (11BM) et du labo (BrD8), (c) agglomérés carboxylatés mesurés en utilisant 11BM.

additifs carboxyliques métalliques est présenté sur la Fig. 3.32.

La Fig. 3.32 montre des tendances similaires. Un accord est satisfaisant pour les deux techniques avec une dispersion légèrement supérieure pour BrD8. Des changements du rapport H/M pour différents additifs seront discutés ultérieurement.

Les phases minoritaires sont représentées sous forme des larges pics de Bragg et moins intenses. Les pics de ferrite de calcium sont d'un ensemble les phases multiples (CaFe₄O₆, Ca₄Fe₁₄O₂₅, Ca₂Fe₂₂O₃₃, Ca₂Fe_{15,6}O₂₅, Ca₂Fe_{15,57}O_{25,56}, Ca₂Fe_{15,50}O₂₅, Ca_{2,5}Fe_{15,50}O₂₅, et Ca_{0,15}Fe_{2,85}O₄), écrit sous deux formes : (CaFe)₃O₄ et CaO · xFe₂O₃ ($2 \le x \le 5,5$) avec une structure orthorhombique ou hexagonale. Les phases orthorhombiques accompagnent les systèmes de magnétite substituée et elles sont représentées par les pics de Bragg complémentaires des réflexions principales de la phase cubique [3.19].

Les phases de silicoferrite de calcium et d'aluminium (SFCA) et de silicate de calcium Ca_2SiO_4 sont également bien identifiées. On s'aperçoit que l'ajout d'additifs contenant du calcium et du sodium ne provoque pas de changement des phases cristallisées dans les agglomérés. Mais ces additifs vont influencer les quantités des phases de ferrites et silicoferrites. Nous trouvons que l'intensité des pics des phases minoritaires (SFCA, $CaSi_2O_4$, $CaO \cdot xFe_2O_3$) de l'aggloméré + 20M $Ca(Pr)_2$ est plus importante que celle des autres additifs (NaAc, CaAc, NaPr). Les pics de phase $CaO \cdot xFe_2O_3$ des agglomérés avec additifs sont plus intenses que ceux de référence.

La figure 3.33 montre le diffractogramme 11BM de l'aggloméré obtenu avec l'acétate

de baryum BaAc 10M, fraction 25–40 mm en comparaison avec le spectre de l'aggloméré référence. On constate que ce diffractogramme avec 10M BaAc présente plus de pics de Bragg que ceux de l'aggloméré référence. Les nouveaux pics représentent de nouvelles phases cristallisées. Les autres pics de Bragg sont présents dans l'aggloméré de référence mais en faible intensité. Comme nous l'avions présenté dans le paragraphe 3.2.2.2, l'amplitude de la diffraction des rayons X augmente avec le numéro atomique Z. L'intensité des pics Bragg augmente alors en fonction du numéro atomique. Pour l'élément baryum, le numéro atomique (Z = 56) est plus élevé que celui des autres éléments ($Z_{Ca} = 20$, $Z_{Na} = 11$, $Z_{Fe} = 26$). On obtient donc des pics pour les phases contenant du baryum plus intenses que pour les autres phases. On obtient la ferrite de magnésium et de baryum BaMg₂Fe₁₆O₂₇ (BaO · 2 MgO · 8 Fe₂O₃) comme phase principale.



Figure 3.33: Diffractogramme 11BM de l'aggloméré avec 10M BaAc (courbe en noir) en comparaison avec celui de référence (courbe en rouge)- fraction granulométrique 25-40 mm

Les phases d'hématite et de magnétite sont présentes dans l'aggloméré + 10M BaAc comme phases majoritaires, mais moins intenses que celles de ferrite de magnésium et baryum (BaO $\cdot 2 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ Fe}_2 \text{O}_3$). Les phases minoritaires détectées sont similaires avec celles de l'aggloméré de référence : ferrite de calcium, silicoferrite de calcium et d'aluminium, silicate de calcium. Cependant, nous trouvons que les pics de magnétite et des phases minoritaires des agglomérés + BaAc sont plus intenses que ceux obtenus avec l'aggloméré de référence.

En ce qui concerne les additifs à base d'acides di-carboxyliques, nous avons étudié les agglomérés obtenus avec l'acide adipique (AcAdp) 20M, l'acide azélaïque (AcAzel) 10M, et l'acide sébacique (AcSeb) 7,5M et 10M. Ces quatre agglomérés ont été mesurés par la méthode BrD8 de laboratoire. La figure 3.34 présente les diffractogrammes BrD8 des

agglomérés avec additifs à base d'acides di-carboxyliques, de fraction granulométrique 25-40 mm.



Figure 3.34: Diffractogramme BrD8 d'agglomérés avec additifs à base d'acides di-carboxyliques, fraction granulométrique 25–40 mm

On observe que les deux phases principales (hématite et magnétite) sont bien présentes. Les autres phases cristallisées (ferrite de calcium, silicate de calcium) sont présentes en quantité très faible. En effet, avec la méthode BrD8, il est difficile de déterminer les phases minoritaires et de distinguer les différentes phases de ferrites. Cependant, on trouve que les phases présentes dans les agglomérés avec additifs à base d'acides di-carboxyliques sont identiques à celles de référence. En effet, les additifs à base d'acides di-carboxyliques sont des composés organiques qui ne contiennent pas des éléments métalliques supplémentaires.

Le rapport H/M pour les acides di-carboxyliques est donné sur la Fig. 3.35.

3.3.3 Structures des deux phases principales

3.3.3.1 Décalages de la position des pics

On connaît la structure cristallographique de ces phases dans les agglomérés, mais la position des pics est légèrement différente car la composition chimique n'est pas exactement la même. La position 2θ des pics mesurés nous donne les distances interréticulaires d_{hkl} du cristal et donc les paramètres de maille de notre produit, on peut ainsi déduire en quoi il est différent du produit idéal.

Dans les calculs de la taille de maille élémentaire, nous utilisons uniquement les résultats obtenus par diffraction X à haute énergie et haute résolution (11BM).



Figure 3.35: Rapport hématite/magnétite H/M dans l'agglomérés obtenus avec des acides di-carboxyliques.

Les décalages de pics de Fe_2O_3 contenu dans les agglomérés (référence et avec additifs) par rapport à ceux de Fe_2O_3 pur (pic à 33,15°) sont présentés sur la figure 3.36.



Figure 3.36: Décalages du pic de Fe_2O_3 contenu dans les agglomérés (référence et avec additifs) par rapport à celui de Fe_2O_3 pur (pic à 33,15°) dans la base de données

En comparant les décalages des pics d'hématite des agglomérés mesurés par méthode 11BM, nous trouvons que les pics de Bragg de l'hématite Fe_2O_3 sont décalés légèrement $(0,01-0,02^\circ)$ vers les angles de Bragg plus grands par rapport à ceux de l'hématite pure de la base de données JCPDS pour toutes les fractions granulométriques de tous les agglomérés.

Cependant, ces écarts ne sont pas identiques pour les différents additifs. Les agglomérés présentent une augmentation dans les décalages par rapport à Fe_2O_3 pur dans l'ordre suivant :

BaAc10M < Ref 269-2 < CaAc20M, CaPr20M < NaAc30M, NaPr20M.

Au contraire, les pics de magnétite présentent des décalages vers des angles de Bragg plus faibles par rapport au pic de Fe_3O_4 pur (pic à $35,42^\circ$). Les écarts de pics de Fe_3O_4 ($0,05-0,13^\circ$) sont plus grands de ceux des pics de Fe_2O_3 ($0,01-0,02^\circ$). De plus, ces valeurs de décalages présentent une grande différence entre agglomérés référence et avec additifs (tableau 3.9). Les décalages de pics Fe_3O_4 contenu dans les agglomérés (référence et avec additifs) par rapport à celles de Fe_3O_4 pur (pic 33,42°) sont présentés sur les figure 3.37 et 3.38.

Tableau 3.9: Décalages des positions de pic de Fe_3O_4 de différents agglomérés par rapport au pic à $35,42^{\circ}$ - plan (311) de Fe_3O_4 pur de la base de données

Aggloméré	$\Delta 2\theta_~\mathrm{Fe_3O_4}$
Réf 269-2	0,06
30M NaAc	$0,\!13$
$20M \operatorname{Ca(Ac)}_2$	0,09
$10M \operatorname{Ba(Ac)}_2$	$0,\!05$
20M NaPr	$0,\!11$
$20M \text{ Ca}(Pr)_{a}$	0.10



Figure 3.37: Décalages de position de pic de Fe_3O_4 contenu dans les agglomérés (référence et avec additifs) par rapport à celui de Fe_3O_4 pur (pic à 35,42°) dans la base de données



Figure 3.38: Décalages de pic magnétite des différents agglomérés par rapport au pic 35,42° de Fe_3O_4 pur

La figure 3.38 nous montre une différence sur l'intensité de pic de magnétite car la quantité de cette phase contenue dans les agglomérés n'est pas identique. En outre, on observe également une différence sur les décalages de pics qui sont liés aux paramètres de maille de magnétite.

3.3.3.2 Paramètres de maille

Pour comprendre la relation entre les décalages de la position des pics et la structure de la magnétite et de l'hématite, nous avons déterminé les paramètres de maille de l'hématite et de la magnétite dans les agglomérés et comparé avec ceux de maille de l'hématite et de la magnétite pures.

La phase d'hématite détectée dans notre aggloméré correspond à l'hématite avec une maille hexagonale dans la base de données JCPDS (PDF number : 33-0664). Les paramètres sont présentés ci-dessous :

Groupe d'espace : R3c (167) a = 5,0356 Å c = 13,7489 ÅZ = 6

De plus, nous avons calculé les paramètres de maille grâce à la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \tag{3.24}$$

Avec la maille hexagonale, on constate que c/a = constante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$
(3.25)

Pour la maille de magnétite détectée, on obtient une structure cubique face centrée avec un paramètre de maille a = 8,396 Å dans la base de donnée (PDF number : 19-0629). Les paramètres 'a' de maille Fe₃O₄ dans les agglomérés sont calculés avec formule ci-dessous :

$$a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.26}$$

Les paramètres de maille de deux phases de magnétite et d'hématite contenus dans les agglomérés références et avec additifs sont calculés et présentés dans le tableau de l'annexe B.1-B.14. Comme dans le cas des décalages de pic, nous discutons ici seulement des résultats mesurés par la méthode 11BM.

Nous trouvons que les paramètres de maille a et c d'hématite dans tous les agglomérés sont un peu plus petites que celle de d'hématite pure. Les décalages calculés des paramètres de maille a et c sont compris entre 0,0004 et 0,004 Å. Ces valeurs sont très petites par rapport aux paramètres a = 5,0356 Å et c = 13,7489 Å. Nous pouvons donc considérer que la phase d'hématite détectée dans les agglomérés est presque pure. Goldring [3.24] a indiqué que l'hématite dans les agglomérés existait sous deux formes : l'hématite 'relict' et l'hématite secondaire (rhombique et skeletal). L'hématite 'relict' est pure avec une très petite quantité de cations substitués. L'hématite secondaire est souvent insérée avec une quantité d'aluminium et de titane sous forme de solution solide. L'hématite détectée dans nos produits d'agglomérés peut exister sous forme d'hématite 'relict'.

Au contraire, les résultats obtenus par méthode 11BM montrent que la maille de magnétite contenu dans l'aggloméré référence et l'aggloméré avec additifs est plus grande que celle de magnétite pure. Nous remarquons que la maille de magnétite dans les agglomérés avec additifs de sodium (NaPr et NaAc) est plus grande (écart de 0,03-0,035) que celle des agglomérés référence (écart de 0,02) et agglomérés + BaAc (écart de 0,015). La maille de magnétite avec additifs de calcium (écart de 0,025) est un peu plus grande que celle d'aggloméré référence (0,02).

En effet, une des modifications chimiques les plus courantes est la solution solide. Donc la magnétite est présentée par la solution solide des phases substituées. Nous avons une dilatation de la maille quand les atomes de fer sont remplacés par d'autres atomes plus gros (on parle de « substitution »), ou les autres atomes viennent se glisser dans les interstices de la maille (on parle d'« insertion »). Ce comportement est en accord avec la substitution des ions de fer par le calcium dans la structure de spinelle inverse de la magnétite. Le paramètre de maille pour la structure de spinelle Fe₃O₄ substitué Ca²⁺ ou/et Na⁺ est plus élevé que celui pour la magnétite pure Fe₃O₄ (a = 8,396 Å) ce qui est en accord avec le rayon ionique de Ca²⁺ (0,99Å), de Na⁺ (0,95Å) et Fe²⁺(0,74Å). Le rayon ionique de Ba²⁺ est de 1,38 Å. On s'aperçoit que le rayon ionique de Ba²⁺ est plus grand que ceux de Ca²⁺ et Na⁺, et il n'a pas substitué des ions de fer. Cela signifie que la taille de Ba²⁺ est trop grande pour substituer ou insérer dans la maille de Fe₃O₄. Krupicka [3.44] a montré que les cations qui possèdent le rayon dans la limite 0,4 à 1 Å, peuvent être intégrés dans la structure spinelle et la plupart d'entre eux peuvent se présenter dans les deux sites octaédriques et tétraédriques. Yang [3.22] a indiqué que les alcalins ont plus de facilité à entrer dans la phase de verre que substituer dans la phase de magnétite.

Comme nous l'avions présenté dans la partie bibliographique, la magnétite dans les agglomérés est souvent dopée par différents cations comme Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Si²⁺ [3.16–3.18]. Avec une augmentation de la maille de magnétite en ajoutant l'additif contenant du sodium et du calcium, nous pouvons conclure que l'additif de sodium et/ou de calcium influence les caractéristiques de phase de la magnétite. Gérardin, 1989 [3.18] a montré que le taux maximum de substitution du cation Fe²⁺ par le cation Ca²⁺ est de 20% atomique. Dans la solution solide de type spinelle, les ions Ca²⁺ se placent presque exclusivement en site tétraédrique et forment Ca_xFe_{3-x}O₄ (avec x = 0 - 0, 2).

Certaines études [3.16, 3.24] ont indiqué que la magnétite peut contenir principalement du magnésium. Dans les agglomérés, la phase de magnésiospinnel est formée par la diffusion de Mg²⁺ lequel remplace Fe²⁺ dans la maille de magnétite. Dans le cas ou la quantité de Mg²⁺ dans les mélanges est suffisante, MgFe₂O₄ peut être formé. En outre, le cation Mg²⁺ dans MgFe₂O₄ peut être substitué par Ca²⁺ pour former Mg_{1-x}Ca_xFe₂O₄ [3.19].

Le paramètre de maille de magnétite contenue dans l'aggloméré avec 10 M Ba(Ac)₂ est un peu moins important que celui de référence. Cela indique que le cation Ba²⁺ n'influence pas sur la maille de magnétite. Mais le baryum contenu dans les additifs a formé une ferrite de baryum et de magnésium. En outre, à partir de la formule de ferrite de baryum et de magnésium BaMg₂Fe₁₆O₂₇ (ou BaO $\cdot 2$ MgO $\cdot 8$ Fe₂O₃), on s'aperçoit qu'une partie de magnésium dans matières premières a contribué à la formation de ferrite. La phase de magnétite dans les agglomérés va influencer très fortement les propriétés des agglomérés [3.23] car elle peut être réduite directement en fer ou en wüstite dans le haut fourneau.

3.3.3.3 Largeurs des pics à mi-hauteur

La figure 3.39 présente les largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg les plus intenses de l'hématite et de la magnétite obtenus par les deux méthodes 11BM et BrD8. Nous trouvons que les pics obtenus par la méthode 11BM sont moins larges que ceux obtenus par la méthode BrD8 car la méthode 11BM donne une meilleure résolution. Nous discuterons ici seulement des résultats obtenus par méthode 11BM. Les largeurs des pics à mi-hauteur sont déterminées et montrés dans les tableaux de l'annexe B.1-B.14.

La figure 3.40 montre les largeurs à mi-hauteur des pics d'hématite et de magnétite de l'aggloméré référence et avec différents additifs.



Largeur à mi-hauteur des pics

Figure 3.39: Largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg de l'hématite Fe_2O_3 (en rouge) et de la magnétite Fe_3O_4 (en bleu) pour l'aggloméré référence mesurées par les deux méthodes BrD8 et 11BM



Figure 3.40: Largeurs à mi-hauteur des pics à 33,15° de l'hématite et des pics à 35,42° de la magnétite de l'aggloméré référence et différents additifs

Nous trouvons que pour tous les agglomérés références et additifs, les largeurs de pics à mi-hauteur de magnétite $(0,12-0,23^{\circ})$ sont beaucoup plus importantes que celles de l'hématite $(0,05^{\circ})$. Les largeurs à mi-hauteurs des pics d'hématite ne sont pas différentes pour aggloméré référence et les agglomérés avec additifs.

En comparant les largeurs de pics de magnétite des agglomérés avec différents additifs, nous trouvons que ceux de l'aggloméré +30MNaAc sont plus grands que ceux des autres. Par contre, les largeurs de pic des agglomérés avec NaPr sont plus petites que celles des agglomérés référence. Pour l'additif CaPr, ces valeurs sont presque similaires avec l'aggloméré référence pour la fraction 5-12,5 mm. Les largeurs de pic Fe₃O₄ de l'aggloméré référence pour la fraction 16-40 mm est plus grande que celles avec l'additif CaPr. L'acétate de calcium et de baryum donne un même niveau sur les largeurs à mi-hauteur et ces valeurs sont un peu plus grandes par rapport à celles des agglomérés références, sauf sur quelques points de granulométrie (16-20 mm pour BaAc).

En outre, pour chaque type d'aggloméré, les largeurs à mi-hauteur varient en fonction de la fraction granulométrique (sauf pour la fraction 5–10 mm de NaAc). On observe que les valeurs de largeurs à mi-hauteur du pic à $35,42^{\circ}$ de la magnétite diminuent de la fraction < 5 mm jusqu'à la fraction 12,5 mm. Ensuite, ces largeurs de pics augmentent de la fraction 12,5 mm à la fraction 25 mm. Elles sont stables de fraction la 20-25 mm à celle > 40 mm.

Par rapport aux décalages de pic $35,42^{\circ}$ de magnétite présentés sur la figure 3.37, on a trouvé que les décalages de pic $35,42^{\circ}$ de magnétite de aggloméré Ref 269-2 diminuaient de la fraction < 5 mm jusqu'à la fraction 12,5 mm. Ils augmentaient de la fraction 12,5 mm à la fraction 25 mm et étaient stables de la fraction 20-25 mm à celle > 40 mm comme dans le cas des largeurs à mi-hauteur. Cependant, ces changements ne sont pas du même ordre pour les agglomérés avec additifs.

Les valeurs de décalages des pics et des largeurs à mi-hauteur moyennes de différents agglomérés en fonction de la granulométrie sont présentées dans le tableau 3.10. Nous trouvons que les variations des largeurs à mi-hauteur de pic Fe_3O_4 entre les agglomérés avec les différents additifs ne varient pas de la même manière que les décalages de pics.

Aggloméré	$\Delta 2\theta_{\rm }$ pic 35,42° ${\rm Fe_3O_4}$	Wd_ pic 35,42° $\rm Fe_3O_4$
Réf 269-2	0,06	0,17
30M NaAc	$0,\!13$	$0,\!20$
$20M \operatorname{Ca(Ac)}_2$	0,09	0,18
$10M \operatorname{Ba(Ac)}_2$	$0,\!05$	$0,\!18$
20M NaPr	$0,\!11$	$0,\!14$
$20 {\rm M} ~{\rm Ca(Pr)}_2$	$0,\!10$	$0,\!15$

Tableau 3.10: Valeurs de décalage de position ($\Delta 2\theta$) et de largeurs à mi-hauteur (Wd) des pics de Fe₃O₄ (35,42°)

Les largeurs à mi-hauteur représentent le facteur de forme des pics, la pureté des échantillons et les tailles des cristallites. A partir des valeurs de largeurs à mi-hauteur des pics d'hématite et de magnétite, nous pouvons encore une fois confirmer que la phase hématite est présente dans les agglomérés sous forme presque pure. Par contre, la phase de magnétite est présente sous forme de solution solide.

3.4 Spectroscopie Mössbauer des agglomérés

3.4.1 Agglomérés de référence

Les spectres typiques de la résonance nucléaire de ⁵⁷Fe pour l'aggloméré de référence préparé sans additifs complémentaires en utilisant la cuve-pilote et le procédé standard sont donnés sur la Fig.3.41. Les différentes fractions granulométriques de l'échantillon (0-5 mm, 5-10 mm, 10-12,5 mm, 12, 5-16 mm, 16-20 mm, 20-25 mm, 25-40 mm et supérieur à 40 mm) sont présentées. Toutes les fractions montrent les spectres similaires mais avec la concentration des phases différente.



Figure 3.41: Spectres Mössbauer de ⁵⁷Fe de différentes fractions granulométriques d'un aggloméré de références (Ref 269-2) obtenu dans la cuve-pilote sans ajout des additifs complémentaires.

L'un de ces spectres est présenté également sur la Fig.3.42 avec les spectres de l'hématite synthétique Fe_2O_3 et de la magnétite Fe_3O_4 . L'analyse numérique de spectres par la méthode des moindres carrés a été effectuée en utilisant le logiciel Mosfit [3.45] et supposant la forme spectrale Lorentziénne de raies d'absorption. Les paramètres hyperfins (le déplacement isomérique IS, l'éclatement quadripolaire QS, le champ magnétique interne H) pour les agglomérés de références, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 sont donnés dans le Tableau 3.11.

En cohérence avec des résultats de DRX, les phases majoritaires dans les spectres sont l'hématite et la magnétite substituée. La phase antiferromagnétique α – Fe₂O₃ montre un sextuplet magnétique (l'effet de Zeeman) avec le champ magnétique interne H = 51,6 T

[3.46]. Le déplacement isomérique IS = $0.37 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ vs. α -Fe, et un éclatement quadripolaire faible, QS = $0.21 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$, sont typiques pour Fe³⁺ dans les sites octaédriques distordus de la structure rhomboédrique de type corindon de l'hématite [3.15]. Effectivement, dans la structure de α -Fe₂O₃, il existe 2 distances interatomiques Fe(III)-O différentes : 1,946 Å and 2,116 Å. La phase d'hématite dans les agglomérés de référence est très similaire à celle de α -Fe₂O₃. Cette similitude a été déjà constatée par la diffraction de RX haute résolution.



Figure 3.42: Spectres Mössbauer de ⁵⁷Fe pour (a) Fe_2O_3 synthétique, (b) l'aggloméré de référence (Ref 269-2, fraction granulométrique 20-25 mm), et (c) Fe_3O_4 synthétique.

Tableau 3.11: Les paramètres hyperfins (le déplacement isomérique IS vs. α -Fe, l'éclatement quadripolaire QS, le champ magnétique interne H, la largeur de raie W, et l'aire relative des phases A) pour les spectres Mössbauer d'agglomérés de référence préparés lors de la cuisson dans la cuve-pilote pendant les campagnes de mesures 269, 297 et 299.

Gran			Ref 269-2			
(mm)	\rm{Fe}_2O_3	Fe_3O_4 - A	Fe_3O_4 - B	Fe_3O_4	Fe^{3+}	M/H
	IISI IQSI H W A	IISI IQSI H W A	IS QS H W A	B/A A+B	IS QS W A	
	mms ⁻¹ mms ⁻¹ Tesla mms ⁻¹ %	$mms^{-1} mms^{-1}$ Tesla mms^{-1} %	$mms^{-1} mms^{-1} Tesla mms^{-1} \%$		mms^{-1} mms^{-1} mms^{-1} $\%$	
< 5	0,37 0,18 51,7 0,25 37	0,30 0,07 48,9 0,39 12	0,56 0,02 44,9 1,4 40	3,33 52	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1,41
5 - 10	0,37 0,18 51,7 0,25 35	0,29 0,04 48,9 0,42 15	0,57 0,05 44,9 1,40 38	2,53 53	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1,51
10 - 12, 5	0,37 0,18 51,7 0,25 35	0,29 0,05 48,9 0,39 14	0,56 0,02 45,0 1,30 39	2,79 53	0,32 0,80 0,58 12	1,51
12, 5 - 16	0,37 0,19 51,7 0,31 33	0,24 $0,04$ $49,3$ $0,38$ 15	0,58 0,01 45,1 1,3 39	2,60 54	0,33 $0,79$ $0,66$ 13	1,64
16 - 20	0,37 $0,18$ $51,7$ $0,25$ 35	0,29 $0,04$ $48,8$ $0,39$ 12	0,52 0,01 44,5 1,5 44	3,67 56	0,33 $0,79$ $0,54$ 9	1,60
20 - 25	0,37 $0,18$ $51,8$ $0,25$ 22	0,28 $0,02$ $48,9$ $0,39$ 18	0,58 $0,02$ $45,1$ $1,25$ 45	2,50 63	0,32 0,82 0,61 15	2,86
25 - 40	0,37 $0,18$ $51,8$ $0,24$ 40	0,32 $0,08$ $48,8$ $0,41$ 11	0,52 $0,02$ $44,2$ $1,6$ 40	3,64 51	0,3 $0,8$ $0,6$ 9	1,28
> 40	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,31 0,06 48,8 0,41 12	0,57 0,01 44,8 1,5 37	3,08 49	0,31 0,75 0,58 18	1,48
			Ref 297-3	l l		
	$\rm Fe_2O_3$	Fe_3O_4 - A	Fe ₃ O ₄ - B	Fe ₃ O ₄	Fe^{3+}	M/H
	IS QS H W A	IISI IQSI H W A	IISI IQSI H W A	B/A A+B	IISI QS W A	
	$\rm mms^{-1} \ mms^{-1} \ Tesla \ mms^{-1} \ \%$	$\rm mms^{-1} \ mms^{-1} \ Tesla \ mms^{-1} \ \%$	mms^{-1} mms^{-1} Tesla mms^{-1} %		mms^{-1} mms^{-1} mms^{-1} %	
5 - 10	0,37 $0,19$ $51,7$ $0,27$ 36	0,29 0,05 48,8 0,42 14	0,57 $0,02$ $44,7$ $1,5$ 38	2,71 52	0,34 0,75 0,6 12	1,44
10 - 12, 5	0,37 0,18 51,8 0,27 32	0,28 0,05 49,0 0,41 16	0,61 0,05 45,3 1,23 41	2,56 57	0,32 0,8 0,69 11	1,78
12, 5 - 16	0,37 0,18 51,8 0,30 31	0,28 0,05 49,1 0,36 13	0,54 0,05 45,2 1,33 44	3,38 57	0,3 0,78 0,61 12	1,84
16 - 20	0,37 0,18 51,8 0,29 32	0,29 $0,06$ $49,1$ $0,41$ 13	0,55 0,03 45,0 1,53 43	3,31 56	0,3 0,8 0,63 12	1,75
20 - 25	0,36 0,18 51,8 0,28 29	0,28 0,04 49,1 0,41 19	0,60 $0,01$ $45,6$ $1,20$ 38	2,00 57	0,31 0,76 0,61 14	1,97
25 - 40	0,37 0,19 51,8 0,30 37	0,29 0,05 49,1 0,44 14	0,56 0,03 45,0 1,43 36	2,57 50	0,31 0,79 0,67 13	1,35
> 40	0,36 0,18 51,8 0,33 46	0,28 0,06 48,7 0,39 7	0,46 0,07 43,8 1,68 38	5,43 45	0,29 0,8 0,66 9	0,98

Gran											Ref	297-1	L 2									
(mm)]	Fe_2O_3	5			Fe	₃ 0 ₄ -	Α		Fe ₃ O ₄ - B						0_4		Fe	3+		M/H
	IS	QS	Н	W	А	IS	QS	Η	W	А	$ \mathrm{IS} $	QS	Η	W	А	B/A	A+B	$ \mathrm{IS} $	QS	W	А	
	mms ⁻¹	mms ⁻¹	Tesla	mms ⁻¹	%	mms ⁻¹	mms ⁻¹	Tesla	mms ⁻¹	%	mms ⁻¹	mms ⁻¹	Tesla	mms ⁻¹	%			mms ⁻¹	mms ⁻¹	mms ⁻¹	%	
5 - 10	0,37	0,17	51,8	0,30	30	0,29	$0,\!05$	48,9	0,39	14	$0,\!55$	0,04	45,0	1,39	44	3,14	58	0,31	0,79	$0,\!69$	12	1,93
10 - 12, 5	0,37	0,19	51,8	0,30	33	0,29	$0,\!05$	49,0	0,43	15	$0,\!57$	$0,\!01$	45,0	1,40	40	$2,\!67$	55	0,31	0,80	0,64	12	1,67
12, 5 - 16	0,37	0,19	51,7	$0,\!31$	20	0,28	$0,\!03$	49,0	$0,\!38$	19	$0,\!6$	$0,\!04$	$45,\!4$	1,22	43	2,26	62	$0,\!31$	0,79	$0,\!65$	18	3,10
16 - 20	0,36	0,17	51,7	$0,\!28$	20	0,28	$0,\!06$	49,0	$0,\!41$	15	$0,\!55$	$0,\!04$	$45,\!0$	1,51	52	$3,\!47$	67	$0,\!31$	0,81	$0,\!67$	13	3,35
20 - 25	0,37	0,18	$51,\!6$	$0,\!30$	40	0,29	$0,\!05$	49,0	$0,\!44$	11	$0,\!58$	0,1	45,2	1,47	30	2,73	41	$0,\!31$	0,74	$0,\!6$	19	1,03
25 - 40	0,37	0,18	51,7	0,30	34	0,29	0,04	48,9	0,36	11	0,56	$0,\!05$	44,9	1,41	41	3,73	52	0,31	0,76	0,61	14	1,53
> 40	0,37	0,18	51,7	0,29	28	0,29	$0,\!04$	48,9	$0,\!4$	18	0,6	0,01	45,4	1,18	39	2,17	57	0,31	0,77	$0,\!63$	15	2,04
												000	1									
											Ref	299-1	L									
]	Fe_2O_3	;			Fe	₃ O ₄ -	A		Ref	299-1 Fe	1 2 ₃ 0 ₄ -	В		Fe ₃	O_4		Fe	3+		M/H
	IS] QS	Fe₂O₃ H	W	A	IS	Fe	₃О₄- Н	A W	A	IS	299-1 Fe	н 1 Н	B W	A	Fe ₃ B/A	O ₄ A+B	IS	Fe ⁻	3+ W	A	M/H
	IS mms ⁻¹	QS mms ⁻¹	Fe ₂ O ₃ H _{Tesla}	W mms ⁻¹	A %	IS mms ⁻¹	\mathbf{Fe} QS mms^{-1}	3О4- Н ^{Tesla}	A W mms ⁻¹	A %	IS mms ⁻¹	299-1 Fe	н 1 2 ₃ О ₄ - Н Теsla	B W mms ⁻¹	A %	Fe _a B/A	A+B	IS mms ⁻¹	Fe	3+ W mms ⁻¹	A %	M/H
5-10	IS mms ⁻¹ 0,37	$ QS $ mms^{-1} $0,18$	Fe_2O_3 H Tesla 51,7	W mms ⁻¹ 0,30	A % 47	IS mms ⁻¹ 0,29	Fe QS ^{mms⁻¹} 0,06	3О4- Н Тезla 48,9	A W mms ⁻¹ 0,43	A % 13	IS mms ⁻¹ 0,60	299-1 Fe QS _{mms⁻¹}	H 3 0 4- H Tesla 45,4	B W mms ⁻¹ 1,24	A % 31	Fe ₃ B/A 2,38	O ₄ A+B 44	IS mms ⁻¹ 0,31	Fe QS ^{mms⁻¹} 0,81	3+ W mms ⁻¹ 0,71	A % 9	M/H 0,94
5-10 10-12,5	$ IS \\ mms^{-1} \\ 0,37 \\ 0,37$	QS mms ⁻¹ 0,18 0,18	Fe_2O_3 H Tesla $51,7$ $51,7$	W mms ⁻¹ 0,30 0,30	A % 47 43	$ IS _{mms^{-1}} \\ 0,29 \\ 0,29$	Fe QS ^{mms⁻¹} 0,06 0,06	3O ₄ - H Tesla 48,9 48,9	A W 0,43 0,40	A % 13 11	IS 0,60 0,56	Fe QS mms ⁻¹ 0,07 0,08	H H Tesla 45,4 45,0	$\begin{array}{c} {\bf B} \\ W \\ {}_{\rm mms^{-1}} \\ 1,24 \\ 1,56 \end{array}$	A % 31 37	Fe ₃ B/A 2,38 3,36	O ₄ A+B 44 48	$ IS _{mms^{-1}} \\ 0,31 \\ 0,31$	Fe $ QS $ mms ⁻¹ 0,81 0,82	3+ W 0,71 0,67	A % 9 9	M/H 0,94 1,12
5 - 10 10 - 12, 5 12, 5 - 16	$ IS \\ mms^{-1} \\ 0,37 \\ 0,37 \\ 0,36$	$ QS \\ mms^{-1} \\ 0,18 \\ 0,18 \\ 0,18$	Fe_2O_3 H 51,7 51,7 51,7	${\rm W}_{\rm mms^{-1}}\\ 0,30\\ 0,30\\ 0,26$	A % 47 43 18	$ IS \\ mms^{-1} \\ 0,29 \\ 0,29 \\ 0,28$	$Fe \\ QS \\ mms^{-1} \\ 0,06 \\ 0,06 \\ 0,03$	3O ₄ - H Tesla 48,9 48,9 49,0	A W 0,43 0,40 0,40	A % 13 11 21	IS mms ⁻¹ 0,60 0,56 0,60	$\begin{array}{c} \mathbf{299-1} \\ \mathbf{Fe} \\ QS \\ \mathrm{mms}^{-1} \\ 0,07 \\ 0,08 \\ 0,01 \end{array}$	$H \\ H \\ Tesla \\ 45,4 \\ 45,0 \\ 45,4 \\ 45,4 \\ $	$\begin{array}{c} \mathbf{B} \\ \\ W \\ 1,24 \\ 1,56 \\ 1,12 \end{array}$	A % 31 37 46	Fe ₃ B/A 2,38 3,36 2,19	O ₄ A+B 44 48 67	$ IS \\ mms^{-1} \\ 0,31 \\ 0,31 \\ 0,30$	$Fe \\ QS \\ mms^{-1} \\ 0,81 \\ 0,82 \\ 0,77 \\ $	3+ W mms ⁻¹ 0,71 0,67 0,64	A % 9 9 15	M/H 0,94 1,12 3,72
5 - 10 10 - 12, 5 12, 5 - 16 16 - 20	$ IS $ mms^{-1} 0,37 0,37 0,36 0,37	$\begin{array}{c} \mathrm{QS} \\ \mathrm{mms}^{-1} \\ 0.18 \\ 0.18 \\ 0.18 \\ 0.19 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm Fe_2O_3} \\ {\rm H} \\ {\rm 51,7} \end{array}$	W mms ⁻¹ 0,30 0,30 0,26 0,29	A % 47 43 18 45	IS mms ⁻¹ 0,29 0,29 0,28 0,29	Fe QS mms ⁻¹ 0,06 0,06 0,03 0,07	3O ₄ - H 48,9 48,9 49,0 48,9	A W 0,43 0,40 0,40 0,39	A % 13 11 21 10	Ref IS mms ⁻¹ 0,60 0,56 0,60 0,56	299-] Fe QS mms ⁻¹ 0,07 0,08 0,01 0,02	$\begin{array}{c} 1 \\ \mathbf{B}_{3}\mathbf{O}_{4} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{Tesla} \\ 45,4 \\ 45,0 \\ 45,4 \\ 45,1 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\bf B} \\ \\ W \\ {}_{\rm mms^{-1}} \\ 1,24 \\ 1,56 \\ 1,12 \\ 1,51 \end{array}$	A % 31 37 46 33	Fe ₃ B/A 2,38 3,36 2,19 3,30	O ₄ A+B 44 48 67 43	$ IS \\ mms^{-1} \\ 0,31 \\ 0,31 \\ 0,30 \\ 0,31 \\ 0,3$	Fe QS mms ⁻¹ 0,81 0,82 0,77 0,83	3+ W 0,71 0,67 0,64 0,66	A % 9 9 15 12	M/H 0,94 1,12 3,72 0,96
$ \begin{array}{r} 5 - 10 \\ 10 - 12, 5 \\ 12, 5 - 16 \\ 16 - 20 \\ 20 - 25 \\ \end{array} $	$ IS $ mms^{-1} $0,37$ $0,37$ $0,36$ $0,37$ $0,37$	$\begin{array}{c} \mathrm{QS} \\ \mathrm{mms}^{-1} \\ 0.18 \\ 0.18 \\ 0.18 \\ 0.19 \\ 0.18 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm Fe_2O_3} \\ {\rm H} \\ {\rm }^{\rm Tesla} \\ 51,7 \\ 51,7 \\ 51,7 \\ 51,7 \\ 51,7 \\ 51,7 \end{array}$	W mms ⁻¹ 0,30 0,30 0,26 0,29 0,28	A % 47 43 18 45 36	$ IS $ mms^{-1} $0,29$ $0,29$ $0,28$ $0,29$ $0,29$	Fe QS mms ⁻¹ 0,06 0,03 0,07 0,05	3 O ₄ - H 48,9 48,9 49,0 48,9 48,9	A W 0,43 0,40 0,40 0,39 0,39	A % 13 11 21 10 15	Ref IS mms ⁻¹ 0,60 0,56 0,60 0,56 0,56 0,59	299-] Fe QS mms ⁻¹ 0,07 0,08 0,01 0,02 0,06	$\begin{array}{c} \mathbf{II} \\ \mathbf{B}_{3}\mathbf{O}_{4}\mathbf{-} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{I}_{5}\mathbf{I}$	$\begin{array}{c} \mathbf{B} \\ \\ \mathbf{W} \\ 1,24 \\ 1,56 \\ 1,12 \\ 1,51 \\ 1,34 \end{array}$	A % 31 37 46 33 38	Fe ₃ B/A 2,38 3,36 2,19 3,30 2,53	O ₄ A+B 44 48 67 43 53	$ IS \\ mms^{-1} \\ 0,31 \\ 0,31 \\ 0,30 \\ 0,31 \\ 0,30 \\ 0,31 \\ 0,30 \\ 0,3$	Fe QS mms ⁻¹ 0,81 0,82 0,77 0,83 0,79	3+ W 0,71 0,67 0,64 0,66 0,62	A % 9 9 15 12 11	M/H 0,94 1,12 3,72 0,96 1,47
$ \begin{array}{r} 5 - 10 \\ 10 - 12, 5 \\ 12, 5 - 16 \\ 16 - 20 \\ 20 - 25 \\ 25 - 40 \\ \end{array} $	IS mms ⁻¹ 0,37 0,37 0,36 0,37 0,37 0,37	$\begin{array}{c} \mathrm{QS} \\ \mathrm{mms}^{-1} \\ 0.18 \\ 0.18 \\ 0.18 \\ 0.19 \\ 0.18 \\ 0.18 \\ 0.18 \end{array}$	$Fe_{2}O_{3}$ H Tesla $51,7$ $51,7$ $51,7$ $51,7$ $51,7$ $51,7$ $51,7$ $51,7$	W mms ⁻¹ 0,30 0,30 0,26 0,29 0,28 0,30	A % 47 43 18 45 36 36 36	IS mms ⁻¹ 0,29 0,29 0,28 0,29 0,29 0,29	Fe QS mms ⁻¹ 0,06 0,03 0,03 0,07 0,05 0,05	3 O 4- H Tesla 48,9 48,9 49,0 48,9 48,9 48,9	A W mms ⁻¹ 0,43 0,40 0,40 0,40 0,39 0,39 0,39	A % 13 11 21 10 15 11	IS mms ⁻¹ 0,60 0,56 0,60 0,56 0,59 0,56	299-1 Fe QS mms ⁻¹ 0,07 0,08 0,01 0,02 0,06	$\begin{array}{c} \mathbf{I} \\ \mathbf{B}_{3}\mathbf{O}_{4} - \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{Tesla} \\ 45,4 \\ 45,4 \\ 45,4 \\ 45,4 \\ 45,4 \\ 45,3 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\bf B} \\ \\ {\bf W} \\ \\ {\bf mms}^{-1} \\ 1,24 \\ 1,56 \\ 1,12 \\ 1,51 \\ 1,34 \\ 1,36 \end{array}$	A % 31 37 46 33 38 38 38	Fe ₃ B/A 2,38 3,36 2,19 3,30 2,53 3,45	O4 A+B 44 48 67 43 53 49	$ IS \\ mms^{-1} \\ 0,31 \\ 0,30 \\ 0,3$	Fe QS mms ⁻¹ 0,81 0,82 0,77 0,83 0,79 0,75	W mms ⁻¹ 0,71 0,67 0,64 0,66 0,62 0,62	A % 9 9 15 12 11 15	M/H 0,94 1,12 3,72 0,96 1,47 1,36

La magnétite Fe₃O₄ est un spinelle cubique inverse dont les sites tétraédriques A sont occupés par Fe³⁺. Dans les sites octaédriques B, on trouve Fe²⁺ et Fe³⁺ en concentration identique qui sont impliqués dans l'échange électronique rapide. Par conséquent, à la température ambiante on ne peut pas distinguer des espèces B de deux degrés d'oxydation différente (Fe²⁺ et Fe³⁺) et on observe un seul spectre qui correspond au degré d'oxydation mixte Fe^{2,5+} [3.47]. La magnétite est un composé ferrimagnétique à la température ambiante. Les sites A et B donnent donc deux sextuplets magnétiques avec l'IS(A) = 0,27 mm s⁻¹ et H(A) = 48,7 T (Fe³⁺ tétraédrique) et l'IS(B) = 0,66 mm s⁻¹ et H(B) = 46,0 T (Fe^{2,5+} octaédrique) (Fig.3.42). L'absence de QS pour les deux sites est en accord avec les sites tétraédriques A ($r_{Fe^{3+}-O} = 1,889$ Å) et octaédriques B ($r_{Fe^{2+}-O} = r_{Fe^{3+}-O} = 2,058$ Å) réguliers dans la maille CFC de magnétite [3.48].

On constate une grande différence entre les spectres de Fe_3O_4 synthétique et la phase magnétique dans les agglomérés de référence (Tableau 3.11). Les paramètres hyperfins (HFI) des ions ${\rm Fe}^{3+}$ dans les sites tétra édriques A dans ${\rm Fe}_3{\rm O}_4$ et les agglomérés de référence sont plutôt similaires. La différence réside surtout dans la largeur W de raies spectrales plus élevée, $W = 0.40 \text{ mm s}^{-1}$ (agglomérés) vs. $W = 0.28 \text{ mm s}^{-1}$ (Fe₃O₄ synthétique). Au contraire, les sites B se distinguent considérablement. La largeur augmente jusqu'à W = $1,38 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ or d'un facteur 5 par rapport au cristal synthétique. Le rapport d'intensités de sites B et A, $R_{B/A} = [B]/[A]$ diminue légèrement avec la taille de fraction granulométrique mais reste sensiblement plus élevé ($R_{B/A} \approx 3$) par rapport au valeur théorique $R_{B/A} =$ 2 pour la magnétite pure. Le déplacement isomérique $IS(B)aggl = 0.57(3) \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ est également nettement plus faible par rapport à Fe_3O_4 synthétique (0,66 mm s⁻¹). Ces différences sont en accord avec des résultats de DRX qui montrent que la phase de magnétite n'est pas pure est peut être considéré comme une magnétite substituée par Ca²⁺ ou les autres cations métalliques. Les résultats Mössbauer permettent de confirmer cette hypothèse et préciser que les sites concernés sont des sites B et la substitution est assurée par les cations divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.).

Le rapport de phases $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ dans des agglomérés de référence est sensiblement constant, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{Fe}_3\text{O}_4] \approx 0,60 \pm 0,24$. Les résultats de DRX sont similaires, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0,56 \pm 0,24$.

Le doublet avec l'IS = 0,31(1) mm s⁻¹ et le QS = 0,79(3) mm s⁻¹ est lié à la présence des ions Fe³⁺ paramagnétiques. Ces espèces peuvent se trouver dans une phase amorphe ou mal cristallisé car la largeur de raies est suffisamment large, W = 0,63(4) mm s⁻¹. Certaines références bibliographiques [3.49] interprètent cette phase comme un verre formé lors de la cuisson d'aggloméré. Une grande concentration de ce verre (supérieur à 28%) était considéré comme un obstacle pour une bonne réductibilité d'aggloméré car le verre remplisse les espaces vides entre les cristallites Fe₂O₃, Fe₃O₄ etc. et diminue la porosité d'aggloméré. La concentration de doublet paramagnétique augmente légèrement avec la taille granulométrique mais reste relativement faible (10 à 15%).

3.4.2 Agglomérés préparés avec des sels mono-carboxyliques des métaux alcalin et alcalino-terreux

Le spectre typique d'aggloméré préparé avec 20M de propionate de sodium (fraction granulométrique 20-25 mm) est présenté sur la Fig.3.43.



Figure 3.43: Spectres Mössbauer typique de l'aggloméré NaPr 20M préparé avec le propionate de sodium (cuisson 286-9, fraction granulométrique 20-25 mm).

On observe les mêmes 3 phases : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 substitué et le doublet paramagnétique de Fe(III) dans tous les spectres. Néanmoins, la présence de cations alcalins et alcalino-terreux complémentaires change les paramètres HFI. Les changements concernent dans une moindre mesure la phase d'hématite et les sites A de magnétite, mais les paramètres hyperfins de sites B dans la structure de Fe_3O_4 substituée montrent les tendances caractéristiques :

- Tout d'abord, le déplacement isomérique diminue encore : $0.66 \text{ mm s}^{-1}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ synthétique}) \rightarrow 0.57 \text{ mm s}^{-1}$ (agglomérés de références) $\rightarrow 0.50 \text{ mm s}^{-1}$ (agglomérés avec des additifs carboxylates). Le taux de substitution plus élevé de Fe²⁺ par des cations du bloc s est à l'origine de ce changement.
- La diminution de champs magnétique interne H (45,0 T \rightarrow 43,6 T) et l'augmentation de la largeur de raies W (1,38 mm s⁻¹ \rightarrow 1,53 mm s⁻¹) confirment cette hypothèse.
- Le rapport $R_{B/A} = [B]/[A]$ augmente sensiblement dans le cas de CaPr : $R_{B/A} = 2, 5-3, 0$ (références + NaPr/BaAc) mais $R_{B/A} = 5 \pm 1$ (CaPr).

Gran	NaPr20M 286-9																					
(mm)]	Fe_2O_3	;			Fe	₃ O ₄ -	Α		Fe ₃ O ₄ - B Fe ₃						0_4		Fe	3+		M/H
	IS	QS	H Tesla	W	A	IS	QS	H Tesla	W mms ⁻¹	A	IS	QS	H	W mms ⁻¹	A %	B/A	A+B	IS	QS	W	A %	
< 5	0.36	0.18	50.8	0.26	20	0.29	0.03	48.0	0.40	19	0.51	0.05	44 1	1.50	50	2.63	69	0.30	0.79	0.64	11	3 45
5 - 10	0.36	0.18	50.8	0,20 0.25	16	0,20	0.02	$\frac{10,0}{48.0}$	0,10 0.45	22	0.53	0,00	43.8	1,50	50	2,00 2.27	72	0.30	0.80	0,01 0.65	12	450
10 - 12.5	0.36	0.18	50.8	0.25	18	0.28	0.02	47.9	0.45	23	0.56	0.01	43.5	1.48	47	2.04	70	0.31	0.81	0.61	12	3.89
10^{-10} $12.5 - 16^{-10}$	0.37	0.19	50.8	0.23	14	0.31	0.03	48.1	0.49	$\frac{-3}{27}$	0.53	0.01	43.7	1.45	46	1.70	73	0.30	0.78	0.64	13	5.21
16 - 20	0.36	0.19	50,9	0,26	19	0.29	0.03	48,1	0.45	21	0.52	0.03	44.1	1,44	47	2,24	68	0.30	0.78	0.63	13	3.58
20 - 25	0,36	0,18	50,9	0,29	29	0,31	0,03	47,9	0,50	18	0,49	0,06	43,2	1,69	42	2,33	60	0,27	0,81	0,70	11	2,07
25 - 40	0,37	0,18	50,8	0,29	28	0,29	0,02	48,0	0,46	15	0,47	0,03	43,2	1,68	47	3,13	62	0,28	0,82	0,65	10	2,21
> 40	0,36	0,16	50,9	0,28	23	0,32	0,01	48,1	0,40	16	0,46	0,06	43,7	1,65	49	3,06	65	0,28	0,81	0,62	12	2,83
										С	aPr2	0M 2	97-9									
5 - 10	$0,\!37$	$0,\!19$	$51,\!8$	0,30	30	0,29	0,06	49,0	0,42	9	$0,\!5$	0,06	44,2	1,8	47	5,22	56	0,3	0,79	$0,\!69$	14	1,87
10 - 12, 5	$0,\!37$	0,18	$51,\!8$	0,29	24	0,29	0,06	49,0	0,43	12	0,52	0,03	44,6	1,68	52	4,33	64	0,3	0,81	0,72	12	2,67
12, 5 - 16	$0,\!37$	$0,\!18$	51,8	$0,\!30$	27	0,28	$0,\!07$	49,0	0,47	6	0,44	0,04	43,4	2,0	54	9,00	60	0,3	0,81	0,74	13	2,22
16 - 20	$0,\!37$	$0,\!19$	51,8	0,28	25	0,28	0,08	49,0	0,45	11	0,51	$0,\!01$	44,4	1,72	52	4,73	63	0,3	0,8	0,68	12	2,52
20 - 25	$0,\!37$	$0,\!19$	$51,\!8$	$0,\!28$	18	0,28	$0,\!05$	48,9	0,43	11	$0,\!5$	$0,\!04$	43,9	1,77	57	$5,\!18$	68	$0,\!3$	$0,\!82$	0,75	14	3,78
25 - 40	$0,\!35$	$0,\!17$	$51,\!9$	$0,\!27$	11	0,28	$0,\!03$	49,0	0,39	15	$0,\!53$	$0,\!01$	44,8	$1,\!49$	58	3,87	73	$0,\!30$	0,78	$0,\!67$	16	6,64
> 40	$0,\!37$	$0,\!18$	$51,\!8$	0,29	26	0,29	$0,\!09$	49,1	0,39	8	$0,\!47$	$0,\!03$	44,1	1,8	55	6,88	63	$0,\!30$	0,79	$0,\!69$	11	2,42
										B	aAc1	0M 2	269-4									
< 5	$0,\!37$	$0,\!17$	51,7	$0,\!28$	27	0,30	0,03	48,9	0,41	22	0,52	$0,\!18$	43,4	$1,\!37$	44	2,00	66	$0,\!31$	0,86	0,66	7	2,44
5 - 10	0,36	$0,\!17$	51,7	0,26	26	0,29	0,04	48,8	0,40	22	$0,\!54$	$0,\!14$	44,0	1,42	45	2,05	67	0,32	0,87	0,79	7	2,58
10 - 12, 5	0,36	0,16	51,8	$0,\!27$	20	0,30	$0,\!02$	48,9	0,38	22	0,53	0,16	43,7	1,42	50	2,27	72	0,32	0,98	$0,\!80$	8	3,60
12, 5 - 16	$0,\!35$	0,12	51,7	0,33	17	0,30	0,02	48,7	0,35	27	0,50	$0,\!17$	43,1	1,29	49	1,81	76	0,31	0,98	0,73	7	4,47
16 - 20	0,36	0,16	51,7	0,28	25	0,30	0,02	48,8	0,37	22	0,49	0,17	43,1	1,35	45	2,05	67	0,31	0,79	0,64	8	2,68
20 - 25	0,35	0,10	51,7	0,34	23	0,29	0,01	48,8	0,29	20	0,44	0,27	42,1	1,23	53	2,65	73	0,32	0,78	0,56	4	3,17
25 - 40	0,36	0,13	51,8	0,29	18	0,29	0,02	48,8	0,35	26	0,53	0,17	43,5	1,27	48	1,85	74	0,33	1,12	0,86	8	4,11
> 40	0,36	0,16	51,8	$0,\!28$	27	0,30	0,02	48,9	0,34	19	0,50	$0,\!21$	42,8	1,26	46	$2,\!42$	65	0,33	0,79	$0,\!58$	8	2,41

Tableau 3.12: Les paramètres hyperfins des spectres Mössbauer d'agglomérés préparés avec les sels mon-carboxyliques de métaux alcalins et alcalino-terreux lors de la cuisson dans la cuve-pilot pendant les campagnes de mesures 269, 286 et 297.

Le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ change d'un facteur ≈ 2 pour les additifs carboxylates $([\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.34 \pm 0.10 \text{ vs. } 0.60 \pm 0.24 \text{ pour les références})$. Les résultats de DRX sont différents : $[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ DRX = $0.46 \pm 0.17 \text{ vs. } 0.56 \pm 0.24 \text{ pour les références}$, et seront discutés ultérieurement.

Les paramètres HFI de doublet Fe^{3+} paramagnétique restent invariants. Cependant, on constate le taux de Fe(III) paramagnétique plus faible pour les additifs BaAc (7,1 ± 1,4 %) par rapport aux NaPr et CaPr (12 ± 2 %). Les résultats du traitement numériques de spectres sont donnés dans le Tableau 3.12.

3.4.3 Agglomérés préparés avec des acides di-carboxyliques

L'absence de cations complémentaires dans les acides di-carboxyliques laisse penser que la structure d'aggloméré préparés avec les additifs pourrait être similaire à celle des agglomérés de référence. Les spectres Mössbauer montrent cette similitude (Fig.3.44).



Figure 3.44: Spectres Mössbauer typique de l'aggloméré AcAdip 20M préparé avec l'acide adipique (cuisson 297-13, fraction granulométrique 20-25 mm).

La phase Fe_2O_3 et les sites A de magnétite montrent peu de changement en comparaison avec des références et les agglomérés préparés avec des additifs carboxylates. La différence notable concerne des sites B, pour lesquels on constate que le déplacement isomérique $IS = 0.57 \text{ mm s}^{-1}$ redevient identique à l'IS de références. La largeur de raies W et le champ magnétique H sont également très similaires aux celles de références. Autrement dit, le taux de substitution de Fe^{2+} par les cations M^{2+} ne dépend pas de la présence des additifs di-carboxyliques. Par contre, le rapport de phases est différent dans toutes les trois classes d'aggloméré et pour les additifs individuels (Fig. 3.45).





Figure 3.45: Le rapport $R_{B/A} = [B]/[A]$ de l'intensité des sites A et B dans la phase de magnétite substituée : (a) les agglomérés de référence, (b) les agglomérés préparés avec des sels carboxyliques de métaux alcalins et alcalinoterreux, (c) les agglomérés préparés avec des acides di-carboxyliques.

L'acide sébacique conserve le rapport $R_{B/A} = 2,6 \pm 0,6$ au niveau des références et des additifs NaPr et BaAc ($R_{B/A} = 2,5-3,0$). L'acide azélaïque donne $R_{B/A} = 4,0 \pm 0,8$, comparable au $R_{B/A}$ de propionate de calcium (5 ± 1). Le rapport de l'intensité des sites dans le cas de l'acide adipique diminue avec la taille de $R_{B/A} \approx 6$ (fraction granulométrique 5–10 mm) à $R_{B/A} \approx 2$ (> 40 mm)

Le rapport hématite/magnétite pour les agglomérés di-carboxyliques, [Fe₂O₃]/[Fe₃O₄] ≈ 0.82 , reste un peu plus élevé par rapport aux références et sensiblement plus grand (d'un facteur de ≈ 2.5) par rapport aux agglomérés avec des additifs carboxylates (NaPr, CaPr, BaAc).

Les paramètres hyperfins de doublet Fe(III) paramagnétique ne changent presque pas pour tous les additifs et références (IS = 0.31 mm s^{-1} , QS $\approx 0.8 \text{ mm s}^{-1}$, W $\approx 0.65 \text{ mm s}^{-1}$). La composition de cette phase dépend donc essentiellement de la composition du mélange (les minerais de fer, la chaux, les carbonates de Ca et Mg, la silice SiO₂, ...). L'intensité de doublet paramagnétique, 12 ± 3 %, est légèrement inférieure par rapport aux références.

La totalité de résultats pour les agglomérés préparés avec des acides di-carboxyliques est donnée dans le tableau 3.13.

Gran	AdipAc20M 297-13																					
(mm)]	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	5			Fe	₃ O ₄ -	Α			Fe	$_{3}O_{4}$ -	В		Fe ₃	O_4		Fe	3+		M/H
	IS	QS	Η	W	А	IS	QS	Η	W	А	IS	QS	Н	W	А	B/A	A+B	IS	QS	W	А	
F 10	mms ⁻¹	mms^{-1}	Tesla	mms ⁻¹	%	mms^{-1}	mms ⁻¹	Tesla	mms ⁻¹	%	mms ⁻¹	mms^{-1}	Tesla	mms ⁻¹	%	F 07	10	mms ⁻¹	mms ⁻¹	mms ⁻¹	%	0.75
5 - 10	0,36	0,17	50,8	0,30	53	0,27	0,03	48,0	0,29	0	0,54	0,12	44,2	1,5	34	5,67	40	0,33	0,73	0,51	7	0,75
10 - 12, 5	0,36	0,17	50,8	0,30	45	0,28	0,05	48,1	0,45	10	0,56	0,09	44,4	1,4	36	3,60	46	0,32	0,77	0,68	9	1,02
12, 5 - 16	0,36	0,18	50,8	0,29	36	0,28	0,05	48,1	0,36	11	0,57	0,06	44,3	1,4	42	3,82	53	0,31	0,78	0,65	11	1,47
16 - 20	0,36	0,18	50,8	0,28	30	0,28	0,04	48,1	0,38	17	0,59	0,03	44,7	1,15	41	2,41	58	0,30	0,76	0,66	12	1,93
20 - 25	0,36	$0,\!18$	50,8	0,30	39	0,28	$0,\!04$	48,1	0,39	14	0,56	$0,\!05$	44,5	$1,\!25$	37	2,64	51	0,30	0,78	0,63	10	1,31
25 - 40	0,36	$0,\!17$	50,8	0,31	65	0,30	0,04	48,1	$0,\!35$	6	$0,\!55$	$0,\!12$	44,5	1,3	22	$3,\!67$	28	0,31	0,78	$0,\!65$	7	0,43
> 40	0,36	0,18	50,8	$0,\!25$	13	0,28	0,03	48,1	0,41	26	0,60	0,01	44,6	1,13	45	1,73	71	0,30	0,78	0,62	16	5,46
										Az	zelAc	10M	299-5									
5 - 10	$0,\!37$	$0,\!18$	$51,\!8$	$0,\!28$	26	0,30	$0,\!04$	49,1	$0,\!37$	12	$0,\!57$	$0,\!07$	45,2	$1,\!53$	50	$4,\!17$	62	$0,\!30$	$0,\!85$	0,75	12	2,38
10 - 12, 5	$0,\!37$	$0,\!19$	51,7	$0,\!30$	37	0,29	$0,\!05$	48,9	$0,\!40$	13	$0,\!56$	0,02	45,1	1,5	39	$_{3,00}$	52	$0,\!31$	0,82	$0,\!68$	11	1,41
12, 5 - 16	$0,\!37$	$0,\!19$	$51,\!8$	$0,\!30$	52	0,32	$0,\!08$	48,9	0,44	6	$0,\!53$	0,11	44,1	$1,\!85$	32	$5,\!33$	38	$0,\!31$	0,81	0,68	10	0,73
16 - 20	$0,\!37$	0,19	51,8	0,30	36	0,30	0,08	49,0	0,36	9	0,53	0,04	44,7	1,7	40	4,44	49	0,31	0,75	0,67	15	1,36
20 - 25	$0,\!37$	0,18	51,8	0,29	34	0,29	$0,\!05$	49,0	0,35	12	0,56	0,04	45,1	1,48	41	3,42	53	0,32	0,78	0,61	13	1,56
25 - 40	0,36	0,18	51,7	0,27	24	0,28	$0,\!04$	49,0	$0,\!37$	14	0,56	0,01	45,2	1,3	47	3,36	61	0,31	0,79	0,62	15	2,54
> 40	$0,\!37$	0,18	51,7	0,29	45	0,30	0,08	49,0	$0,\!37$	9	0,56	0,04	45,3	1,53	36	4,00	45	0,30	0,83	0,68	10	1,00
										Se	bAc1	0M 2	99-10)								
5 - 10	$0,\!37$	0,18	51,8	0,28	26	0,29	0,04	49,1	0,42	20	0,62	0,01	$45,\! 6$	1,15	38	1,90	58	0,31	0,78	0,61	16	2,23
10 - 12, 5	0,37	0,18	51,8	0,30	47	0,30	0,08	48,9	0,41	10	0,50	0,07	44,1	1,80	31	3,10	41	0,30	0,78	0,66	12	0,87
12, 5 - 16	0,37	0,18	51,7	0,30	45	0,28	0,03	49,0	0,36	13	0,58	0,07	45,4	1,32	33	2,54	46	0,30	0,79	0,65	9	1,02
16 - 20	0,36	0,18	51,7	0,29	33	0,29	0,05	49,0	0,43	16	$0,\!57$	0,04	45,2	1,24	38	2,38	54	0,31	0,75	0,59	13	1,64
20 - 25	0,37	0,18	51,7	0,29	39	0,30	0,05	48,9	0,45	17	0,61	0,01	45,2	1,38	33	1,94	50	0,31	0,80	0,61	11	1,28
25 - 40	0,37	0,18	51,7	0,29	34	0,29	0,05	49,0	0,34	11	0,56	0,06	45,3	1,43	41	3,73	52	0,31	0,77	0,62	14	1,53
> 40	0,37	0,18	51,7	0,28	28	0,29	0,04	49,1	0,37	15	0,59	0,01	45,5	1,25	40	2,67	55	0,31	0,76	0,63	17	1,96

Tableau 3.13: Les paramètres hyperfins des spectres Mössbauer d'agglomérés préparés avec les acides di-carboxyliques lors de la cuisson dans la cuve-pilot pendant les campagnes de mesures 297 et 299.

3.4.4 Comparaison de résultats de la DRX et la spectroscopie Mössbauer

Nous avons déjà constaté la similitude de résultats de ces deux techniques complémentaires pour les agglomérés de références et pour les agglomérés préparés avec les additifs carboxylates et di-carboxyliques. On détecte les mêmes phases majoritaires : la hématite α -Fe₂O₃ et la magnétite substituée (Fe³⁺)_A(Fe²⁺, M²⁺)_B(Fe³⁺)_BO₄, où M = Ca, Mg, etc.

L'hématite semble être assez pure et bien cristallisée ce qui est confirmé par

- (i) La position de pics de Bragg avec une déviation négligeable par rapport aux références cristallographiques [3.15, 3.50] et, par conséquent, avec des paramètres de maille peu différents : a = 5,0346 ± 0,0004 Å vs. a₀ =5,0356 Å [3.50], c = 13,746± 0,001 Å vs. c₀ =13,749 Å [3.15] et la largeur de pics de Bragg faible.
- (ii) Les paramètres hyperfines : le déplacement isomérique $IS_{agglo} = 0.365 \pm 0.005 \text{ mm s}^{-1}$ vs. $IS_{synt} = 0.37 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$, le champ magnétique interne $H_{agglo} = 51.5 \pm 0.2 \text{ T}$ vs. $H_{synt} = 51.55 \pm 0.05 \text{ T}$, et la largeur de raie $W_{agglo} = 0.28 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ vs. $W_{synt} = 0.34 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$.

Au contraire, les paramètres cristallographiques et hyperfins de la magnétite dans les agglomérés sont assez différents de la magnétite synthétique. On constate une maille élémentaire plus grande et une largeur très élevée de pics de Bragg ($W_{Fe_3O_4}/W_{Fe_2O_3} = 4.2 \pm 0.4$). Curieusement, la Fe₃O₄ synthétique est caractérisée par $W_{Fe_3O_4}/W_{Fe_2O_3} = 0.77 \pm 0.05$ (Tableau 3.14). Ces résultats indiquent une substitution du fer par les cations plus grands et habituellement sont interprétés comme la substitution de Fe²⁺ (0.74 Å) par Ca²⁺ (0.99 Å) et/ou Mg²⁺ (0.72 Å).

Tableau 3.14: Paramètres cristallographiques de Fe_3O_4 dans la magnétite synthétique et les agglomérés préparés sans et avec additives carboxylates (DRX haute résolution, ligne de lumière 11BM, Advanced Photon Source, USA).

Composé	$\Delta(2\Theta)$ (deg. Cu $K_{\alpha 1}$)	$a({ m \AA})$	$\mathrm{W_{Fe_3O_4}/W_{Fe_2O_3}}$
${\rm Fe_3O_4}$ synthétique	$+0,008 \pm 0,003$	$8,396 \pm 0,001$	$0,77\pm0,05$
Agglomérés de référence	$-0,064 \pm 0,010$	$8,412 \pm 0,001$	$3,78 \pm 0,53$
Agglomérés avec carboxylates de Na	$-0,116 \pm 0,015$	$8,424 \pm 0,004$	$4,\!27 \pm 1,\!07$
Agglomérés avec carboxylates de Ca	$-0,091 \pm 0,010$	$8,419 \pm 0,002$	3.99 ± 0.45
Agglomérés avec carboxylates de Ba	$-0,051 \pm 0,015$	$8,409 \pm 0,004$	$4.66 \pm 0,40$

La taille élevée du baryum (1,38 Å) et la nature chimique de sodium excluent la substitution de Fe²⁺ par Ba²⁺ ou Na⁺. Logiquement, la maille élémentaire moyenne dans

les agglomérés de références et ceux préparés avec BaAc est identique car les changements observés par rapport à Fe_3O_4 synthétique sont liés à la présence du calcium et magnésium dans un mélange initial de minerais. Les agglomérés préparés avec les sels carboxyliques du sodium sont caractérisés par le paramètre de maille le plus élevé, $a = 8,424 \pm 0,004$ Å, ce qui suggère un taux de substitution supérieur et laisse penser que le sodium pousse le calcium dans la magnétite. Il faut également noter que la taille de la maille observée est inférieure à celle dans les magnétites substituées synthétiques $Ca_xFe_{3-x}O_4$ (x $\leq 0,20$), $8,394 \leq a \leq 8,494$ Å [3.18].

La spectroscopie Mössbauer précise que la substitution se produit dans les sites B car les changements de paramètres HFI de sites A sont faibles (Tableau 3.15). Nous avons déjà constaté une très grande largeur de raies, $W_{Fe_3O_4}/W_{Fe_2O_3} = 5.1 \pm 0.6$, et le déplacement isomérique moyen ISB qui diminue de $0.66 \pm 0.01 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ (magnétite synthétique) à $0.50 \pm 0.03 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ (agglomérés carboxylatés). Cette diminution caractéristique indique clairement le taux plus faible de Fe²⁺ dans les sites B entrainant un changement de l'échange électronique rapide Fe³⁺(B) + e⁻ = Fe²⁺(B) et une augmentation de la densité électronique moyenne autour de noyau de ⁵⁷Fe. Gérardin et al. [3.18] suggéraient la substitution de Fe³⁺ par Ca²⁺ dans les sites A pour les magnétites substituées synthétiques, mais leur conclusion n'est pas confirmé par des changements de l'IS.

Composé	Sit	es A	Sit	es B
Compose	$\rm IS_A(\rm mms^{-1})$	$\mathrm{W_{Fe_3O_4}/W_{Fe_2O_3}}$	$\rm IS_B(\rm mms^{-1})$	$\mathrm{W_{Fe_3O_4}/W_{Fe_2O_3}}$
${\rm Fe_3O_4}$ synthétique	$0{,}27\pm0{,}01$	$0,\!94 \pm 0,\!05$	$0{,}66\pm0{,}01$	$0,\!97\pm0,\!05$
Agglomérés de référence	$0,29 \pm 0,01$	$1,\!43 \pm 0,\!07$	$0,57 \pm 0,03$	$4,9 \pm 0,5$
Agglomérés carboxylatés	$0,29 \pm 0,01$	$1,46 \pm 0,15$	$0,50 \pm 0,03$	$5,5 \pm 0,7$
Agglomérés di-carboxyliques	$0,29 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,14$	$0,57 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,7$

Tableau 3.15: Paramètres hyperfins de Fe_3O_4 dans la magnétite synthétique et les agglomérés préparés sans et avec additives carboxylates et di-carboxyliques

La difficulté principale en interprétation de résultats de la spectroscopie Mössbauer reste le rapport B/A élevé, [B]/[A] > 2, pour tous les agglomérés (Fig. 3.45). Dans les magnétites substitués synthétiques ce rapport est inférieur et proche de la valeur théorique, $1,6 \leq [B]/[A] \leq 1,9$ [3.18]. Une hypothèse naturelle pour expliquer la différence observée consiste à supposer la présence d'une autre phase dont les paramètres HFI sont similaires à ceux de sites B. Différentes ferrites, silico-ferrites de type SFCA, etc. sont des candidats potentiels. La XRD de haute résolution montrent plusieurs phases, souvent mal cristallisées avec des pics de Bragg larges et résolus modérément, correspondant aux SFCA et CaO · xFe₂O₃ (Fig. 3.31). Dans le cas des additifs BaAc, on observe également la ferrite mixte BaMg₂Fe₁₆O₂₇ intense et clairement identifiable grâce au numéro atomique de Ba élevé (Z= 56) par rapport aux d'autres cations (Z_{Ca} = 20, Z_{Na} = 11, Z_{Fe} = 26). Parmi les ferrites dont les pics de Bragg sont très similaires à celles de magnétite on trouve des magnésioferrites. Nous avons avons synthétisé plusieurs composés et nous les avons caractérisés en utilisant la DRX haute résolution et la spectroscopie Mössbauer. Le spectre de 2 MgO-Fe₂O₃, présenté sur la Fig. 3.46 avec le spectre d'aggloméré préparé avec 20M CaPr et pour lequel le rapport B/A est parmi les plus élevés, montre que la similitude de paramètres hyperfins ne permet pas de faire une distinction entre cette ferrite et Fe₃O₄ substituée. Autrement dit, les valeurs élevées du rapport B/A et la largeur de raies correspondant aux sites B de magnétite substituée peuvent en partie être liées à la présence de ferrites du magnésium et du calcium.



Figure 3.46: Spectres Mössbauer (a) de $2MgO-Fe_3O_4$ et (b) d'aggloméré préparé avec 20M CaPr (fraction granulométrique 12, 5–16 mm).

On peut vérifier cette hypothèse en comparant le rapport B/A dans les spectres Mössbauer (Fig. 3.45) avec le rapport F/M de l'intensité intégrée de pics de Bragg correspondants aux ferrites et silicoferrites (F) et à magnétite substituée (M). Pour cette intégration nous avons utilisé les pics de Bragg entre $2\Theta = 34 - 35^{\circ}(\text{CaO} \cdot \text{xFe}_2\text{O}_3 \text{ et SFCA},$ Fig. 3.29 ou 3.31) et le pic de Bragg de magnétite, $2\Theta \approx 35,42$, plan (311). Les résultats





Figure 3.47: Rapport F/M de l'intensité intégrée de pics de Bragg correspondants aux ferrites $CaO \cdot xFe_2O_3$ et silicoferrites SFCA (F : $34 \leq 2\Theta \leq 35$) et magnétite substitué (M : $2\Theta \leq$ 35,42, plan (311)). (a) Agglomérés de références, (b) agglomérés préparés avec carboxylates de calcium, (c) agglomérés préparés avec carboxylates de sodium.

sont donnés sur la Fig. 3.47.

On trouve le rapport maximal F/M, 0.75 ± 0.23 , pour les agglomérés préparés avec CaAc et CaPr. Les agglomérés de références et ceux avec des additifs NaAc et NaPr montrent F/M = 0.43 ± 0.17 . Le rapport B/A est également maximal pour des sels de calcium vs. des références et l'additif NaPr (Fig. 3.45). Dans une première approximation, on peut conclure que les ferrites et silicoferrites contribuent au sextuplet de sites B dans la magnétite substitué et donnent les valeurs élevées de B/A = 5 ± 1 pour CaPr au lieu de la valeur théorique ≈ 2 . Dans une moindre mesure, la situation similaire existe pour tous les agglomérés préparés sans ou avec additifs car B/A > 2.

La nature chimique exacte de doublet paramagnétique de Fe³⁺ reste pour le moment sans réponse définitive. Le point de vue habituel [3.20] consiste à dire que ce doublet représente le verre silicate ou aluminosilicate contenant Fe et métaux alcalins et alcalinoterreux. La XRD haute résolution montre l'existence de Ca₂SiO₄ dans des agglomérés (Fig. 3.29,3.31,3.33). On peut donc suggérer la formation d'un verre lors de la cuisson. Néanmoins, il faut noter que la ferrite CaFe₂O₄ est paramagnétique à la température ambiante et possède les paramètres HFI similaire, IS = 0,37 mm s⁻¹ et QS = 0,51 mm s⁻¹ [3.51], aux paramètres de doublet Fe³⁺ (IS = 0,31 mm s⁻¹, QS = 0,79 mm s⁻¹). La largeur de raies est grande, W = 0,65 mm s⁻¹; les deux phases peuvent coexister.

3.4.5 Les détails structuraux des agglomérés et leurs propriétés mécaniques

Les phases principales qui nous intéressent pour expliquer les propriétés d'agglomérés et, en particulier, les propriétés mécaniques sont :

- hématite α -Fe₂O₃,
- magnétite substituée Fe_3O_4 ,
- ferrites et silicoferrites (SFCA, ...) de métaux du bloc s,
- verres aluminosilicates contenant Fe et métaux alcalins et alcalino-terreux.

La DRX et la spectroscopie Mössbauer nous confirment la présence de trois premiers groupes de composés dans les agglomérés de références ainsi que dans les agglomérés préparés avec des additifs. La structure amorphe de verre signifie l'absence de pics de Bragg et l'impossibilité de détecter les verres en utilisant la diffraction du rayonnement. Au contraire, la spectroscopie Mössbauer donne cette possibilité.

Les propriétés mécaniques d'aggloméré sont estimées par l'ISO. La fraction granulométrique > 6,3 mm doit être supérieure à 70 %. Les agglomérés de bonne qualité sont caractérisés par des fractions > 6,3 mm entre 70 et 80 %. Les résultats de tests mécaniques sont donnés dans le Tableau 3.16.

Tableau 3.16: Fraction granulométrique > 6,3 mm dans les agglomérés de cuve-pilote préparés sans et avec additifs [3.52]

Additif	ISO
Référence	$78,9 \pm 1,2$
NaAc	69,3
CaAc	$77,7\pm0,3$
BaAc	72,2
CaPr	$78,8\pm0,1$
Stéarates	$78,5\pm0,3$
Azélaïque	$75,\!3$
Sébacique	$78,4\pm0,1$

Les sels carboxyliques de calcium, les stéarates de Ca et Mg, mélangé ou pas avec CaPr, et l'acide sébacique ne détériorent pas la résistance mécanique d'agglomérés de référence. Les acétates de sodium et de baryum ne sont pas bonnes d'un point de vue de propriétés mécanique et l'acide azélaïque se trouve en position intermédiaire. La fig. 3.48 montre le rapport hématite/magnétite H/M obtenu à partir de données XRD et la fig. 3.49 présente les résultats Mössbauer.

On constate que le rapport H/M dans les agglomérés avec des propriétés mécaniques satisfaisants est plus élevé, 0.58 ± 0.22 , par rapport à ceux avec la résistance faible, 0.33



Figure 3.48: Rapport hématite/magnétite H/M en agglomérés de références et préparés avec des additifs (XRD) : (a) références, (b) carboxylates de sodium, (c) carboxylates de Ca, (d) BaAc, (e) stéarates, (f) acides di-carboxyliques.

 \pm 0,10. La spectroscopie Mössbauer pour des références et l'acides di-carboxyliques donne des résultats similaires, mais le CaPr montre le rapport H/M faible comme carboxylates de sodium et de baryum (Fig. 3.49). Cependant, il faut souligner que les sels de calcium augmentent sensiblement le taux de ferrites et de SFCA dont les paramètres HFI ressemblent aux ceux de sites B dans la magnétite substituée (Figs. 3.45 et 3.47). La correction de l'intensité de sites B augmente le rapport H/M pour le propionate de Ca jusqu'à H/M_{CaPr} = 0,68(15).



Le rapport F/M, où F dénote l'intensité intégrée des ferrites et silicoferrites et M celle de magnétite substituée, ne sont pas concluant (Fig. 3.50). D'une part, les références et les agglomérés préparés avec des sels carboxyliques de Ca (tous avec les propriétés mécaniques satisfaisantes) montrent un rapport F/M élevé : 0.6 ± 0.3 (références) et 0.9 ± 0.4 (CaAc, CaPr). Néanmoins, les additifs di-carboxyliques et stéarates (une bonne résistance mécanique pour les deux classes d'additifs), et les sels carboxyliques de sodium (une résistance médiocre) sont caractérisées par les valeurs F/M similaires : 0.44 ± 0.20 . Autrement dit, dans des conditions de cuisson données, le rôle prépondérant de ferrites et silicoferrites pour les propriétés mécaniques n'est pas confirmé.

Finalement, le taux de doublet paramagnétique de Fe³⁺ dans les spectres Mössbauer d'agglomérés change peu pour tous les agglomérés étudiés (Fig. 3.51). Une seule exception donne les agglomérés préparés avec BaAc (résistance mécanique médiocre), pour lesquels le taux de Fe³⁺ paramagnétique est 2 fois plus faible par rapport au reste du plateau, $7,1 \pm 1,4 \%$ (BaAc) vs. 12 ± 2 (tout le reste). Autrement dit, la quantité de phase vitreuse insuffisante n'assure pas la bonne résistance mécanique.





Figure 3.50: Rapport F/M pour (a) agglomérés de références, (b) carboxylates de sodium, (c) carboxylates de Ca, (d) stéarates, (e) acides di-carboxyliques. F denote l'intensité integrée de pics de Bragg correspondants aux ferrites et silicoferrites de Ca entre $34 \leq 2\Theta \leq 35$; M est l'intensité intégrée de magnétite substituée, $2\Theta \approx 35,42$, plan (311).

En résumé, on constate que le rapport hématite/magnétite substituée semble d'être pertinent pour la caractérisation de propriétés mécaniques d'agglomérés. Ce rapport H/M doit être optimal, H/M = 0,60 \pm 0,15, pour assurer une bonne résistance mécanique d'aggloméré.





Figure 3.51: Le taux de doublet paramagnétique de Fe^{3+} dans les spectres Mössbauer (a) de références, (b) d'agglomérés avec des carboxylates métalliques, (c) d'agglomérés avec l'acides di-carboxyliques.

3.5 Conclusion

La diffraction des RX et la spectroscopie Mössbauer montrent deux phases principales dans les agglomérés étudiés : l'hématite et la magnétite. L'hématite α -Fe₂O₃ est une phase presque pure et bien cristallisée tandis que la magnétite est une phase partiellement substituée : des cations Ca²⁺, Mg²⁺, etc. remplacent des ions Fe²⁺ sur les sites octaédriques B de cette spinelle inverse. Parmi les phases minoritaires on trouve les ferrites, silicoferrites et silicates de calcium et, en moindre mesures, de magnésium. La spectroscopie Mössbauer montre également une quantité limitée de verre contenant Fe³⁺.

Les agglomérés préparés avec les carboxylates métalliques ou l'acides di-carboxyliques ne montrent pas de nouvelles phases à l'exception de l'acétate de baryum; mais le rapport de phases existantes change en fonction de la concentration et de la nature chimique d'additifs. Les additifs d'acétate de baryum donnent des ferrites mixtes de Ba et Mg.

La plupart des additifs étudiés ne détériorent pas les propriétés mécaniques d'agglomérés. Les exemples inverses les plus marquants sont des carboxylates de sodium et l'acétate de baryum. Les agglomérés préparés avec ces additifs sont caractérisés par un rapport hématite/magnétite substituée faible par rapport à ceux avec une résistance optimale. De plus, le taux de Fe³⁺ paramagnétique dans les agglomérés préparés avec BaAc est d'un facteur 2 plus faible. La concentration de ferrites et silicoferrites de Ca ou Mg semble être peu importante pour avoir les propriétés mécaniques appropriées dans les conditions d'agglomération utilisées.
Références

- [3.1] J. ASTIER. « Minerais et fondants ». Dans : Techniques de l'Ingénieur TI-m7040 v2 (2004).
- [3.2] A. BABICH et al. *Ironmaking Textbook*. Departement of Ferrous Metallurgy, 2008.
- [3.3] P. V. RIROUD et J.-M. STEILER. « Données thermochimiques nécessaires aux bilans thermiques ». Dans : *Techniques de l'Ingénieur* TI-m1726 (1980).
- [3.4] http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid_Figs.htm.
- [3.5] L. PETIT NICOLAS. « L'Agglomération ». Dans : Sollac Atlantique (2004).
- [3.6] A. CORES et al. « The influence of different iron ores mixtures composition on the quality of sinter ». Dans : *ISIJ International* 50.8 (2010), p. 1089–1098.
- [3.7] L. H. HSIEH. « Effect of raw material composition on the sintering properties ». Dans : *ISIJ International* 45 (2005), 551 – 559.
- [3.8] L. LU, R. J. HOLMES et J. R. MANUEL. « Effects of alumina on sintering performance of hematite iron ores ». Dans : ISIJ International 47.3 (2007), 349 – 358.
- [3.9] N. V. Y. SCARLETT et al. « In situ X-ray diffraction analysis of iron ore sinter phases ». Dans : J. Appl. Cryst. 37 (2004), p. 362–368.
- [3.10] J. W. JEON, S. M. JUNG et Y. SASAKI. « Formation of Calcium Ferrites under Controlled Oxygen Potentials at 1273 K ». Dans : ISIJ International 50.8 (2010), 1064–1070.
- [3.11] N. V. SCARLETT et al. « Reaction sequences in the formation of silico-ferrites of calcium and aluminum in iron ore sinter ». Dans : Metallurgical and Materials Transactions B 35B (2004), p. 929–936.
- [3.12] M. SACRAMENTO et P. R. G. BRANDAO. « Microstructures of industrial sinters from Quadrilatero Ferrifero's iron ores, Minas Gerais State, Brazil ». Dans : *Minerals Engineering* 16 (2003), p. 1251–1256.
- [3.13] N. R. MANSUROVA et al. « Comparative analysis of the mineralogical composition and metallurgical properties of sinters obtained from iron ore bearing charges of different origins ». Dans : *Metallurgist* 50 (2006), p. 510–518.
- [3.14] Z. YING, M. JIANG et L. XU. « Effects of mineral composition and microstructure on crack resistance of sintered ore ». Dans : Journal of Iron and Steel Research, International 13.4 (2006), p. 09–12.
- [3.15] R. L. BLAKE et R. E. HESSEVICK. « Refinement of the hematite structure ». Dans : The American Mineralogist 51 (1966), p. 123–129.

- [3.16] S. GOMES et al. « Characterization of magnetite in silico-aluminous fly ash by SEM, TEM, XRD, magnetic susceptibility, and Mössbauer spectroscopy ». Dans : *Cement and Concrete Research* 29.11 (1999), p. 1705–1711.
- [3.17] R. OLAR et al. « Soft chemical synthesis and characterization of some substituted ferrites ». Dans : 363 (2004), p. 257–262.
- [3.18] R. GÉRARDIN et al. « Etude des magnétites dopées à la chaux : Substitution du fer par le calcium en site tétraédrique ». Dans : Journal of Alloys and Compounds 78 (1989), p. 154–163.
- [3.19] S. CHHAYA et al. « Study of substitution limit, structural, bulk magnetic and electrical properties of Ca²⁺ substituted magnesium ferrite ». Dans : Journal of Alloys and Compounds 377 (2004), 155 – 161.
- [3.20] G. HUFFMAN et F. HUGGINS. « Applications of Mössbauer Spectroscopy in the Steel Industry, Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications ». Dans : Advances in Chemistry 194 (1981). Chapter 12, 265 – 301.
- [3.21] N. BRISTOW et A. WATERS. « Role of SFCA in promoting high-temperature reduction properties of iron ore sinters ». Dans : Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.) 100 (1991), p. C1–C10.
- [3.22] L. X. YANG et C. E. LOO. « Structure of sinters formed from complex Chinese iron ores ». Dans : *ISIJ International* 37.5 (1997), p. 449–457.
- [3.23] R. CHAIGNEAU. Complexe calcium ferrites in the blast furnace process. PhD. Thesis, Delft University, Netherlands. 1994.
- [3.24] D. C. GOLDRING, L. M. JUKES et T. A. T. FRAY. « Characterisation of iron ore sinter from its mineralogy ». Dans : Instituite of Chemical Engineers, 5th International Symposium on Agglomeration, Brighton, UK (1989), p. 425–429.
- [3.25] S. WANG, W. GAO et L. KONG. « Formation mechanism of silicoferrite of calcium and aluminium in sintering process ». Dans : *Ironmaking and Steelmaking* 25.4 (1998), p. 296–301.
- [3.26] G. O. OLUWADARE. « Microstructure of sinters produced from some Nigerian ores ». Dans : *Trends in Applied Sciences Research* 2.6 (2007), p. 508–514.
- [3.27] D. MITRA et al. « Study of degradation of sinter and method of preventing fines generation ». Dans : The 30th Journées Sédérurgiques Internationales (2012).
- [3.28] T. UMADEVI et al. « Optimisation of FeO in iron ore sinter at JSW steel limited ». Dans : *Ironmaking and steelmaking* 39.3 (2012).
- [3.29] B. CULLITY. *Elements of X-rays Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [3.30] R. JENKINS et R. SNYDER. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Wiley Interscience, 1996.

- [3.31] J.-L. MARTIN et A. GEORGE. Traité des matériaux. Volume 3 "Caractérisation expérimentale des matériaux". PPUR presses polytechniques, 1998.
- [3.32] H. DEXPERT, I. NENNER et J. DOUCET. « Rayonnement synchrotron et applications ». Dans : *Technique de l'ingénieur PE 2700* (1996).
- [3.33] M. BESSIÈRE. « Introduction au rayonnement synchrotron et à ses avantages ». Dans : Colloque C4, supplément au Journal de Physique III 6 (1996), p. C4–511.
- [3.34] B. E. WARREN. X-ray Diffraction. Dover Publications, Inc., New York, 1990.
- [3.35] U. GONSER. *Mössbauer Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1875.
- [3.36] J. TEILLET et J. P. EYMERY. « Spectrométrie Mössbauer ». Dans : *Technique de l'Ingénieur*, p2600 (1994).
- [3.37] R. H. HERBER. « The Mössbauer effect and its application in chemistry ». Dans : Advances in Chemistry (1967). American Chemical Society, Washington, DC.
- [3.38] H. VAN DE HULST et J. J. M. REESINCK. « Line breadths and Voigt profiles ». Dans : Astrophys. J. 106 (1947), p. 121–127.
- [3.39] S. ENZO et al. « A profile fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. Methodology ». Dans : J. Appl. Cryst. 21 (1988), p. 536–542.
- [3.40] J. J. OLIVERO et R. LONGBOTHUM. « Empirical fits to the Voigt line width : A brief review ». Dans : J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 17 (1977), p. 233–236.
- [3.41] J. M. GRENECHE et F. VARRET. « A new method of general use to obtain random powder spectra in ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy: the rotating-sample recording ». Dans : J. Physique Lettres 43 (1982), p. 233–237.
- [3.42] R. F. PETTIFER et al. « Magic-angle theorem in powder X-ray absorption spectroscopy ». Dans : *Physical Review B* 42.1 (1990), p. 37–42.
- [3.43] L. WCISLAK et H. J. BUNGE. « Diffraction profile pole figures measured with a position sensitive detector ». Dans : *Textures and Microstructures* 26-27 (1996), p. 19–38.
- [3.44] S. KRUPICKA et E. P. (NOVAK P. in: Wohlfarth. *Ferromagnetic Materials*. T. 3. North-Holland, 1982, p. 194.
- [3.45] Mosfit program.
- [3.46] M. D. DYAR et al. « Mössbauer spectroscopy of Earth and planetary materials ». Dans : Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 34 (2006), p. 83–125.
- [3.47] G. A. SAWATZKY, F. VAN DER VOUDE et A. H. MORRISH. « Recoilless-fraction ratios for ⁵⁷Fe in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet ». Dans : *Phys. Rev.* 183 (1969), p. 383–386.

- [3.48] M. E. FLEET. « The structure of magnetite ». Dans : Acta Cryst. B37 (1981), p. 917–920.
- [3.49] G. P. HUFFMAN et F. E. HUGGINS. « Applications of Mossbauer spectroscopy in the steel industry, in Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications, ed. by J. G. Stevens ». Dans : Am. Chem. Soc. (1981), 266 – 300.
- [3.50] Crystallographic data base JPCDS.
- [3.51] D. HIRABAYASHI et al. « Mössbauer characterization of calcium–ferrite oxides prepared by calcining Fe_2O_3 and CaO ». Dans : *Hyperfine Interact.* 167 (2006), p. 809–813.
- [3.52] M. MILOCHOVA. Rapport AM DK. 2013.

Conclusion générale

L'étude de la décomposition thermique de 5 classes d'additifs pour la réduction de NO_x lors de processus d'agglomération nous a permis :

- d'établir le schéma de l'action des additifs avec une première étape entre 350 500°C et 1000°C pendant laquelle les composés primaires issus de la pyrolyse sont émis, et une deuxième phase (T > 1000°C) qui donne naissance aux « espèces-réducteurs » efficaces de NO_x dont la nature moléculaire et/ou radicalaire n'est pas confirmé expérimentalement.
- Les études concernant la 1^{ère} étape montrent l'émission de 4 composés principaux lors de la pyrolyse : les oxydes de carbone CO et CO_2 , le méthane et des hydrocarbures non-méthaniques HCNM. L'émission de CO dépend du nombre de groupements carboxyle -O-C(=O)-, celle du méthane et d'HCNM augmentent avec le taux d'hydrocarbures, f_{HC} , paramètre qui est proportionnel au nombre de groupements méthyl $-CH_3$, méthylène $-CH_2-$ et/ou méthine -CH= dans la structure moléculaire d'un composé.
- La nature des HCNM émis dépend (i) de la longueur de chaîne organique aliphatique,
 (ii) de la nature du radical organique (aliphatique vs. aromatique) et (iii) de la nature du métal présent (bloc s ou bloc d).
- Les additifs les plus prometteurs sont des composés avec un taux d'hydrocarbures relativement élevé, $0,1 \leq f_{HC} \leq 0,5$, possédant des chaines aliphatiques de taille moyenne (de 2 à 8 atomes), et qui donnent les produits primaires de la pyrolyse sous forme de cétones et d'alcanes. L'efficacité des alcènes et des alcools nécessitent une confirmation complémentaire.
- Les additifs peu efficaces sont ceux qui émettent le monoxy de de carbone CO et les acides carboxyliques (CH₃COOH, ...).

La diffraction des RX et la spectroscopie Mössbauer montrent deux phases principales dans les agglomérés étudiés : l'hématite et la magnétite. L'hématite α - Fe₂O₃ est une phase presque pure et bien cristallisé tandis que la magnétite est une phase partiellement substituée : des cations Ca²⁺, Mg²⁺, etc. remplacent des ions Fe²⁺ sur les sites octaédriques B de cette spinelle inverse. Parmi les phases minoritaires on trouve les ferrites, silicoferrites et silicates de calcium et, en moindre mesures, de magnésium. La spectroscopie Mössbauer montre également une quantité limitée de verre contenant Fe³⁺.

Les agglomérés préparés avec les carboxylates métalliques ou l'acides di-carboxyliques ne montrent pas de nouvelles phases à l'exception de l'acétate de baryum; mais le rapport de phases existantes change en fonction de la concentration et de la nature chimique d'additifs. Les additifs d'acétate de baryum donnent des ferrites mixtes de Ba et Mg. La plupart des additifs étudiés ne détériorent pas les propriétés mécaniques d'agglomérés. Les exemples inverses les plus marquants sont des carboxylates de sodium et l'acétate de baryum. Les agglomérés préparés avec ces additifs sont caractérisés par un rapport hématite/magnétite substituée faible par rapport aux ceux avec une résistance optimale. De plus, le taux de Fe³⁺ paramagnétique dans les agglomérés préparés avec BaAc est d'un facteur 2 plus faible. La concentration de ferrites et silicoferrites de Ca ou Mg semble être peu importante pour avoir les propriétés mécaniques appropriées dans les conditions d'agglomération utilisées.

A

Résultats des essais de décomposition thermique (cf chapitre 2)

A.1 Sels des acides mono-carboxyliques

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$				
		Sels de métau	x alcalins et alca	alino-terreux					
		Formiate de	$e \text{ calcium} \left[+ \right]$	O 1 Ca ²⁺					
1	22/09/2012'	$7,7 \pm 0,6 \ (9\%))$	$2,9 \pm 0,4 \ (16\%)$	$0,23 \pm 0,01 \ (5\%)$	$51,3 \pm 4,1$ (7%)				
2	22/09/2012"	$7,3 \pm 0,2 \; (3\%)$	$2,3 \pm 0,2 \ (8\%)$	$0,19 \pm 0,03 \\ (14\%)$	$\begin{array}{c} 61.8 \pm 6.4 \\ (12\%) \end{array}$				
3	24/09/2012	$6,3 \pm 0,8 \ (11\%)$	$2,2 \pm 0,3$ (12%)	$0,23 \pm 0,01 \\ (5\%)$	$53.2 \pm 2.2 \ (4\%)$				
	Moyenne	$7,1 \pm 0,7 \ (10\%)$	$2,5 \pm 0,4 \ (16\%)$	$0,22 \pm 0,02 \ (9\%)$	55.4 ± 5.6 (10%)				
	Acétate de sodium $O_{O^-Na^+}$								
1	25/07/2011	$0,93 \pm 0,02$ (2%))	$5,5 \pm 1,9$ (52%)	$0,9 \pm 0,4 \ (80\%)$	$5,5 \pm 1,0 \\ (22\%)$				
2	26/07/2011	$0,97 \pm 0,02$ (2%)	$3,4 \pm 0,2 \ (6\%)$	$0.5 \pm 0.05 \ (10\%)$	$3,3 \pm 1,3 \ (29\%)$				
3	27/07/2011	$1,00 \pm 0,05$ (5%)	$2,5 \pm 1,2 \ (33\%)$	$0,3 \pm 0,2 \ (40\%)$	$\begin{array}{c} 4,0\pm0,6\\ (13\%)\end{array}$				
4	28/07/2011	$0,90 \pm 0,05 \ (5\%)$	$3,2 \pm 0,5$ (14%)	0.4 ± 0.1 (20%)	$5,3 \pm 0,8 \ (18\%)$				
	Moyenne	$0,95 \pm 0,4$ (4%)	$3,6 \pm 1,3 \ (36\%)$	$0,5 \pm 0,3 \\ (60\%)$	$ \begin{array}{r} 4.5 \pm 1.1 \\ (24\%) \end{array} $				
5	12/10/2011	$\overline{ 3,7 \pm 1,7 } \ (32\%)$	$6,4\pm 0,7$ (12%)	$1,0\pm 0,2 (14\%)$	$ \begin{array}{r} 17.3 \pm 5.4 \\ (24\%) \end{array} $				
6	13/10/2011	$7,2 \pm 1,7$ (32%)	$5,1\pm 0,7$ (12%)	$\begin{array}{c} 1,3 \pm 0,2 \\ (14\%) \end{array}$	$28.0 \pm 5.4 \\ (24\%)$				

Tableau A.1: Produits gazeux formés pendant la pyrolyse des sels des acides carboxyliques des métaux alcalins et alcalino-terreux

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$					
		Acétate	de calcium	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}_2 Ca^{2+}$						
1	17/10/2011	$3,5 \pm 0,1$	$12,5 \pm 1,3$	$1,6 \pm 0,1 \ (6\%)$	$38,4 \pm 1,4 \ (4\%)$					
2	18/10/2011	(370))	(1270) 88 ± 24	0.0 ± 0.8	27.8 ± 0.2					
2	18/10/2011	$3,3 \pm 0,1 (3/0)$	(21%)	(47%)	(25%)					
3	19/10/2011	$3,3\pm0,1~(3\%)$	$12,4 \pm 1,2$	$2,5 \pm 0,8$	$44,7 \pm 7,7$					
			(11%)	(47%)	(21%)					
	Moyenne	$3,4 \pm 0,1 \; (3\%)$	$11,2 \pm 2,1 \ (19\%)$	$1.7 \pm 0.8 \ (47\%)$	$37,0 \pm 8,5 \ (23\%)$					
		Acétate de	baryum Ba ²							
1	02/11/2011	$0,2 \pm 3,1$	$12,2 \pm 1,5$	$0,8 \pm 0,1$	$3,3 \pm 12,4$					
		(94%))	(11%)	(11%)	(79%)					
2	03/11/2011	$3,5 \pm 0,2 \ (6\%)$	$10,3 \pm 3,4$	$1,0 \pm 0,1$	$22,5 \pm 6,8$					
			(25%)	(11%)	(43%)					
3	01/12/2011	$6,1 \pm 2,8$ (85%)	$18,6 \pm 4,9$ (36%)	$0.9 \pm 0.0 \ (0\%)$	$21,3 \pm 5,6 \ (36\%)$					
		$3,3 \pm 3,0$	13.7 ± 4.3	0.9 ± 0.1	15.7 ± 10.8					
	Moyenne	(91%)	(31%)	(11%)	(69%)					
Propionate de sodium										
1	13/12/2011	$6,8\pm0,9$	$36,1\pm0,9$	$1,8 \pm 0,1 \ (5\%)$	$56,2\pm9,3$					
		(12%)	(3%)		(20%)					
2	18/01/2012	$8,5\pm0,8$	$34,3\pm0,9$	$2,0 \pm 0,1 \ (5\%)$	$37,6\pm9,3$					
		(11%)	(3%)		(20%)					
	Манариа	$7,7\pm1,2$	$35{,}2\pm1{,}3$	$1,9 \pm 0,1 \ (5\%)$	$46,9 \pm 13,2$					
	Moyenne	(16%)	(4%)		(28%)					
		Propionate	$de ext{ calcium } \overset{o}{\searrow} de$	0 Ca ²⁺ -0						
1	01/03/2012	$12,5 \pm 2,5$	$37,3 \pm 12,3$	$2{,}2\pm0{,}1$	$30,9 \pm 4,7$					
		(25%)	(49%)	(6,5%)	(18%)					
2	02/03/2012	$11,3 \pm 1,3$	$21,9 \pm 3,1$	$2,6\pm0,5$	$33,7 \pm 7,6$					
		(13%)	(12%)	(26%)	(29%)					
3	02/03/2012"	$8,9 \pm 1,4$	$21,6 \pm 3,4$	$1,9 \pm 0,2$	24.7 ± 1.5					
4	19/09/0010	(11%)	(14%)	(7,8%)	(5,6%)					
4	13/03/2012	$7,4 \pm 2,6$	$19,1 \pm 5,9$	$1,5 \pm 0,5$	$15,4 \pm 10,8$					
		(20%)	(24%)	(24%)	(41%)					
	Moyenne	$10,0 \pm 2,3$ (23%)	$23,0 \pm 8,3$ (33%)	$2,0 \pm 0,3$ (25%)	$20,2 \pm 0,1$ (31%)					
		(2370)	(3370)		(3170)					
		Stéarate de calci	um	Ca ²⁺						
				Ö						
1	25/09/2012	$6,7 \pm 0,7 \ (10\%)$	$58,5 \pm 3,1 \ (6\%)$	$6,9 \pm 0,5 \;(8\%)$	$40.1 \pm 2.9 \ (7\%)$					
2	26/09/2012	$9,5 \pm 2,1$	$61,6 \pm 6,2$	$4,9 \pm 1,5$	$48,1 \pm 5,1$					
	, ,	(28%)	(11%)	(23%)	(12%)					
2	27/09/2012	$6,1\pm1,3$	$46,2 \pm 9,2$	$7{,}3\pm0{,}9$	$40,7 \pm 2,3 \ (5\%)$					
		(18%)	(17%)	(14%)						
	Movenno	$7,4\pm1,8$	$55,4 \pm 8,2$	$6,4 \pm 1,3$	$43,0 \pm 4,5$					
	widyenne	(24%)	(15%)	(20%)	(11%)					

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$CO_2 (mg/L)$					
		Sels de	métaux de tran	sition						
	Acétate de cuivre $Cu^{2+} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}_2$									
1	26/10 /2011	$\begin{array}{c} 1,0 \pm 1,3 \\ (57\%) \end{array}$	$ \begin{array}{r} 10,3 \pm 6,3 \\ (38\%) \end{array} $	$\begin{array}{c} 0,3 \pm 0,2 \\ (200\%) \end{array}$	$ \begin{array}{c c} 12,1 \pm 2,6 \\ (27\%) \end{array} $					
2	27/10/2011	$0,7 \pm 1,6$ (70%)	$9,1 \pm 7,5$ (45%)	$0,01 \pm 0,09 \\ (90\%)$	$ \begin{array}{r} 14.2 \pm 4.7 \\ (50\%) \end{array} $					
3	28/10/2011	$0,1 \pm 2,1 \ (96\%)$	$ \begin{array}{r} 15,4 \pm 1,2 \\ (7\%) \end{array} $	$0,03 \pm 0,07 \ (70\%)$	$ \begin{array}{c} 1,7 \pm 7,8 \\ (82\%) \end{array} $					
3	06/12/2011	$7,2 \pm 4,9 \\ (213\%)$	$\begin{array}{c} 31,7\pm \ 15,1 \\ (91\%) \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,09 \pm 0,01 \\ (10\%) \end{array}$	$9,9 \pm 0,4$ (4%)					
	Moyenne	$2,3\pm 3,3 \ (143\%)$	$\begin{array}{c} 16.6 \pm 10.4 \\ (63\%) \end{array}$	$0,1 \pm 0,1 \\ (100\%)$	$9,5 \pm 5,5 \ (58\%)$					
		Acétate de	nickel Ni ²⁴							
1	21/10/2011	$3,3 \pm 1,3$ (65%)	$\begin{array}{c} 1,7 \pm 0,1 \\ (6\%) \end{array}$	$0,05 \pm 0,05 \ (50\%)$	$\begin{array}{c} 23.9 \pm 9.4 \\ (65\%) \end{array}$					
2	24/10/2011	$1,4 \pm 0,6 \ (30\%)$	$2,2 \pm 0,4$ (22%)	$\begin{array}{c} 0.1 \pm 0.02 \\ (20\%) \end{array}$	$ \begin{array}{c} 11.0 \pm 3.5 \\ (24\%) \end{array} $					
3	25/10/2011	$1,4 \pm 0,6 \ (30\%)$	$\begin{array}{c} 1,6 \pm 0,2 \\ (11\%) \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,\!09 \pm 0,\!01 \\ (10\%) \end{array}$	$8,5 \pm 6,0 \\ (41\%)$					
	Moyenne	$2,0 \pm 1,1$ (55%)	$1.8 \pm 0.3 \ (17\%)$	$0,1 \pm 0,03 \\ (30\%)$	$ \begin{array}{r} 14.5 \pm 8.3 \\ (57\%) \end{array} $					

 Tableau A.2: Produits gazeux formés pendant la pyrolyse des acétates de cuivre et de nickel

Ma	Data Danat		Macro components							
JN⊡	Date d'essai	1	%	2	%	3	%			
	1	Sels d	e métaux a	alcalins et alcalin	io-terreux	I	1			
		Form	niate de ca	lcium $\begin{bmatrix} 0\\ H \\ C \end{bmatrix}$	0 ⁻] ₂ Ca ²⁺					
1	22/09/2012	Acide	78 ± 28	Méthanol	18 ± 7	Acétal-	4 ± 17			
		acétique	(56%)		(28%)	déhyde	(81%)			
2	22/09/2012'	Acide	36 ± 14	Méthanol	29 ± 4	Acétal-	28 ± 7			
		acétique	(28%)		(16%)	déhyde	(33%)			
3	24/09/2012	Acide	37 ± 13	Méthanol	28 ± 3	Acétal-	30 ± 9			
		acetique	(26%)	Méthanol	(12%)	dehyde	(43%)			
	Moyenne	Acide	50 ± 24 (48%)	Methanol	20 ± 0 (24%)	Acetal- dóbydo	21 ± 14 (67%)			
		acetique	(40/0)	0	(2470)	denyde	(0770)			
	Acétate de sodium $I_{O^-Na^+}$									
1	25/07/2011	Acétone	93 ± 3	-	-	-	-			
0	00/07/0011	A	(3%)	A 1 .						
2	26/07/2011	Acetone	80 ± 4	Acide	2 ± 2 (50%)	-	-			
3	$\frac{27}{07}$	Acótono	(470) 82 ± 8	acetique	(30%)					
5	21/01/2011	Acetone	(9%)	-	-	-	-			
4	28/07/2011	Acétone	96 ± 6	Acide	2 ± 2	-	-			
			(7%)	acétique	(50%)					
5	12/10/2011	Acétone	89 ± 1	Acide	11 ± 7	-	-			
	10/10/2011		(1%)	acétique	(175%)					
6	13/10/2011	Acétone	91 ± 1	Acide	1 ± 3	-	-			
		Asítana	(1%)	acetique	(75%)					
	Moyenne	Acetone	90 ± 3 (6%)	Acide	4 ± 3 (125%)	-	-			
			(070)							
		Acét	tate de calo		Ca ²⁺					
1	17/10/2011	Acétone	71 ± 16	Ether	10 ± 5	-	-			
			(18%)	méthylique	(100%)					
2	18/10/2011	Acétone	93 ± 6	Acide	2 ± 3	-	-			
-	10/10/55		(7%)	acétique	(60%)					
3	19/10/2011	Acétone	96 ± 9	Acide	2 ± 3	-	-			
		A	(10%)	acetique	(60%)					
	Moyenne	Acetone	$8(\pm 14)$	Ether máthalisma sa	5 ± 4	-	-			
			(10%)	metnylique ou	(80%)					
				acide acetique						

Tableau A.3: Les composés obtenus après analyse de HCNM pour les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux par spectromètre de masse

		Ac	étate de ba	ryum $\left[Ba^2 ight]$		2				
1	02/11/2011	Acétone	92 ± 2	Acide	4 ± 1	-	-			
2	03/11/2011	Acétono	(2%)	Acido	(33%)					
2	03/11/2011	Acetone	93 ± 1 (1%)	acétique	3 ± 1 (33%)	-	-			
3	01/12/2011	Acétone	96 ± 2	Acide	3 ± 1	-	_			
	, ,		(2%)	acétique	(33%)					
	Movenne	Acétone	94 ± 2	Acide	3 ± 1	-	-			
	$(2\%) \qquad \text{acetique} \qquad (33\%) \qquad \qquad$									
	Propionate de sodium $\bigvee_{O^- Na^+}$									
1	13/12/2011	Isobutane	62 ± 3	Acide	8 ± 1	5-Ethyle-4-	7 ± 1			
			(5%)	acetique	(11%)	Methyle-3- Heptan-3-one	(13%)			
2	18/01/2012	Isobutane	68 ± 3	3-Méthyle-	10 ± 1	2-Méthyle-1-	9 ± 1			
	/ /		(5%)	hexan-2-	(11%)	pentanol	(13%)			
				one						
		Isobutane	65 ± 4	Acide	9 ± 1	5-Ethyle-4-	8 ± 1			
	2.6		(6%)	acétique ou	(11%)	méthyle-3-	(13%)			
	Moyenne			3-Metnyle-		Heptan-3-one				
				one		pentanol				
	Propionate de calcium									
	0° Ca ²⁺ O									
1	01/03/2012	Pentan-3-	29 ± 23	Isobutane	27 ± 6	Acide	19 ± 4			
2	02/02/2012	One Donton 2	(44%)	Isobutano	(29%)	Propanoique	(27%)			
2	02/03/2012	one	$ \frac{50 \pm 4}{(8\%)} $	Isobutane	(14%)	Dutan-2-one	(7%)			
3	02/03/2012'	Pentan-3-	64 ± 12	Isobutane	18 ± 3	Acide	14 ± 1			
		one	(23%)		(14%)	propanoïque	(7%)			
4	13/03/2012	Pentan-3-	58 ± 6	Isobutane	16 ± 5	Butan-2-one	14 ± 1			
		one	(12%)	Izabutana	(24%)	Asida	(7%)			
	Movenne	rentan-o-	52 ± 10 (31%)	Isobutane	21 ± 3 (24%)	Acide	10 ± 3 (20%)			
	Woyenne	one	(0170)		(2470)	Butan-2-one	(2070)			
				~~~~		<u> </u>				
		Stéarate	de calcium	~~~~	~~~~~	Ca ²⁺				
1	25/09/2012	Undécène-	$20 \pm 1$	Dodécène-1	$21 \pm 3$	Tridécène-1	$11 \pm 1$			
		1	(5%)	_	(17%)		(8%)			
2	26/09/2012	Undécène-	$23 \pm 2$	Dodécène-1	$17 \pm 1$	Undécane	$12 \pm 0$			
9	27/00/2012	I	(10%)	Dodására 1	(6%)	Décène 1	(0%)			
3	27/09/2012	1	$19 \pm 2$ (10%)	Dodecene-1	$13 \pm 3$ (17%)	Decene-1	$13 \pm 1$ (8%)			
		Undécène-	(1070) $21 \pm 2$	Dodécène-1	$18 \pm 3$	Tridécène-1 ou	$12 \pm 1$			
	Moyenne	1	(10%)		(17%)	Undécane ou	(8%)			
			. ,			Décène-1				

**Tableau A.4:** *HCNM obtenues par analyse de spectromètre de masse des sels des acides carboxyliques des métaux de transition* 

No	Data d'aggai			Macro co	Macro components					
JN≌	Date d essar	1	%	2	%	3	%			
	Acétate de nickel $Ni^{2*} \begin{bmatrix} O \\ I \\ O \end{bmatrix}_2$									
1	21/10/2011	Acide	$88 \pm 1$	Acétone	$9 \pm 0$	1-Méthoxy-2-	$3 \pm 1$			
2	24/10/2011	Acido	(170) $84 \pm 5$	Acótono	(070) $14 \pm 5$	1 Móthovy 2	(3070) 2 + 0			
	24/10/2011	acétique	(6%)	Acetone	$14 \pm 0$ (56%)	nropanone	$2 \pm 0$ (0%)			
3	25/10/2011	Acide	94 + 5	Acétone	$\frac{(5070)}{4+5}$	Propan-2-ol	$\frac{(070)}{2+0}$			
	20/ 10/ 2011	acétique	(6%)	110000110	(56%)	i ropan <u>-</u> or	(0%)			
	Mouonno	Acide	$89 \pm 5$	Acétone	$9\pm5$	1-Méthoxy-2-	$2 \pm 1$			
	Moyenne	acétique	(6%)		(56%)	propanone ou	(50%)			
	Propan-2-ol									
	Acétate de cuivre $Cu^{2+} \begin{bmatrix} O \\ I \\ O \end{bmatrix}_2$									
1	26/10/2011	Acide	$93 \pm 3$	Diméthyléth	$4 \pm 2$	Propyl ester	$3 \pm 1$			
		acétique	(3%)		(100%)	d'acide formique	(50%)			
2	27/10/2011	Acide	$97 \pm 1$	2,5-	$1 \pm 1$	2-	0,2 $\pm$			
		acétique	(1%)	Furandione	(50%)	Cyclopentene-	1,8			
						1,4-dione	(90%)			
3	28/10/2011	Acide	$95 \pm 1$	2,5-	$2\pm 0$	Acide	$3 \pm 1$			
	00/10/0011	acétique	(1%)	Furandione	(0%)	oxalique	(50%)			
4	06/12/2011	Acide	$98 \pm 2$	2,5-	$1\pm 1$	-	-			
		Acido	(2%)	rurandione	(50%)	Propul oster	$2 \pm 2$			
		acétique	$90 \pm 2$ (2%)	2,0- Furandione	$2 \pm 1$ (50%)	d'acide	$2 \pm 2$ (100%)			
	Moyenne	accurque	(270)	ou dimé-	(0070)	formique ou	(10070)			
				thyléther		acide oxalique				

## A.2 Acides di-carboxyliques

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$			
		Acide Adipio	que _{HO}	ОН				
1	09/03/2012	$0,2 \pm 0,2 \\ (50\%)$	$1,2 \pm 1,1$ (48%)	0	$10,3 \pm 15,7$ (60%)			
2	12/03/2012	$0,2 \pm 0,2 \\ (50\%)$	$0,7 \pm 1,6 \ (70\%)$	0	0			
3	26/07/2012	$0,5 \pm 0,1$ (25%)	$3,4 \pm 1,1$ (48%)	0	$\begin{array}{c} 40.8 \pm 14.8 \\ (57\%) \end{array}$			
3	19/09/2012	$0,5 \pm 0,1$ (25%)	$3,8 \pm 1,5$ (65%)	0	0			
	Moyenne	$0.4 \pm 0.2 \\ (50\%)$	$2,3 \pm 1,6 \ (70\%)$	0	$26 \pm 22 \\ (85\%)$			
Acide Azelaïque								
1	21/09/2012	$1,75 \pm 0,02 \ (1\%)$	${3,0\pm 0,7 \atop (19\%)}$	0	0			
2	28/09/2012	$1,68 \pm 0,05$ (3%)	$4,2 \pm 0,5$ (14%)	0	0			
3	29/09/2012	$1,73 \pm 0,00 \ (0\%)$	$3,8 \pm 0,1 \ (3\%)$	0	0			
	Moyenne	$1,73 \pm 0,06$ (3%)	$3,7 \pm 0,6 \ (16\%)$	0	0			
		Acide Sebacique	е но	ОН				
1	18/09/2012	$\begin{array}{c} 0,6 \pm 0,2 \\ (25\%) \end{array}$	$1,7 \pm 0,0 \\ (0\%)$	0	0			
2	01/10/2012	$0,9 \pm 0,1$ (13%)	$1,6 \pm 0,1$ (6%)	0	0			
	Moyenne	$0.8 \pm 0.2 \\ (25\%)$	$1,7 \pm 0,1$ (6%)	0	0			

 Tableau A.5: Produits gazeux après la décomposition thermique de trois acides di-carboxyliques

Macro components										
JN-	Date d'essai	1	%	2	%	3	%			
				0						
		Acide	e Adipique	но	$\frown 0$	H				
					Ô		1			
1	09/03/2012	Ethanol	$84 \pm 0$	Acide	$14 \pm 2$	4-Penten-2-ol	$1 \pm$			
			(0%)	acétique	(17%)		2(67%)			
2	12/03/2012	Ethanol	$98 \pm 14$			4-Penten-2-ol	$2 \pm 1$			
			(17%)				(33%)			
3	26/07/2012	Acétone	$69 \pm 15$	Acide	$9\pm3$	Methyl	$7 \pm 4$			
			(18%)	acétique	(25%)	formate	(113%)			
4	19/09/2012	Acétone	$84 \pm 0$	Acide	$14 \pm 2$	2-Pentene,2,4-	$1 \pm 2$			
			(0%)	acétique	(17%)	dimethyl	(67%)			
		Ethanol	$84 \pm 12$	Acide	$12 \pm 3$	4-Penten-2-ol	$3\pm3$			
		ou	(14%)	acétique	(25%)	ou Methyl	(100%)			
	Moyenne	Acétone				formate ou				
						2-Pentene,2,4-				
						dimethyl				
		Acide A	zelaique	НО	$\sim$	∽он				
1	21/09/2012	Acétone	$93 \pm 2$	Acide	$7\pm2$	-	-			
			(2%)	acétique	(40%)					
2	28/09/2012	Acétone	$96 \pm 1$	Acide	$4 \pm 1$	-	-			
			(1%)	acétique	(20%)					
3	29/09/2012	Acétone	$97 \pm 2$	Acide	$3\pm 2$	-	-			
			(2%)	acétique	(40%)					
	M	Acétone	$95 \pm 2$	Acide	$5\pm 2$					
	Moyenne		(2%)	acétique	(40%)					
		A + 1 - C	1.	0	1					
		Acide Se	ebacique	НО	$\sim$	<b>UH</b>				
1	10/00/0010	A ()		A • 1	F 1 4	0	<b>F</b>   1			
T	18/09/2012	Acetone	$79 \pm 4$	Acide	$5 \pm 4$	Acide	$5 \pm 1$			
	01/10/2012		(5%)	acetique	(44%)	butanoique	(25%)			
2	01/10/2012	Acétone	$86 \pm 3$	Acide	$12 \pm 3$	Acide 	$2\pm 2$			
		A ()	(4%)	acetique	(33%)	propenoique	(50%)			
	2.6	Acétone	$83 \pm 5$	Acide	$9\pm5$	Acide	$4 \pm 2$			
	Moyenne		(6%)	acétique	(56%)	butanoïque	(50%)			
						ou Acide				
						propenoïque				

## Tableau A.6: Hydrocarbures obtenus au cours de la pyrolyse des acides di-carboxyliques

## A.3 Celluloses

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$\rm CH_4~(mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$					
	Cellulose microcrystalline $\left[\begin{array}{c} \overbrace{H_{i}OH}^{H_{i}OH} \\ \overbrace{H_{i}OH}^{OH} \\ \overbrace{CH_{i}OH}^{OH} \\ \overbrace{CH_{i}OH}^{OH} \\ \overbrace{CH_{i}OH}^{OH} \\ \overbrace{H_{i}OH}^{OH} \\ \overbrace{CH_{i}OH}^{OH} \\ \overbrace{H_{i}OH}^{OH} \\ H$									
1	07/11/2011	$16,3 \pm 0,5$	$0,3 \pm 1,6$	$0,2 \pm 0,2$	$22,5 \pm 2,1$					
	20/02/2012	(3%)	(84%)	(50%)	(10%)					
2	20/03/2012	$12.8 \pm 3$ (19%)	$2,8 \pm 0,9$ (47%)	$0.5 \pm 0.1$ (26%)	$19,1 \pm 1,3$ (6%)					
3	21/03/2012	(1370) 18,3 ± 2,5	$2,5 \pm 0,6$	$0.3 \pm 0.1$	$19,5 \pm 0,9$					
		(16%)	(32%)	(26%)	(4%)					
	Moyenne	$15,8 \pm 2,8$ (18%)	$1,9 \pm 1,4$ (74%)	$0.4 \pm 0.2 \ (50\%)$	$20,4 \pm 1,9 \ (9\%)$					
	Hydroxypropyl cellulose $-O - CH_2 - CH - CH_3$ $-O - CH_2 - CHOH - CH_3$ $O - CH_2 - CHOH - CH_3$									
1	15/11/2011	$15,3 \pm 2,0$	$39,3 \pm 2,3$	$1,2 \pm 0,5$	$20,1 \pm 4,5$					
	22/11/2011	(15%) 15.0 ± 1.7	(0%)	(71%)	(29%)					
Z	22/11/2011	(13%)	$47.3 \pm 10.3$ (28%)	$0.3 \pm 0.2$ (29%)	(11%)					
3	16/03/2012	$9,5 \pm 3,8$	$24,4 \pm 12,6$	$0,4 \pm 0,3$	$9,5 \pm 6,1$					
		(29%)	(34%)	(43%)	(39%)					
	Moyenne	$13,3 \pm 3,3 \ (25\%)$	$37,0{\pm}11,6\ (31\%)$	$0,7{\pm}0,4$ (57%)	$15,6\pm 5,5\ (35\%)$					
	$Hydroxypropyl methylcellulose \qquad \begin{array}{c} CH_2-O-CH_2-CHOH-CH_3\\ -O-CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2-O-CH_2-CHOH-CH_3\\ O-CH_3 \end{array}$									
1	14/11/2011	$15,6 \pm 6,5$	$38,0 \pm 18,3$	$7{,}6\pm 6{,}7$	$52,2 \pm 29,1$					
2	$14/03/201\overline{2}$	$9,4 \pm 0,3$	$20,5 \pm 0,8$	$0.9 \pm 0.0$	$24,9 \pm 1,8$					
3	15/03/2012	(370) 88+03	(470) 189 + 08	(070) 08+01	(070) 21.3 + 1.8					
0	10/00/2012	(3%)	(4%)	(11%)	(8%)					
	Moyenne	$9,1 \pm 0,4$ (4%)	$19,7 \pm 1,1$ (6%)	$0.9 \pm 0.1$ (11%)	$23,1 \pm 2,6$ (11%)					

## Tableau A.7: Quantités des produits gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des celluloses

No	Data d'assai	. Macro components								
JV≖	Date d essai	1	%	2	%	3	%			
	Cellulose microcrystalline $\left[ \underbrace{\begin{array}{c} \begin{array}{c} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & $									
1	07/11/2011	2-Furan-	$30 \pm 14$	3-Furaldehyde	$23 \pm 4$	Furan	$15 \pm 4$			
	, ,	methanol	(32%)	, i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	(15%)		(36%)			
2	20/03/2012	2-Furan-	$52 \pm 8$	Furfural	$25 \pm 2$	Furan	$10 \pm 1$			
		methanol	(18%)		(7%)		(9%)			
3	21/03/2012	2-Furan-	$50 \pm 6$	Furfural	$32 \pm 5$	Furan	$9\pm 2$			
		methanol	(14%)		(19%)		(18%)			
	Movenne	2-Furan-	$44 \pm 12$	3-Furaldehyde	$27 \pm 5$	Furan	$11 \pm 3$			
	Wioyeinie	methanol	(27%)	ou Furfural	(19%)		(27%)			
	Hydroxypropyl cellulose $-O - CH_2 - CHOH - CH_3$ $-O - CH_2 - CHOH - CH_3$									
1	15/11/2011	Acetone	$17 \pm 9$	Butanal,	$20 \pm 1$	Dipropylene	$15 \pm 0$			
			(35%)	3-methyl-	(5%)	glycol	(0%)			
2	22/11/2011	Acétone	$27 \pm 1$	2-Propanol,	$18 \pm 3$	Formic acid,	$15 \pm 0$			
			(4%)	1,1'-oxybis	(14%)	1-	(0%)			
						methylethyl				
9	16/02/2011	Acétopo	$25 \pm 0$	Orrinana	$94 \pm 2$	ester	$16 \pm 1$			
Э	10/03/2011	Acetone	$50 \pm 9$ (35%)	2-methyl-	$24 \pm 3$ (14%)	4-renten-2-	$10 \pm 1$ (7%)			
		Acétone	$\frac{(5570)}{26+9}$	Butanal	(1470) $21 \pm 3$	Dipropylene	(170) $15 \pm 1$			
	Moyenne	110000110	(35%)	3-methyl- ou	(14%)	glycol ou	(7%)			
				2-Propanol,		Formic acid,				
				1,1'-oxybis ou		1-				
				Oxirane,		methylethyl				
				2-methyl-		ester ou 4-				
						Penten-2-ol				
	Ι	Hydroxyprop	yl methylce	ellulose _o⊥	CH ₂ -O-CH ₂ -C	НОН — СН ₃ -				
1	14/11/2011	Ethanol	$59 \pm 17$	1-Propene,	$22 \pm 11$	Acide	$13 \pm 6$			
			(22%)	2-(1-	(100%)	acétique	(86%)			
				methylethoxy)						
2	14/03/2012	Ethanol	$89 \pm 13$	Furfural	$4\pm7$	Acide	$3\pm4$			
			(17%)		(64%)	acétique	(57%)			
2	15/03/2012	Ethanol	$80 \pm 4$	Furfural	$8 \pm 3$	Acide	$4 \pm 3$			
		<b>É</b> .1	(5%)	1.D	(27%)	acétique	(43%)			
	Movenne	Ethanol	$76 \pm 15$	1-Propene,	$11 \pm 9$	Acide	$7\pm 6$			
			(20%)	2-(1-	(82%)	acetique	(86%)			
				metnyletnoxy)						
				ou Furiural						

 Tableau A.8: Résultats d'analyse des cartouches adsorbants obtenues de la pyrolyse des celluloses

## A.4 Polymères

N⁰	Date d'essai	CO (mg/L)	NM (mg/L)	$CH_4 (mg/L)$	$\rm CO_2~(mg/L)$				
		Polypro	ppylène	H ₃ n					
1	17/11/2011	$6,2\pm0,0$	$51,9 \pm 4,1$	$1,3 \pm 0,2$	$2,0\pm0,6$				
		(0%)	(7%)	(18%)	(43%)				
2	22/03/2012	$6,0\pm0,2$	$52,7 \pm 3,3$	$1,0\pm0,1$	$1,1\pm0,3$				
		(3%)	(6%)	(9%)	(21%)				
3	23/03/2012	$6,3\pm0,3$	$63,4 \pm 7,4$	$1,1\pm0,0$	$1,0 \pm 0,4$				
		(5%)	(13%)	(0%)	(29%)				
	Manapa	$6,2\pm0,2$	$56,0 \pm 6,4$	$1,1\pm0,2$	$1,4\pm0,6$				
	Moyenne	(3%)	(11%)	(18%)	(43%)				
	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$								
1	10/11/2011	$32,3 \pm 0,9 \ (3\%)$	$ \begin{array}{r}     44.8 \pm 3.5 \\     (8\%) \end{array} $	$ \begin{array}{r} 4,2 \pm 1,8 \\ (75\%) \end{array} $	$\begin{array}{c} 25.2 \pm 0.9 \\ (4\%) \end{array}$				
2	09/12/2011	$38.1 \pm 6.7$ (21%)	$\begin{array}{c} 49.6 \pm 8.3 \\ (20\%) \end{array}$	$1,9 \pm 0,5$ (21%)	$27.1 \pm 2.8$ (12%)				
3	19/03/2012	$23.8 \pm 7.6 \\ (24\%)$	$29,4 \pm 11,9 \\ (29\%)$	$1,2 \pm 1,2$ (50%)	$20.5 \pm 3.8 \ (16\%)$				
	Moyenne	$31.4 \pm 7.2 \ (23\%)$	$\begin{array}{c} 41.3 \pm 10.6 \\ (26\%) \end{array}$	$2,4 \pm 1,6 \ (67\%)$	$24.3 \pm 3.4 \ (14\%)$				

Tableau A.9: Quantités des produits gazeux obtenus au cours de la pyrolyse des polymères

No	Data d'aggai			Macro com	ponents		
JN≚	Date d essai	1	%	2	%	3	%
			Polyprop	$ext{pylene}$ $\begin{bmatrix} CH_3 \\ \end{bmatrix}$	]		
					1 _n		
1	17/11/2011	2,4-	$56 \pm$	3,6-	$9\pm5$	Isobutane	$0\pm7$
		Diméthyle-	11	Diméthyle-1-	(36%)		(100%)
		1-heptène	(24%)	heptène			
2	22/03/2012	2,4-	$40 \pm 5$	3,6-	$19 \pm 5$	Isobutane	$9\pm 2$
		Diméthyle-	(11%)	Diméthyle-1-	(36%)		(29%)
		1-heptène		heptène			
3	23/03/2012	2,4-	$38 \pm 7$	3,6-	$13 \pm 1$	Isobutane	$13 \pm 6$
		Diméthyle-	(16%)	Diméthyle-1-	(7%)		(86%)
		1-heptène		heptène			
	Л	2,4-	$45 \pm$	3,6-	$14 \pm 5$	Isobutane	$7\pm7$
	Moyenne	Diméthyle-	10	Diméthyle-1-	(36%)		(100%)
		1-heptène	(22%)	heptène			
					Ĩ		
		Acé	etate de po	olyvinyle ^H	3C∕ _0		
				-	[ ]	-	
1	10/11/2011	Acide	$64 \pm 8$	Benzaldéhyde	$4 \pm 4$	Naphtalène	$11 \pm 4$
		acétique	(11%)		(50%)		(57%)
2	09/12/2011	Acide	$79\pm7$	Benzaldéhyde	$8\pm 0$	Acétophénone	$4\pm3$
		acétique	(10%)		(0%)		(43%)
3	19/03/2012	Acide	$72 \pm 0$	Benzaldéhyde	$13 \pm 5$	Benzène	$5\pm 2$
		acétique	(0%)		(63%)		(29%)
	М	Acide	$72 \pm 8$	Benzaldéhyde	$8\pm5$	Naphtalène	$7 \pm 4$
	Moyenne	acétique	(11%)		(63%)	ou Acétophé-	(57%)
						none ou	
						Benzène	

## Tableau A.10: Résultats d'analyse des cartouches après la pyrolyse des polymères

# В

## Résultats de diffraction Rayons X

B.1 Les paramètres de pic  $35,423^{\circ}$  de magnétite (Fe₃O₄) et pic  $33,153^{\circ}$  d'hématite (Fe₂O₃) des agglomérés références – obtenus par diffraction Rayons X de laboratoire (BrD8) et par diffraction X à haute énergie et haute résolution sur le synchrotron (11BM)

Gran						I	Ref 269-2	2 11BN	ſ					
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	153°, pla	an (104)			-	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de mai	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	c	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,168	0,015	5,035	-0,001	13,747	-0,002	0,044	$0,\!43$	35,371	-0,052	8,410	0,014	0,172	$0,\!57$
5 - 10	33,168	0,015	5,035	-0,001	13,747	-0,002	0,043	0,41	35,364	-0,059	8,411	0,015	0,163	$0,\!59$
10 - 12, 5	33,168	0,015	$5,\!035$	-0,001	13,747	-0,002	0,042	$0,\!40$	35,349	-0,074	8,415	0,019	0,161	$0,\!60$
12, 5 - 16	-         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -					-	-	-	-	-	-	-	-	-
16 - 20	33,171         0,017         5,035         -0,001         13,747           33,167         0,014         5,035         -0,001         13,747					-0,002	0,038	0,42	35,355	-0,068	8,413	0,017	0,197	$0,\!58$
20 - 25	33,167	33,171         0,017         5,035         -0,001         13,747           33,167         0,014         5,035         -0,001         13,747           33,169         0,016         5,034         -0,001         13,746					0,038	0,24	35,356	-0,067	8,413	0,017	0,156	0,76
25 - 40	33,169	1670,0145,035-0,00113,7471690,0165,034-0,00113,7461710,0185,0350,00113,748					0,038	0,50	35,371	-0,052	8,410	0,014	0,176	0,50
> 40	33,171	0,018	5,035	0,001	13,748	-0,001	0,041	0,44	35,364	-0,059	8,411	0,015	0,174	$0,\!56$
JCPDS	$33,\!153$	1690,0165,034-0,00113,7461710,0185,0350,00113,7481535,03613,749							35,423		8,396			
						]	Ref 269-2	2 BrD8	8					
			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	153°, pla	an (104)			-	$Fe_3O_4$ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,277	0,124	$5,\!019$	-0,017	13,702	-0,047	0,056	$0,\!44$	35,487	0,064	8,383	-0,013	0,138	$0,\!56$
5 - 10	33,243	0,090	5,023	-0,012	13,716	-0,033	0,057	0,40	35,451	0,028	8,391	-0,005	0,141	0,60
10 - 12, 5	33,268	0,115	5,020	-0,016	13,706	-0,043	0,056	0,38	35,465	0,042	8,388	-0,008	0,125	0,62
12, 5 - 16	33,255	0,102	5,022	-0,014	13,711	-0,038	0,050	0,38	35,463	0,040	8,388	-0,008	0,141	$0,\!62$
16 - 20	33,270	0,117	5,019	-0,016	13,705	-0,044	0,058	0,42	35,475	0,052	8,386	-0,010	0,161	0,58
20 - 25	33,280	0,127	5,018	-0,018	13,701	-0,048	0,051	$0,\!18$	35,481	0,058	8,384	-0,012	0,151	$0,\!82$
25 - 40	33,279	0,126	5,018	-0,017	13,701	-0,048	0,052	$0,\!59$	35,505	0,082	8,379	-0,017	0,120	0,41
> 40	33,259	0,105	5,021	-0,014	13,710	-0,039	0,052	$0,\!59$	35,461	0,038	8,389	-0,007	0,119	0,41
JCPDS	33,153		5,036		13,749				35,423		8,396			

## Tableau B.1: Ref 269-2 agglomérés de référence

Gran						]	Ref 269-	9 BrD8	3					
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	$153^{\circ},  \text{pla}$	an (104)			-	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de mai	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	c	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,231	0,078	5,025	-0,010	13,721	-0,028	0,064	0,34	35,429	0,006	8,396	0,0002	0,157	0,66
10 - 12, 5	33,239	0,086	5,024	-0,012	13,717	-0,032	0,058	$0,\!33$	35,442	0,019	8,393	-0,003	0,147	$0,\!67$
12, 5 - 16	33,228	0,075	5,026	-0,010	13,722	-0,027	0,053	0,50	35,449	0,026	8,392	-0,004	0,167	0,50
16 - 20	33,210	0,057	5,028	5,028 -0,007 13,729 -0,02 5,021 -0,014 13,710 -0,03 5,020 0,016 13,706 0,044				$0,\!37$	35,410	-0,013	8,401	0,005	0,158	0,63
20 - 25	33,258	0,105	5,021	5,028       -0,007       13,729       -0,021         5,021       -0,014       13,710       -0,039         5,020       -0,016       13,706       -0,043				0,33	35,465	0,042	8,388	-0,008	0,149	$0,\!67$
25 - 40	33,268	0,115	5,020	5,021         -0,014         13,710         -0,03           5,020         -0,016         13,706         -0,04           5,027         -0,009         13,724         -0,02				0,30	35,488	0,065	8,383	-0,013	0,158	0,70
> 40	33,222	0,069	5,027	5,020         -0,016         13,706         -0,04           5,027         -0,009         13,724         -0,02				0,39	35,424	0,001	8,397	0,001	0,159	0,61
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			
					1	I	Ref 297-3	<b>3</b> 11BM	ſ					
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	153°, pla	an (104)			-	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,169	0,016	5,034	-0,001	13,745	-0,003	0,041	0,38	35,364	-0,059	8,411	0,015	0,159	0,62
10 - 12, 5	33,166	0,013	5,035	-0,001	13,747	-0,002	0,042	0,32	35,353	-0,070	8,414	0,018	0,153	$0,\!68$
12, 5 - 16	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,041	0,30	35,353	-0,070	8,414	0,018	0,144	0,70
16 - 20	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,040	0,39	35,352	-0,071	8,414	0,018	0,147	0,61
20 - 25	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,041	0,28	35,356	-0,067	8,413	0,017	0,118	0,72
25-40	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,038	$0,\!41$	35,361	-0,062	8,412	0,016	0,157	$0,\!59$
> 40	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,039	0,52	35,349	-0,074	8,415	0,019	0,164	0,48
JCPDS	33,153		5,036		13,749				35,423		8,396			

## **Tableau B.2:** Ref 269-9 BrD8 et Ref 297-3 11BM

Gran						R	ef 297-1	2 11BN	Л					
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	$153^{\circ},  \text{pla}$	an (104)				Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	,423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Déca	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,168	0,015	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,044	0,31	35,367	-0,056	8,410	0,014	0,158	$0,\!69$
10 - 12, 5	33,168	0,015	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,043	0,36	35,351	-0,072	8,414	0,018	0,151	0,64
12, 5 - 16	33,168	0,015	5,034	-0,001	13,746	-0,003	0,039	0,18	35,345	-0,078	8,415	0,019	0,124	0,82
16 - 20	33,171	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,045	0,24	35,355	-0,068	8,413	0,017	0,159	0,76
20 - 25	33,167	0,014	5,035	5,034 -0,001 13,745 -0,004 5,035 -0,001 13,746 -0,003 5,034 -0,001 13,745 -0,004 5,034 -0,002 13,745 -0,004				0,43	35,390	-0,033	8,405	0,009	0,118	$0,\!57$
25 - 40	33,169	0,016	5,034	5,035-0,00113,746-0,005,034-0,00113,745-0,005,034-0,00213,745-0,00				0,38	35,351	-0,072	8,414	0,018	0,130	0,62
> 40	33,171	0,018	5,034	5,035       -0,001       13,745       -0,00         5,034       -0,002       13,745       -0,00         5,034       -0,002       13,745       -0,00         5,036       13,749       -0,00				0,28	35,367	-0,056	8,410	0,014	0,133	0,72
JCPDS	$33,\!153$		5,036	5,033       -0,001       13,745       -0,004         5,034       -0,002       13,745       -0,004         5,036       13,749					35,423		8,396			
				1	1	F	Ref 297-1	2 BrD	8					
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	$153^{\circ},  \text{pla}$	an (104)				Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	,423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,221	0,068	5,027	-0,009	13,724	-0,025	0,059	0,28	35,429	0,006	8,396	0,0001	0,148	0,72
10 - 12, 5	33,214	0,061	5,028	-0,008	13,727	-0,022	0,053	0,40	35,404	-0,019	8,402	0,006	0,119	0,60
12, 5 - 16	33,200	0,047	5,030	-0,006	13,733	-0,016	0,053	0,14	35,379	-0,044	8,408	0,012	0,123	0,86
16 - 20	33,165	0,012	5,035	-0,001	13,747	-0,002	0,056	0,23	35,355	-0,068	8,413	0,017	0,129	0,77
20 - 25	33,199	0,046	5,030	-0,006	13,733	-0,016	0,049	0,46	35,424	0,001	8,397	0,001	0,104	$0,\!54$
25 - 40	33,194	0,041	5,031	-0,005	13,736	-0,013	0,053	0,40	35,381	-0,042	8,407	0,011	0,120	$0,\!60$
> 40	33,212	0,059	5,028	-0,008	13,728	-0,021	0,047	0,24	35,415	-0,008	8,399	0,003	0,122	0,76
JCPDS	33.153		5.036		13,749				35,423		8.396			

#### Tableau B.3: Ref 297-12 11BM et Ref 297-12 BrD8

Gran						]	Ref 299-	1 BrD8	3					
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	153°, pl	an (104)				$Fe_3O_4$	pic 35	,423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	с	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,248	0,095	5,023	-0,013	13,714	-0,035	0,061	0,23	35,454	0,031	8,390	-0,006	0,136	0,77
10 - 12, 5	33,279	0,126	5,018	-0,018	13,701	-0,048	0,065	0,44	35,497	0,074	8,381	-0,015	0,146	$0,\!56$
12, 5 - 16	33,294	0,141	5,016	-0,020	13,695	-0,054	0,063	0,26	35,506	0,083	8,379	-0,018	0,129	0,74
16 - 20	33,234	0,081	5,025	-0,011	13,719	-0,030	0,059	0,30	35,444	0,021	8,393	-0,003	0,146	0,70
20 - 25	33,214	0,061	5,028	0.023     -0.011     13.719     -0.03       0.028     -0.008     13.727     -0.02       0.018     -0.018     13.701     -0.04				0,28	35,427	0,004	8,397	0,001	0,138	0,72
25 - 40	33,279	0,126	5,018	5,028 -0,008 13,727 -0,02 5,018 -0,018 13,701 -0,04				0,29	35,488	0,065	8,383	-0,013	0,133	0,71
> 40	33,293	0,140	5,016	5,018-0,01813,701-0,045,016-0,02013,696-0,05				0,24	35,504	0,081	8,379	-0,017	0,114	0,76
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			
				1	1	]	Ref 299-	4 BrD8	3				1	
			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	153°, pl	an (104)				$\overline{\text{Fe}_3O_4}$	pic 35	,423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,268	0,115	5,020	-0,016	13,706	-0,043	0,056	$0,\!07$	35,475	0,052	8,386	0,010	0,116	0,93
10 - 12, 5	33,194	0,041	5,031	-0,005	13,736	-0,013	0,052	0,28	35,400	-0,023	8,403	0,007	0,136	0,72
12, 5 - 16	33,266	0,113	5,020	-0,016	13,707	-0,042	0,052	0,23	35,478	0,055	8,385	-0,011	0,120	0,77
16 - 20	33,231	0,078	5,025	-0,010	13,720	-0,029	0,063	0,29	35,438	0,015	8,394	-0,002	0,145	0,71
20 - 25	33,276	0,123	5,019	-0,017	13,703	-0,046	0,055	$0,\!25$	35,470	0,047	8,387	-0,009	0,137	0,75
25 - 40	33,268	0,115	5,020	-0,016	13,706	-0,043	0,056	$0,\!09$	35,461	0,038	8,389	-0,007	0,117	0,91
> 40	33,275	0,122	5,020	-0,017	13,703	-0,046	0,057	0,41	35,485	0,062	8,383	-0,013	0,159	0,59
JCPDS	33,153		5,036		13,749				35,423		8,396			

## Tableau B.4: Ref 299-1 BrD8 et Ref 299-4 BrD8

Gran						F	Ref 299-1	1 BrD	8					
(mm)			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	153°, pla	an (104)			]	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de mai	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,274	0,121	$5,\!019$	 5,019 - <b>0,017</b> 13,703 - <b>0,046</b>				$0,\!42$	$35,\!498$	0,075	8,380	-0,016	0,158	$0,\!58$
10 - 12, 5	33,335	0,182	5,010	-0,026	$13,\!679$	-0,070	0,083	$0,\!47$	35,551	$0,\!128$	8,368	-0,028	0,146	$0,\!53$
12, 5 - 16	33,219	0,066	5,027	-0,009	13,725	-0,024	$0,\!057$	$0,\!10$	$35,\!429$	0,006	8,396	0,000	0,130	$0,\!90$
16 - 20	33,210	0,057	5,028	-0,007	13,729	-0,020	$0,\!051$	$0,\!50$	$35,\!408$	-0,015	8,401	$0,\!005$	0,130	$0,\!50$
20 - 25	33,255	0,102	5,022	-0,014	13,711	-0,038	0,058	0,34	35,466	0,043	8,388	-0,008	0,132	0,66
25 - 40	33,288	0,135	$5,\!017$	-0,019	$13,\!698$	-0,051	0,066	$0,\!37$	35,515	0,092	8,376	-0,020	0,131	$0,\!63$
> 40	33,279	0,126	5,018	-0,017	13,701	-0,048	0,058	$0,\!25$	35,496	0,073	8,381	-0,015	0,144	0,75
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				$35,\!423$		8,396			

## **Tableau B.5:** *Ref 299-11 BrD8*

B.2 Les paramètres de pic  $35,423^{\circ}$  de magnétite (Fe₃O₄) et pic  $33,153^{\circ}$  d'hématite (Fe₂O₃) des agglomérés + additifs des sels d'acide carboxylique – obtenus par diffraction Rayons X de laboratoire (BrD8) et par diffraction X à haute énergie et haute résolution sur le synchrotron (11BM).

Gran					Acétat	e de sodi	ium NaA	Ac 30M	269-13	11BM				
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	$153^{\circ},  \mathrm{pl}$	an (104)				$\overline{\text{Fe}_3O_4}$	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	alages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,171	0,018	5,034	-0,002	13,745	-0,004	0,038	$0,\!22$	35,304	-0,119	8,425	0,029	0,190	0,78
5 - 10	$33,\!170$	0,017	$5,\!034$	-0,001	13,745	-0,004	0,039	$0,\!18$	35,293	-0,130	8,428	0,032	0,225	$0,\!82$
10 - 12, 5	$33,\!167$	0,014	$5,\!035$	-0,001	13,746	-0,003	0,040	$0,\!32$	35,308	-0,115	8,424	0,028	0,180	$0,\!68$
12, 5 - 16	33,168	0,015	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,037	$0,\!37$	35,289	-0,134	8,428	0,032	0,181	$0,\!63$
16 - 20	33,168	0,015	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,036	0,31	35,289	-0,134	8,428	0,032	0,195	$0,\!69$
20 - 25	33,168	0,015	5,034	,034         -0,001         13,746         -0,003           ,034         -0,001         13,745         -0,004           ,024         0,002         13,745         0,004				0,33	35,297	-0,126	8,427	0,031	0,209	$0,\!67$
25 - 40	33,170	0,017	5,034	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			0,034	0,33	35,293	-0,130	8,428	0,032	0,199	$0,\!67$
> 40	33,171	0,018	5,034	-0,002	13,745	-0,004	0,037	0,26	35,288	-0,135	8,429	0,033	0,174	0,74
JCPDS	$33,\!153$		5,036	,034       -0,001       13,745       -0,004         ,034       -0,002       13,745       -0,004         ,036       13,749					35,423		8,396			
					Acétat	te de sod	lium Na	Ac 30N	<b>I 269-1</b> 3	BrD8				
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	$153^{\circ},  \text{pl}$	an (104)				Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,242	0,089	5,024	-0,012	13,716	-0,033	0,052	0,23	35,391	-0,032	8,405	0,009	0,154	0,77
5 - 10	33,274	0,121	5,019	-0,017	13,704	-0,045	0,057	0,23	35,419	-0,004	8,398	0,002	0,164	0,77
10 - 12, 5	33,241	0,088	5,024	-0,012	13,717	-0,032	0,051	0,31	35,395	-0,028	8,404	0,008	0,153	$0,\!69$
12, 5 - 16	33,269	0,116	5,020	-0,016	13,705	-0,044	0,050	0,40	35,400	-0,023	8,403	0,007	0,172	0,60
16 - 20	33,252	0,099	5,022	-0,014	13,712	-0,037	0,049	0,36	35,375	-0,048	8,409	0,013	0,139	0,64
20 - 25	33,292	0,139	5,016	-0,019	$13,\!696$	-0,053	0,052	$0,\!41$	35,434	0,011	8,395	-0,001	0,175	$0,\!59$
25 - 40	33,278	$0,\!125$	5,018	-0,017	13,702	-0,047	0,050	0,32	35,413	-0,010	8,400	0,004	0,132	$0,\!68$
> 40	33,278	0,125	5,018	-0,017	13,702	-0,047	0,050	0,26	35,401	-0,022	8,403	0,007	0,153	0,74
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			

#### Tableau B.6: Acétate de sodium NaAc 30M 269-13 11BM

Gran					Acéta	te de ca	lcium Ca	AC 5M	I 277-8	BrD8				
(mm)			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	153°, pla	an (104)			]	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	,423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,238	0,085	5,024	-0,011	13,718	-0,031	0,050	0,34	35,447	0,024	8,392	-0,004	0,139	0,66
5 - 10	33,280	0,127	5,018	.024-0,01113,718-0,031.018-0,01813,701-0,048				0,22	35,482	0,059	8,384	-0,012	0,138	0,78
10 - 12, 5	33,278	0,125	5,018	-0,017	13,702	-0,047	0,054	0,22	35,470	0,047	8,387	-0,009	0,138	0,78
12, 5 - 16	$33,\!234$	0,081	5,025	-0,011	13,719	-0,030	0,051	$0,\!22$	35,424	0,001	8,397	0,001	0,128	$0,\!78$
16 - 20	33,292	0,139	5,016	-0,019	13,696	-0,053	0,061	$0,\!15$	35,482	0,059	8,384	-0,012	0,138	$0,\!85$
20 - 25	33,264	0,111	5,020	-0,015	13,707	-0,042	0,054	0,34	35,464	0,041	8,388	-0,008	0,145	0,66
25 - 40	$33,\!267$	0,114	5,020	-0,016	13,706	-0,043	0,049	$0,\!35$	35,461	0,038	8,389	-0,007	0,159	$0,\!65$
> 40	33,272	0,119	5,019	-0,017	13,704	-0,045	0,061	0,28	35,471	0,048	8,387	-0,009	0,136	0,72
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			

#### Tableau B.7: Acétate de calcium CaAc 5M 277-8 BrD8

Gran					Acétat	e de calc	ium Ca	Ac 20N	1 277-11	BrD8				
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	$153^{\circ},  \text{pla}$	an (104)			]	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,246	0,093	5,023	-0,013	13,715	-0,034	$0,\!057$	$0,\!42$	35,477	$0,\!054$	8,385	-0,011	0,171	$0,\!58$
5 - 10	$33,\!269$	0,116	5,020	-0,016	13,705	-0,044	$0,\!051$	$0,\!47$	35,461	0,038	8,389	-0,007	0,147	$0,\!53$
10 - 12, 5	$33,\!258$	0,105	5,021	-0,014	13,710	-0,039	$0,\!053$	$0,\!33$	35,449	0,026	8,392	-0,004	0,161	$0,\!67$
12, 5 - 16	33,294	0,141	5,016	-0,020	$13,\!695$	-0,054	$0,\!051$	$0,\!36$	35,465	0,042	8,388	-0,008	0,136	$0,\!64$
16 - 20	33,284	0,131	5,018	-0,018	$13,\!699$	-0,050	0,052	$0,\!55$	35,473	$0,\!050$	8,386	-0,010	0,134	$0,\!45$
20 - 25	33,293	0,140	5,016	-0,020	13,696	-0,053	0,054	$0,\!49$	35,489	0,066	8,382	-0,014	0,156	$0,\!51$
25 - 40	33,270	0,117	5,019	-0,016	13,705	-0,044	0,053	0,58	35,444	0,021	8,393	-0,003	0,112	0,42
> 40	33,272	0,119	5,019	-0,017	13,704	-0,045	0,048	$0,\!33$	35,454	0,031	8,390	-0,006	0,170	$0,\!67$
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			
					Acétat	e de calo	cium Ca	Ac 20N	1 286-7	11BM				
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	153°, pla	an (104)			]	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	,423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	$33,\!166$	0,013	$5,\!035$	-0,001	13,746	-0,002	0,043	$0,\!44$	35,358	-0,065	8,412	0,016	0,172	$0,\!56$
5 - 10	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,044	$0,\!35$	35,335	-0,088	8,418	0,022	0,182	$0,\!65$
10 - 12, 5	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,044	0,34	35,339	-0,084	8,417	0,021	0,179	$0,\!66$
12, 5 - 16	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,042	0,38	35,338	-0,085	8,417	0,021	0,166	0,62
16 - 20	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,038	0,41	35,327	-0,096	8,420	0,024	0,177	0,59
20 - 25	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,041	0,44	35,331	-0,092	8,419	0,023	0,187	$0,\!56$
25 - 40	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,039	0,49	35,335	-0,088	8,418	0,022	0,188	0,51
> 40	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,002	0,038	0,31	35,338	-0,085	8,417	0,021	0,156	$0,\!69$
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			

Tableau B.8: Acétate de calcium CaAc 20M

Gran					Acétat	e de bar	yum Ba	Ac 10N	<b>I</b> 269-4	11BM				
(mm)			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	$153^{\circ}$ , pla	an (104)				Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	ages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,165	0,012	5,035	-0,001	13,747	-0,002	0,043	0,23	35,376	-0,047	8,408	0,012	0,202	0,77
5 - 10	33,161	0,008	5,036	0,000	13,749	0,000	0,039	$0,\!19$	35,357	-0,066	8,413	0,017	0,183	0,81
10 - 12, 5	33,162	0,009	5,035	-0,000	13,748	0,000	0,043	0,14	35,369	-0,054	8,410	0,014	0,174	0,86
12, 5 - 16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16 - 20	33,163	0,010	5,035	-0,000	13,748	-0,001	0,040	0,23	35,364	-0,059	8,411	0,015	0,178	0,77
20 - 25	33,161	0,008	5,036	-0,000	13,749	0,000	0,037	0,16	35,365	-0,058	8,411	0,015	0,194	0,84
25 - 40	33,164	0,011	5,035	-0,001	13,748	-0,001	0,038	$0,\!13$	35,371	-0,052	8,410	0,014	0,169	0,87
> 40	33,164	0,011	5,035	-0,001	13,748	-0,001	0,039	$0,\!15$	35,404	-0,019	8,402	0,006	0,197	0,85
JCPDS	$33,\!153$		5,036	35       -0,001       13,748       -0,0         35       -0,001       13,748       -0,0         36       13,749       -0,0					35,423		8,396			
					Acétat	te de bai	yum Ba	Ac 101	<b>A</b> 269-4	BrD8				
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	153°, pla	an (104)				Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	c	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,270	0,117	5,020	-0,016	13,705	-0,044	0,055	0,29	35,483	0,060	8,384	-0,012	0,176	0,71
5 - 10	33,274	0,121	5,019	-0,017	13,703	-0,046	0,053	$0,\!30$	35,490	0,067	8,382	-0,014	0,162	0,70
10 - 12, 5	$33,\!253$	0,100	5,022	-0,014	13,712	-0,037	0,059	0,10	35,464	0,041	8,388	-0,008	0,127	0,90
12, 5 - 16	33,321	0,168	5,012	-0,024	$13,\!685$	-0,064	0,061	$0,\!09$	35,523	0,100	8,375	-0,021	0,127	$0,\!91$
16 - 20	$33,\!275$	0,122	$5,\!019$	-0,017	13,703	-0,046	0,081	$0,\!25$	35,477	$0,\!054$	8,385	-0,011	0,202	0,75
20 - 25	33,317	0,164	5,013	-0,023	13,686	-0,063	0,046	0,29	35,526	0,103	8,374	-0,022	0,124	0,71
25 - 40	33,280	$0,\!127$	5,018	-0,018	13,701	-0,048	0,057	0,16	35,486	0,063	8,383	-0,013	0,149	0,84
> 40	33,230	0,077	5,025	-0,010	13,721	-0,028	0,053	0,33	35,459	0,036	8,389	-0,007	0,143	$0,\!67$
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			

## Tableau B.9: Acétate de baryum BaAc 10M

Gran					Propion	ate de so	odium N	aPr 20	OM 286-9	) 11BM				
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	$153^{\circ},  \mathrm{pl}$	an (104)				Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	c	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	33,171	0,018	$5,\!034$	-0,002	13,745	-0,004	0,046	$0,\!21$	35,336	-0,087	8,418	0,022	0,154	0,79
5 - 10	33,171	0,018	5,034	-0,002	13,745	-0,004	0,044	$0,\!17$	35,316	-0,107	8,422	0,026	0,129	0,83
10 - 12, 5	$33,\!170$	0,017	$5,\!034$	-0,001	13,745	-0,004	0,043	$0,\!19$	35,311	-0,112	8,423	0,027	0,116	$0,\!81$
12, 5 - 16	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,041	$0,\!17$	35,313	-0,110	8,423	0,027	0,137	0,83
16 - 20	33,169	0,016	5,034	-0,001	13,745	-0,003	0,039	0,20	35,332	-0,091	8,418	0,022	0,144	0,80
20 - 25	33,170	0,016         5,034         -0,001         13,745         -0           0,017         5,034         -0,001         13,745         -0           0,017         5,034         -0,001         13,745         -0					0,039	$0,\!27$	35,312	-0,111	8,423	0,027	0,136	0,73
25 - 40	33,170	0,017	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,039	$0,\!27$	35,311	-0,112	8,423	0,027	0,145	0,73
> 40	33,171	0,018	5,034	-0,002	13,744	-0,004	0,040	0,23	35,313	-0,110	8,423	0,027	0,135	0,77
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			
					Propion	ate de ca	alcium C	CaPr 20	OM 297-9	<b>)</b> 11BM				
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	$153^{\circ},  \text{pl}$	an (104)				Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,044	$0,\!41$	35,340	-0,083	8,417	0,021	0,160	$0,\!59$
10 - 12, 5	33,169	0,016	5,034	-0,001	13,745	-0,003	0,042	0,31	35,326	-0,097	8,420	0,024	0,157	$0,\!69$
12, 5 - 16	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,043	0,48	35,325	-0,098	8,420	0,024	0,171	0,52
16 - 20	33,166	0,013	5,035	-0,001	13,747	-0,002	0,041	0,33	35,318	-0,105	8,422	0,026	0,166	$0,\!67$
20 - 25	33,167	0,014	5,035	-0,001	13,746	-0,003	0,039	0,28	35,321	-0,102	8,421	0,025	0,133	0,72
25 - 40	33,169	0,016	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,041	$0,\!15$	35,333	-0,090	8,418	0,022	0,133	0,85
> 40	33,168	0,015	5,034	-0,001	13,746	-0,003	0,038	0,39	35,318	-0,105	8,422	0,026	0,135	0,61
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			

Tableau B.10: Propionate de sodium NaPr 20M et Propionate de calcium CaPr 20M

Gran					Stéarate	e de mag	nésium	MgSt 1	IM 299-	8 BrD8				
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	153°, pla	an (104)				$\overline{\text{Fe}_3O_4}$	pic 35.	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	alages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,213	0,060	5,028	-0,008	13,728	-0,021	0,053	0,25	35,407	-0,016	8,401	0,005	0,143	0,75
10 - 12, 5	33,217	0,064	5,027	-0,008	13,726	-0,023	0,055	0,38	35,415	-0,008	8,399	0,003	0,138	$0,\!62$
12, 5 - 16	33,273	0,120	5,019	-0,017	13,704	-0,045	0,058	0,31	35,479	0,056	8,385	-0,011	0,143	0,69
16 - 20	33,312	0,159	5,013	-0,022	13,688	-0,061	0,055	0,27	35,517	0,094	8,376	-0,020	0,135	0,73
20 - 25	33,237	0,084	5,024	-0,011	13,718	-0,031	0,060	0,35	35,445	0,022	8,392	-0,004	0,150	$0,\!65$
25 - 40	33,254	0,101	5,022	-0,014	13,711	-0,038	0,053	0,25	35,467	0,044	8,388	-0,009	0,146	0,75
> 40	33,218	0,065	5,027	-0,009	13,726	-0,023	0,055	0,39	35,443	0,020	8,393	-0,003	0,133	$0,\!61$
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			
					Stéar	ate de ca	alcium C	CaSt 1N	A 299-9	BrD8				
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	153°, pla	an (104)				$\overline{\text{Fe}_3O_4}$	pic 35	423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,200	0,047	5,030	-0,006	13,733	-0,016	0,059	0,34	35,405	-0,018	8,402	0,006	0,145	0,66
10 - 12, 5	33,263	0,110	5,021	-0,015	13,708	-0,041	0,057	0,26	35,463	0,040	8,389	-0,008	0,153	0,74
12, 5 - 16	33,270	0,117	5,020	-0,016	13,705	-0,044	0,064	0,17	35,463	0,040	8,388	-0,008	0,127	$0,\!83$
16 - 20	33,345	0,192	5,009	-0,027	13,675	-0,074	0,077	0,33	35,557	0,134	8,367	-0,029	0,142	$0,\!67$
20 - 25	33,232	0,079	5,025	-0,011	13,720	-0,029	0,058	$0,\!25$	35,423	0,000	8,398	0,002	0,130	0,75
25 - 40	33,283	0,130	5,018	-0,018	13,700	-0,049	0,063	0,44	35,484	0,061	8,384	-0,012	0,142	$0,\!56$
> 40	33,257	0,104	5,021	-0,014	13,710	-0,039	0,056	0,50	35,470	0,047	8,387	-0,009	0,120	0,50
JCPDS	Fe ₂ O ₃ _ pic 33,153°, pla         Paramètres de mai         2 $\theta$ $\Delta 2\theta$ a $\Delta a$ c         2 $\theta$ $\Delta 2\theta$ a $\Delta a$ c         33,213       0,060       5,028       -0,008       13,728         33,213       0,064       5,027       -0,008       13,726         33,217       0,064       5,027       -0,017       13,704         33,213       0,120       5,013       -0,022       13,688         33,213       0,159       5,013       -0,021       13,704         33,312       0,159       5,013       -0,021       13,718         33,254       0,101       5,022       -0,014       13,711         33,218       0,065       5,027       -0,009       13,726         33,153       C       5,036       -0,014       13,711         33,218       0,065       5,027       -0,019       13,726         33,153       C       5,036       -0,016       13,733         33,200       0,047       5,030       -0,016       13,708         33,203       0,110       5,021       -0,016       13,705								35,423		8,396			

 Tableau B.11: Stéarate de magnésium MgSt 1M 299-8 et Stéarate de calcium CaSt 1M 299-9

Gran						MgSt_	2,5CaPr	299-1	BrD8					
(mm)			Fe ₂ O ₃	_ pic 33,	$153^{\circ},  \text{pla}$	an (104)			]	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
							Largeur	Aire			Paran	nètres	Largeur	Aire
	Décal	lages	Pa	aramètre	s de ma	ille	à mi-	rela-	Déca	lages	de ma	ille	à mi-	rela-
							hauteur	tive					hauteur	tive
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	c	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,243	0,090	5,023	-0,012	13,716	-0,033	0,064	$0,\!31$	35,457	0,034	8,390	-0,006	0,144	$0,\!69$
10 - 12, 5	33,230	0,077	5,025	-0,010	13,721	-0,028	0,058	$0,\!37$	35,418	-0,005	8,399	0,003	0,152	$0,\!63$
12, 5 - 16	33,249	0,096	5,023	-0,013	13,713	-0,036	0,059	$0,\!13$	35,440	0,017	8,394	-0,002	0,123	0,87
16 - 20	33,209	0,056	5,029	-0,007	13,730	-0,019	0,057	0,23	35,391	-0,032	8,405	0,009	0,134	0,77
20 - 25	33,283	0,130	5,018	-0,018	13,700	-0,049	0,073	0,30	35,468	$0,\!045$	8,387	-0,009	0,139	0,70
25 - 40	33,280	0,127	5,018	-0,018	13,701	-0,048	0,063	0,31	35,483	0,060	8,384	-0,012	0,143	0,69
> 40	33,229	0,076	5,026	-0,010	13,721	-0,028	0,055	0,38	35,445	0,022	8,393	-0,004	0,166	0,62
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			
						CaSt_	2,5CaP	r 299-6	BrD8					
			Fe ₂ O _{3 -}	_ pic 33,	153°, pla	an (104)			]	Fe ₃ O ₄ _	pic 35,	423°, pla	an (311)	
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 - 10	33,289	0,136	5,017	-0,019	13,697	-0,052	0,055	0,24	35,487	0,064	8,383	-0,013	0,129	0,76
10 - 12, 5	33,324	0,171	5,012	-0,024	13,683	-0,066	0,059	0,20	35,517	0,094	8,376	-0,020	0,140	0,80
12, 5 - 16	33,212	0,059	5,028	-0,008	13,728	-0,021	0,056	$0,\!25$	35,416	-0,007	8,399	0,003	0,152	0,75
16 - 20	33,241	0,088	5,024	-0,012	13,717	-0,032	0,057	0,22	35,439	0,016	8,394	-0,002	0,161	0,78
20 - 25	33,254	0,101	5,022	-0,014	13,711	-0,038	0,063	$0,\!42$	35,444	0,021	8,393	-0,003	0,124	$0,\!58$
25 - 40	33,217	0,064	5,027	-0,008	13,726	-0,023	0,058	$0,\!47$	35,414	-0,009	8,400	0,004	0,148	$0,\!53$
> 40	$33,\!195$	0,042	5,031	-0,005	13,735	-0,014	0,052	$0,\!39$	35,401	-0,022	8,403	0,007	0,142	$0,\!61$
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396			

**Tableau B.12:** MgSt_ 2,5CaPr 299-13 et CaSt_ 2,5CaPr 299-6

B.3 Les paramètres de pic  $35,423^{\circ}$  de magnétite (Fe₃O₄) et pic  $33,153^{\circ}$  d'hématite (Fe₂O₃) des agglomérés + additifs des acides dicarboxylique – obtenus par diffraction Rayons X de laboratoire (BrD8) et par diffraction X à haute énergie et haute résolution sur le synchrotron (11BM).

Gran	Acide Adipique 20M 297-13 BrD8															
(mm)	${ m Fe}_2{ m O}_3$ _ pic 33,153°, plan (104)									${ m Fe_3O_4}$ _ pic 35,423°, plan (311)						
							Largeur	Aire			Paramètres		Largeur	Aire		
	Décalages		Paramètres de maille			à mi-	rela-	Décalages		de maille		à mi-	rela-			
						hauteur	tive					hauteur	tive			
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A		
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5 - 10	33,215	0,062	5,028	-0,008	13,727	-0,022	0,058	0,58	35,446	0,023	8,392	-0,004	0,158	0,42		
10 - 12, 5	33,180	0,027	5,033	-0,003	13,741	-0,008	0,050	0,42	35,396	-0,027	8,404	0,008	0,147	$0,\!58$		
12, 5 - 16	33,208	0,055	5,029	-0,007	13,730	-0,019	0,055	$0,\!35$	35,406	-0,017	8,402	0,006	0,129	$0,\!65$		
16 - 20	33,214	0,062	5,028	-0,008	13,727	-0,022	$0,\!057$	$0,\!27$	35,422	-0,001	8,398	0,002	0,143	0,73		
20 - 25	33,206	0,053	5,029	-0,007	13,730	-0,019	0,052	0,36	35,407	-0,016	8,401	0,005	0,121	0,64		
25 - 40	33,229	0,076	5,026	-0,010	13,721	-0,028	0,056	$0,\!59$	35,427	0,004	8,397	0,001	0,138	0,41		
> 40	33,202	0,049	5,030	-0,006	13,732	-0,017	0,056	$0,\!15$	35,392	-0,032	8,405	0,009	0,128	0,85		
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396					
	Acide Azélaïque 10M 299-5 BrD8															
	${ m Fe}_2{ m O}_3$ _ pic 33,153°, plan (104)									${\rm Fe_3O_4}$ _ pic 35,423°, plan (311)						
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A		
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5 - 10	33,169	0,016	5,034	-0,001	13,745	-0,004	0,053	0,29	35,382	-0,041	8,407	0,011	0,133	0,71		
10 - 12, 5	33,293	0,140	5,016	-0,02	13,696	-0,053	0,062	0,38	35,495	0,072	8,381	-0,015	0,170	0,62		
12, 5 - 16	33,187	0,034	5,032	-0,004	13,738	-0,011	0,048	0,49	35,402	-0,021	8,402	0,006	0,180	0,51		
16 - 20	33,199	0,046	5,030	-0,006	13,734	-0,015	0,056	0,44	35,411	-0,012	8,400	0,004	0,145	0,56		
20 - 25	33,189	0,036	5,031	-0,004	13,738	-0,012	0,049	0,36	35,384	-0,039	8,406	0,010	0,133	0,64		
25 - 40	33,241	0,088	5,024	-0,012	13,716	-0,033	0,055	0,28	35,436	0,013	8,395	-0,001	0,125	0,72		
> 40	33,242	0,089	5,024	-0,012	13,716	-0,033	0,059	$0,\!47$	35,459	0,036	8,389	-0,007	0,132	0,53		
JCPDS	33,153		5,036		13,749				35,423		8,396					

## Tableau B.13: Acide Adipique 20M 297-13 et Acide Azélaïque 10M 299-5 BrD8

Gran	Acide Sébacique 7,5M 299-14 BrD8															
(mm)	${ m Fe}_2{ m O}_3$ _ pic 33,153°, plan (104)									Fe ₃ O ₄ _ pic 35,423°, plan (311)						
							Largeur	Aire			Paramètres		Largeur	Aire		
	Décalages		Paramètres de maille			à mi-	rela-	Décalages		de maille		à mi-	rela-			
							hauteur	tive					hauteur	tive		
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A		
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5 - 10	33,247	0,094	5,023	-0,013	13,714	-0,035	0,056	0,41	35,471	0,048	8,387	-0,009	0,154	0,59		
10 - 12, 5	33,260	0,107	5,021	-0,015	13,709	-0,04	0,059	0,26	35,443	0,020	8,393	-0,001	$0,\!157$	0,74		
12, 5 - 16	33,280	0,127	5,018	-0,018	13,701	-0,048	0,068	0,43	35,478	0,055	8,385	-0,011	0,155	$0,\!57$		
16 - 20	33,233	0,080	5,025	-0,011	13,720	-0,029	0,056	$0,\!35$	35,469	0,046	8,387	-0,009	0,185	$0,\!65$		
20 - 25	33,234	0,081	5,025	-0,011	13,719	-0,03	0,054	$0,\!35$	35,454	0,031	8,391	-0,006	0,136	$0,\!65$		
25 - 40	33,234	0,081	5,025	-0,011	13,720	-0,029	0,059	0,31	35,443	0,020	8,393	-0,003	0,152	0,69		
> 40	33,255	0,102	5,022	-0,014	13,711	-0,038	0,059	0,42	35,458	0,035	8,390	-0,006	0,188	$0,\!58$		
JCPDS	$33,\!153$		5,036		13,749				35,423		8,396					
	Acide Sébacique 10M 299-10 BrD8															
	${ m Fe}_2{ m O}_3$ _ pic 33,153°, plan (104)									$\operatorname{Fe_3O_4}$ _ pic 35,423°, plan (311)						
	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	С	$\Delta c$	Wd	A	$2\theta$	$\Delta 2\theta$	a	$\Delta a$	Wd	A		
< 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5 - 10	33,214	0,061	5,028	-0,008	13,728	-0,021	0,056	0,28	35,429	0,006	8,396	0,000	0,117	0,72		
10 - 12, 5	33,220	0,067	5,027	-0,009	13,725	-0,024	0,056	0,53	35,428	0,005	8,396	0,000	0,171	0,47		
12, 5 - 16	33,285	0,132	5,017	-0,018	13,699	-0,05	0,060	0,39	35,487	0,064	8,383	-0,013	0,160	0,61		
16 - 20	33,252	0,099	5,022	-0,014	13,712	-0,037	0,056	0,33	35,446	0,023	8,392	-0,004	0,130	0,67		
20 - 25	33,330	0,177	5,011	-0,025	13,681	-0,068	0,066	$0,\!42$	35,525	0,102	8,374	-0,022	0,133	$0,\!58$		
25 - 40	33,207	0,054	5,029	-0,007	13,730	-0,019	0,055	0,40	35,410	-0,013	8,400	0,004	0,113	0,60		
> 40	33,258	0,105	5,021	-0,014	13,710	-0,039	0,059	0,34	35,463	0,040	8,388	-0,008	0,125	$0,\!66$		
JCPDS	33,153		5,036		13,749				35,423		8,396					

## Tableau B.14: Acide Sébacique 7,5M 299-14 BrD8 et Acide Sébacique 10M 299-10 BrD8