

charbons traités, mais aussi de divers paramètres opératoires dont, entre autres, la granulométrie. Ceci montre en tout cas combien nos connaissances restent fragmentaires. Il convient donc d'éviter des généralisations trop hâtives.

La même remarque a été faite lors de l'échange de vues qui a suivi les exposés relatifs à la semi-carbonisation en phase fluidisée. D'une part, les essais semi-industriels réalisés sur des charbons flambants de Lorraine n'ont mis en évidence que des chaleurs de réaction apparemment négligeables; d'autre part, des essais de laboratoire réalisés au centre de recherche du N.C.B. ont montré que, pour certains charbons, la carbonisation s'accompagnait, dans la zone de 600 à 700°, de réactions à caractère fortement endothermique susceptibles d'influencer très notablement le bilan thermique d'un four industriel. On voit qu'il reste là aussi un vaste domaine à explorer.

La conférence de Stoke Orchard montre comment le développement des techniques de carbonisation en phase fluidisée remet à l'ordre du jour l'étude des procédés d'agglomération susceptibles de transformer les produits fins carbonisés en briquettes pouvant être utilisées comme combustibles domestiques ou comme matières premières pour l'industrie métallurgique. Dans ce domaine, on s'oriente spécialement vers les procédés qui permettent d'économiser le brai, qu'il s'agisse de procédés d'agglomération à température élevée, où le brai n'intervient qu'en tant que fluidifiant, ou de procédés à température ordinaire où le brai est

préalablement additionné d'huiles pour former un liant plus fluide.

Sur le plan économique, les échanges de vues de la Conférence ont montré comment chaque pays s'attache à la solution de problèmes qui lui sont propres ou qui présentent pour lui un intérêt immédiat; c'est le cas en France pour le problème de la cokéfaction des charbons lorrains et en Grande-Bretagne pour celui des combustibles domestiques sans fumées susceptibles d'être utilisés dans les traditionnels feux ouverts. A côté de cela, d'autres problèmes économiques se posent sur un plan plus général.

C'est le cas de la valorisation des goudrons de carbonisation de basse température, dont la production est susceptible d'augmenter considérablement au cours des années à venir. Les études fouillées faites dans les laboratoires du Centre de Recherche du N.C.B. mettent en lumière la grande complexité de ces goudrons qui contiennent une proportion très importante de phénols lourds dont la valorisation chimique est encore assez aléatoire. Un énorme travail de recherche reste à accomplir dans ce domaine en vue de trouver de nouvelles utilisations et de nouveaux débouchés à des produits dont le marché est encore actuellement fort restreint. Dans la distillation à basse température, technique actuellement étudiée dans beaucoup de pays charbonniers, il convient donc actuellement de baser la rentabilité avant tout sur la valeur des produits solides obtenus.

L'OXYDATION MENAGEE DU CHARBON

par A. F. BOYER

(CERCHAR, Verneuil).

I. — POURQUOI OXYDER LE CHARBON ?

L'oxydation industrielle des charbons se propose le plus souvent de diminuer leur pouvoir agglutinant. Nous évoquerons deux cas (Bruay et Carmoix) où l'expérience industrielle a montré la nécessité d'un prétraitement afin que la carbonisation ne produise pas l'agglutination des fines (Bruay) ou des agglomérés domestiques (Carmoix). Il existe aussi en voie de développement un certain nombre de procédés de carbonisation rapide ou de gazéification dans lesquels le collage des grains de charbon entre eux constitue a priori un obstacle.

Nous ne saurions être aussi affirmatifs en ce qui concerne la semi-carbonisation en lit fluidisé. Certes, le chauffage particulièrement rapide qu'implique ce procédé provoque une fusion des charbons ordinairement considérés comme peu agglutinants.

Mais dans l'installation 100 kg/heure de Verneuil nous avons pu semi-carboniser sans préoxydation tous les charbons qui ont été essayés et parmi eux un gras de Bruay à 33 % de matières volatiles sur pur, et un gras de Camphausen à 35 % (indice de gonflement 8 à 9 — Classe Gray-King G₅). En passant à une échelle plus grande de 1000 kg/heure à Marienau, quelques petites difficultés sont apparues avec un charbon pourtant très peu agglutinant (indice de gonflement 2) mais nous n'avons pas encore cherché si certaines conditions de fluidisation permettraient de les éviter.

Il est certain en effet que le point d'introduction du charbon dans le lit, la turbulence de celui-ci, la présence ou l'absence d'une grille ont une grande influence sur les risques d'agglutination. Donc, en février 1956, nous ne savons pas en-

core si une oxydation préalable est nécessaire ou non pour la semi-carbonisation fluidisée.

Il existe d'autres méthodes que l'action de l'air pour la réduction du pouvoir cokéfiant, sur lesquelles nous ne nous étendrons pas car la technique procède d'un esprit très différent. Quelques études ont été faites en France à Carmaux (1) et au Cerchar (2) sur l'incorporation de soufre (autour de 0,5 %), par exemple. L'action est tout à fait comparable à celle de l'oxygène. Le traitement est très simple, puisqu'il s'agit seulement de faire un mélange avant carbonisation, mais il n'est évidemment applicable que dans certains cas particuliers — comme la carbonisation d'agglomérés — et ne peut intéresser la carbonisation en lit fluidisé.

Un autre aspect de la question se rencontre dans le séchage industriel des mélanges à coke, où le problème est, au contraire, de chauffer le charbon sans altérer ses propriétés cokéfiantes.

Enfin on peut songer à utiliser l'oxydation pour réduire la formation de goudrons pendant la combustion (et par conséquent l'émission de fumées — procédé Anthracine); ou comme un moyen de transformer le charbon en « acides humiques » lorsque l'industrie chimique s'intéressera à ces produits.

II. — REALISATIONS INDUSTRIELLES EN FRANCE

A) Production de combustible domestique à Carmaux (3).

Cette fabrication débuta il y a vingt ans; elle utilise quotidiennement plus de cent tonnes de charbon gras à 28-30 % de M.V.

Dans le procédé « Carmonoix » qui est le plus utilisé actuellement, on agglomère les fines séchées avec 5 % de brai en boulets de 20 g. Ces boulets sont chargés dans des sortes de paniers de 3 t et placés dans des cuves où on envoie des fumées oxydantes à 160-170°. Comme l'oxydation est exothermique, on refroidit de temps en temps en soufflant de l'air.

Au bout d'une dizaine d'heures, les boulets ont subi une perte de poids de 2 %. Ils ont conservé des propriétés agglutinantes suffisantes pour pouvoir être cokéfiés; mais ils ne risquent plus ni de gonfler ni de s'agglomérer entre eux comme le feraient des boulets frais.

B) Fabrication de semi-coke à Bruay (4).

On fait à Bruay du semi-coke destiné à être mélangé à des charbons très fusibles, à 28-33 % de M.V., pour cokéfaction. Ce semi-coke est préparé en chauffant dans un four tournant incliné, en tôle d'acier, des charbons moyennement fusibles

(I.G. de 3 à 5) qui s'agglutinaient s'ils n'étaient pas oxydés.

Le préchauffage et l'oxydation sont également faits dans des fours tournants inclinés, chauffés vers 300° par les fumées ayant servi au chauffage des fours de semi-carbonisation. Un léger courant d'air passe dans le four. Le traitement est contrôlé par un « indice d'agglutination ».

La même technique de semi-carbonisation est utilisée à Marienau dans le bassin de Lorraine, où il n'est pas nécessaire de préoxyder le charbon à cause de ses propriétés cokéfiantes très faibles (I.G. de 1 à 2).

C) Fabrication de boulets défumés « Anthracine 54 ».

L'oxydation est utilisée ici comme moyen de réduire la formation de fumées lors de la combustion des boulets. La production est en plein développement.

Les agglomérés sont faits avec du charbon maigre à 10 % de M.V. environ et du brai. Le procédé d'oxydation ressemble à celui utilisé à Carmaux, mais l'installation est plus moderne. Les agglomérés sont chargés dans des wagonnets à fond grillagé qui circulent dans un four tunnel.

On souffle par le fond des fumées oxydantes chaudes dont la température est réglée de manière à ne pas dépasser 320-350° après traversée de la couche d'agglomérés. En cas d'emballement de la réaction, on arrose avec de l'eau.

L'oxydation dure environ quatre heures. Il est nécessaire de refroidir avant d'exposer les agglomérés à l'air. Ce traitement est beaucoup plus efficace que ne serait un simple séjour à 350° à l'abri de l'air.

III. — ESSAIS SEMI-INDUSTRIELS AU CERCHAR

Nous avons fait à Verneuil deux essais d'oxydation de fines en lit fluidisé avec la cornue de semi-carbonisation 100 kg/heure décrite dans la communication de M. Foch (sans grille, avec agitateur 133 tours/min).

Le charbon utilisé était un gras de Bruay à 10,9 % de cendres; 30,4 % de M.V.; 6,0 % d'oxygène (sur sec) et 2 % d'humidité. Indice de gonflement 7,5; granulométrie 20 % < 0,1 mm et 80 % < 0,5 mm.

1^{er} essai. — On a soufflé 37 m³ normaux/heure d'air à 375° C, ce qui correspond à une fluidisation turbulente normale et à un temps de séjour moyen dans la cornue de l'ordre de 10 minutes. La température du lit était de 225-250° C.

Après un premier passage, l'indice de gonflement est tombé de 7,5 à 2,5; et après un second, de 2,5 à 1,25. La teneur en oxygène s'est accrue de près de 3 %.

2^{me} essai. — Le débit d'air était de 20 m³/h, juste suffisant pour avoir un lit fluidisé, et sa température 240° C. La température du lit se stabilisait vers 220° C.

En un seul passage, la teneur en oxygène s'est accrue de près de 2 %; l'indice de gonflement s'est abaissé à 2,25 et il n'était plus que de 1,5 après quelques jours de stockage à température ambiante.

Les essais de carbonisation en lit fluidisé par fumées chaudes, sur le charbon oxydé, à des températures comprises entre 450 et 650° C ont montré que, par comparaison au charbon frais :

- la densité de chargement du semi-coke obtenu était plus faible (0,10 au lieu de 0,15 à 650° C et 0,33 au lieu de 0,37 à 460° C);
- pour 100 kg de charbon sec on a obtenu, au cours d'un essai de carbonisation à 550° C, 73 kg de semi-coke (au lieu de 68), mais seulement 12,9 kg de goudron anhydre dépoussiéré (au lieu de 22,3).

Comme la carbonisation se faisait sans difficultés avec le charbon frais et comme nous préférons avoir une densité de chargement du semi-coke assez élevée, il a été jugé préférable de ne pas continuer à oxyder. Nous avons vu néanmoins qu'en cas de nécessité il serait très facile de détruire par cette technique les propriétés cokéfiantes. La grande homogénéité de température dans un lit fluidisé permettrait d'oxyder à plus haute température, donc plus efficacement, sans risque d'inflammation.

IV. — TRAVAUX DE LABORATOIRE SUR L'OXYDATION

A) Cinétique de la réaction.

Ce problème a été envisagé par d'autres laboratoires des Charbonnages de France (5). Nous avons procédé nous-mêmes à quelques essais en 1953 sur le charbon gras de Bruay, en même temps qu'on faisait les essais semi-industriels relatés au

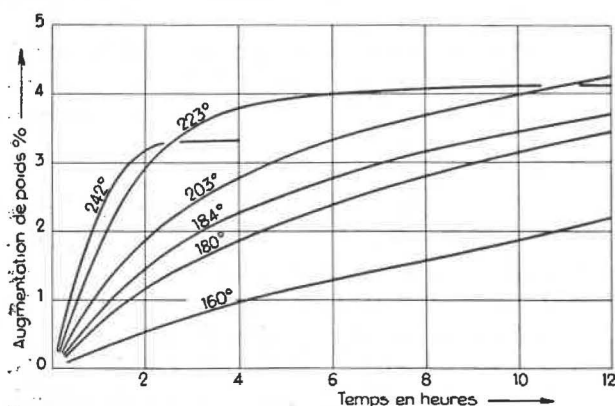


Fig. 1. — Augmentation de poids par oxydation du Bruay 1529 dans l'air entre 160 et 240° C.

paragraphe précédent. L'objet de l'étude était de mesurer en fonction de la température les variations de la vitesse initiale d'oxydation par l'air.

Nous avons enregistré avec une thermobalance l'augmentation de poids du charbon à température constante en présence d'un excès d'air (fig. 1), le charbon étant à sa granulométrie industrielle. L'analyse élémentaire permettait de suivre en même temps les variations de la teneur en oxygène. Il apparaît que, pour une oxydation commençante, la variation de poids correspond sensiblement à une fixation d'oxygène, sans gazéification de carbone. Nous avons alors considéré que la vitesse initiale d'augmentation de poids pouvait mesurer la vitesse initiale d'oxydation.

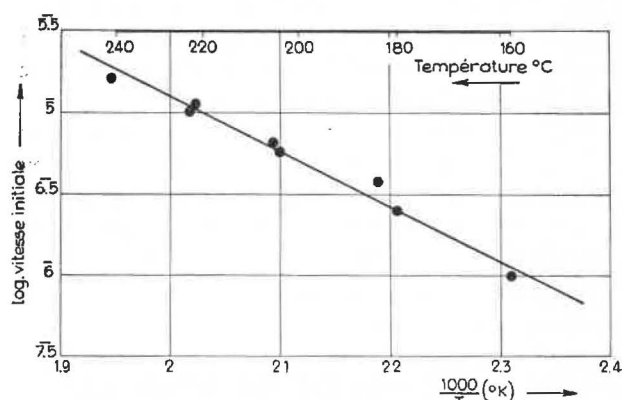


Fig. 2. — Variation avec la température de la vitesse initiale d'oxydation du Bruay 1529 dans l'air.

Pour un temps de réaction plus long, il est par contre manifeste qu'il y a aussi gazéification de carbone.

La figure 2 montre que la vitesse de réaction croît avec la température à peu près suivant la loi d'Arrhénius. La droite tracée correspond à une énergie d'activation de 15,2 kcal/mole.

La zone intéressante au point de vue destruction des propriétés cokéfiantes correspond à une fixation de 1 à 2 %.

B) Influence de l'oxydation sur la cokéfaction.

L'oxydation des charbons gras modifie leurs caractéristiques généralement dans le même sens que lorsqu'on passe d'un charbon pauvre en oxygène à un charbon plus riche en oxygène, mais de teneur en M.V. équivalente. Nos essais sont en accord avec les résultats couramment admis :

- La température de fusion commençante s'élève de façon très sensible.
- La fluidité (repérée par le plastomètre Gieseler ou un instrument analogue) diminue très rapidement, surtout au début de la zone plastique. Nous estimons à 0,1 % la quantité d'oxy-

gène nécessaire pour abaisser significativement la fluidité.

- La température de solidification (fin de fusion) varie moins que celle de début de fusion. Nous avons toutefois pu établir, grâce à un plastomètre spécial très précis, qu'elle décroissait toujours. Elle baisse d'une vingtaine de degrés pour une oxydation complète.
- L'effet sur le gonflement est un peu plus complexe, car il arrive qu'une très légère oxydation augmente quelque peu la tendance au gonflement de certains charbons très fusibles à haute teneur en M.V.
- Contrairement à la plasticité, la tendance à la fissuration (6) varie assez peu. Pour la plus forte oxydation qui conserve cependant encore quelques propriétés agglutinantes, la vitesse maximum de contraction (à la température de solidification) passe de 5 à $6,5 \cdot 10^{-4}$ par degré pour un excellent charbon à coke et de 6 à $8 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ pour un charbon cokéfiable à 28 % de M.V. Or, la fissuration n'est réellement gênante qu'au-dessus de $8 \cdot 10^{-4}$.

L'oxydation tend aussi à étaler la décomposition thermique sur une plus large zone de température (fig. 3). Au cours de sa pyrolyse, un charbon oxydé dégage plus d'oxygène combiné que le charbon

les températures plus d'oxygène que celui du charbon frais; la différence n'est plus visible après 700°.

Enfin, l'aptitude du coke à la graphitisation à haute température diminue après oxydation du charbon; de même que l'anisotropie optique (brillance du coke observé entre nicols croisés).

Il est à remarquer que les phénomènes presque exactement inverses se retrouvent quand on fait subir au charbon une hydrogénation très ménagée.

Pour terminer ce paragraphe, nous noterons encore deux conséquences pratiques déduites de ces études de laboratoire :

- a) pour l'essai au plastomètre Gieseler, nous avons reconnu qu'il était préférable de broyer le charbon à l'abri de l'air. L'altération paraît beaucoup plus rapide pendant le broyage que pendant une exposition du charbon pulvérisé à l'air à température ambiante;
- b) d'après les propriétés des charbons oxydés à basse température, on ne peut espérer qu'ils remplacent comme « antifissurants » les charbons maigres, les semi-cokes ou les poussières de coke.

V. — LE SECHAGE NON-OXYDANT DU CHARBON

C'est le problème inverse de celui qui a été envisagé au début de cet exposé. Dans un certain nombre de cas (fabrication de coke métallurgique à partir de charbons à haute teneur en M.V., en particulier), on obtient de meilleurs résultats industriels en enfournant du charbon sec — d'abord, certainement, à cause de l'augmentation de densité de chargement qui en résulte — ensuite, peut-être, parce que la répartition des températures dans le four est plus favorable avec une charge sèche qu'avec une charge pilonnée humide de même densité (incidences sur la fissuration). Il en résulte accessoirement des économies dans l'exploitation de la cokerie, de grandes facilités pour le tamisage et le broyage méthodique, et une diminution de la production d'eaux de condensation

Mais il faut réussir à sécher le charbon sans l'oxyder, puisque les propriétés agglutinantes sont ici favorables. L'étude du séchage a été faite de 1951 à 1953 à la station expérimentale de Marienau (7), du Cerchar, en utilisant particulièrement un charbon très altérable : un flambant gras à 36 % de M.V. et 4-5 d'indice de gonflement.

Technique du séchage. — Le débit est de 6 t/heure. Le charbon est broyé humide < 3 mm. Il passe dans un sécheur Lessing, sorte de tube vertical muni de chicanes que le charbon traverse en 10 secondes environ, tandis que des gaz chauds circulent à contre courant. Soit T_1 la température du charbon à la sortie de ce sécheur.

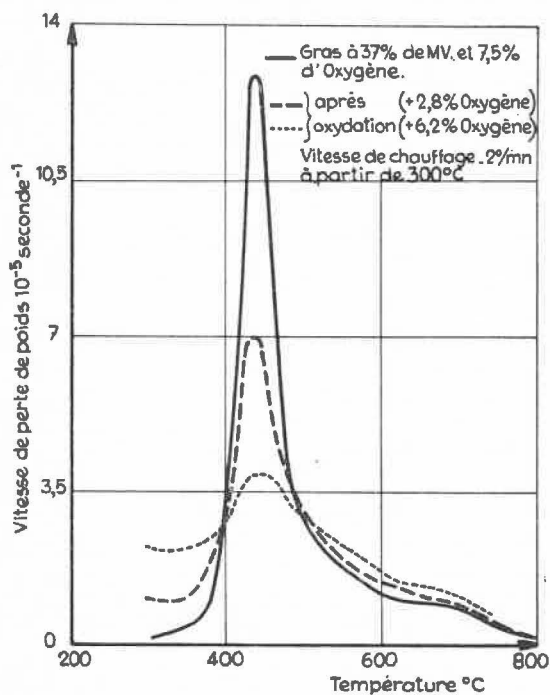


Fig. 3. — Influence de l'oxydation sur la vitesse de perte de poids.

frais vers 500-550° et surtout vers 360-420°. Chose curieuse (mais qui recoupe l'étude thermopondérale fig. 3), il en dégage moins au moment où la décomposition est la plus rapide. Le semi-coke provenant d'un charbon oxydé contient à toutes

Les fines sèches sont reprises par une chaîne à raclettes, où elles commencent à se refroidir, et amenées dans une trémie de stockage où le refroidissement se poursuit, mais beaucoup plus lentement. Soit T_2 la température au moment de la mise en stock; elle dépend de T_1 et aussi du débit d'air de refroidissement qu'on envoie sur la chaîne à raclettes.

Le séchage est assuré par des fumées nettement oxydantes; il faut en effet introduire un gros excès d'air pour qu'elles ne soient pas trop chaudes. La température des fumées à l'entrée a varié de 300° (T_1 voisin de 80° C, T_2 de 45° C) à 700° (T_1 120°, T_2 75°).

Altération du charbon. — Elle a été étudiée, d'une part, en cokéfiant le charbon dans des fours industriels; d'autre part, en lui faisant subir des tests de laboratoire (plasticité, gonflement). Les conclusions ont été recoupées par une série d'essais de laboratoire dans lesquels le charbon subissait un traitement analogue.

Pendant le séchage proprement dit (10 secondes dans les fumées oxydantes chaudes et quelques minutes au contact de l'air froid dans la chaîne à raclettes), il ne semble pas y avoir d'altération appréciable. Par contre, si on stocke le charbon pendant plusieurs jours après le séchage, les propriétés cokéfiantes peuvent diminuer nettement.

Une étude systématique a montré que cette altération dépendait surtout de la température T_2 du charbon à la mise en stock. Si $T_2 = 80^\circ$, la détérioration est forte après 50 heures de stockage; mais si T_2 est ramené aux environs de 45°, il n'y a pas de modifications significatives du charbon en quelques jours. Il semble donc que l'oxydation se fasse non pendant le court passage dans le sécheur, mais plutôt pendant les heures de contact entre air et charbon dans les trémies entre 40 et 80°.

La diminution des propriétés cokéfiantes, lorsqu'elle se produit, est d'ailleurs plus sensible dans les fours de 450 mm de largeur que dans les fours de 380 mm. La vitesse de chauffage est pourtant très peu différente. Une explication possible est que, dans les fours de 450, le charbon est maintenu plus longtemps autour de 100°, température à laquelle doit se poursuivre l'oxydation.

VI. — CONCLUSIONS

L'oxydation du charbon avant carbonisation ne se justifie que dans un petit nombre de cas.

Lorsqu'on se propose la carbonisation classique pour produire du coke métallurgique, il est presque toujours plus économique de réduire la fluidité du charbon (si par hasard elle est excessive

— ce qui est très rare) en incorporant au mélange des constituants infusibles (charbon maigre — poussier de coke — semi coke), ou à la fois infusibles et oxydants (charbons infusibles à haute teneur en M.V. — lignites — poussier d'oxyde ferrique) qui agissent encore plus énergiquement. Les constituants inertes à granulométrie convenable ont en outre l'avantage de diminuer la fissuration.

C'est ainsi qu'on a résolu en Lorraine un problème de carbonisation d'agglomérés (Tétralor). Pour éviter leur déformation pendant la cuisson, on les fait avec un mélange en proportions convenables de charbon flambant gras légèrement fusible (à 36-38 % de M.V. — 9-10 % d'oxygène) et de flambant sec (infusible à 37-39 % de M.V. 11-12 % d'oxygène).

L'oxydation préalable sera peut-être nécessaire pour procéder à la semi-carbonisation en fluidisé de charbons gras; mais nous avons vu que ceci n'est pas encore très sûr.

Il paraît probable que la technique la plus simple et la plus économique pour l'oxydation du charbon en fines est un chauffage vers 300° par fumées oxydantes en lit fluidisé. Ce traitement est économique parce qu'on fait en même temps un préchauffage (qui élève le pouvoir calorifique du gaz de semi-carbonisation) et éventuellement un dépoussiérage (qui facilite la condensation des goudrons).

Enfin, nous avons vu qu'il était possible de sécher industriellement des charbons très fragiles sans altérer leurs propriétés cokéfiantes.

BIBLIOGRAPHIE

1. — Brevet français n° 1 088 804. (Procédé pour l'amélioration des qualités des charbons fusibles).
2. — Rapport sur l'activité du Cerchar en 1952. *N.T. Cerchar*, (1953), hors col., 153 p.
3. — BEAUGRAND (P.). Considérations sur les anthracites artificiels fabriqués à Carmaux (IV^{me} Congrès International du Chauffage Industriel, tome I, groupe II, sect. 21).
4. — GEORGES (P.). La carbonisation à basse température. *Ann. Mines*, mémoires, (1947), n° VI, 46-81.
5. — CHEREAU (J.). *C.R. Acad. Sci. Fr.* 254, (1952), 1165-6 et 1568-70.
GEORGIADIS (C.) et GAILLARD (G.). Recherches sur la cinétique et le mécanisme d'oxydation des houilles. *Chim. Ind.* vol. 70, (1953), n° 3, 383-96.
6. — Voir par exemple :
SOULE (J.L.). Process of fissuring in coke. *Fuel*, vol. XXXIV, n° 1, 68-77.
BOYER (A.F.). Les aspects mécaniques de la carbonisation. (Conférence Internationale sur la Science du charbon, Heerlen, 2-3 mai 1955). *Document Intérieur*, (1955), n° 653, 16 p., 2 pl. A paraître prochainement dans *Brennstoff Chemie*.
7. — LOISON (R.). Influence des conditions de séchage et de stockage des pâtes à coke. *N.T. C.D.F.* (1953), n° 17, 30 p.