

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'UTILISATION THERMIQUE DES SCHISTES DE LAVOIR

par E. MERTENS, L. HELLINCKX et R. VERHILLE.

Les schistes de lavoir contiennent des quantités de carbone combustible assez variables; le tableau I donne quelques exemples (1) :

TABLEAU I
Teneurs en carbone de schistes de lavoir.

Schiste n°	Origine	Carbone total %	Carbone des carbonates %	Carbone combustible %
6291	Charbonnage de Wérister, siège Romsée	9,79	0,76	9,03
6292	Charbonnage de Wérister, siège José	13,08	0,69	12,39
6300	Charb. de Gosson La Haye et Horloz à Tilleur	13,68	0,56	13,12
6301	Charb. de la Grande Bacnure à Coron-Meuse	14,80	1,07	13,73
6302	Charbonnage de Ans et Rocour à Ans	22,09	0,51	21,58

La masse de matière combustible qui s'en va ainsi chaque année au terril constitue une quantité importante de calories à peu près totalement perdue en ce moment.

On estime qu'en Belgique les schistes de lavoir représentent près de 12 000 000 de tonnes par an. Si l'on admet un contenu moyen de carbone combustible de 14 %, on arrive à une perte annuelle de 1 600 000 t de carbone, soit l'équivalent de 1 800 000 tonnes de charbon à 85 % de carbone; ce qui fait 6 % de la production totale.

Cependant, la valorisation des schistes se heurte à des difficultés qui ont rendu jusqu'à présent la plupart des procédés inopérants.

Trois méthodes de valorisation sont prises en considération actuellement : la distillation, la gazéification et la combustion.

Les deux premiers procédés nécessitent un apport de calories qui ne peuvent, économiquement parlant, être prélevées qu'aux schistes mêmes. C'est-à-dire que la distillation, ainsi que la gazéification, n'échapperont pas à la nécessité d'une combustion du carbone contenu dans le schiste ou dans le résidu de la distillation.

Le troisième procédé vise plus directement la valorisation thermique en vue de la production de la vapeur et de l'énergie électrique.

Tandis que les deux premiers procédés semblent n'être applicables qu'à partir de teneurs en carbone relativement élevées, sans doute au-dessus de 15 %, la combustion au contraire, ainsi qu'il

résulte d'expériences industrielles sur des combustibles de structure assez semblable, est possible pour des teneurs plus faibles.

* * *

Le problème qui se pose dans l'un et l'autre cas, est celui de la combustion du carbone dispersé dans une roche inerte, laquelle subsiste après combustion.

Au fur et à mesure de la progression du feu la diffusion de l'oxygène et des gaz de combustion est de plus en plus influencée par l'épaisseur de la gangue et sa porosité.

La figure 1 est une coupe dans un échantillon de schiste soumis durant une heure à l'action du feu.

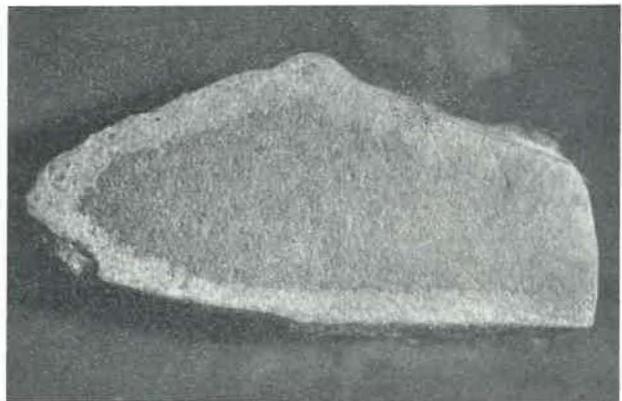


Fig. 1. — Coupe dans un échantillon de schiste au cours de la combustion. La bordure blanche est la zone inerte qui subsiste après combustion; la zone centrale foncée est la masse imbrûlée.

* * *

(1) Les échantillons de schistes nous ont été fournis par l'entremise de M. Venter, Directeur d'Inichar, que nous remercions pour son aide bienveillante. Nous lui devons également les statistiques relatives au tonnage de schiste.

La cinétique de telles réactions est comparable à celle étudiée par Fischbek (1) et tout particulièrement par Stalhane (2), Wetherill et Furnas (3) dans le cas de la réduction des oxydes métalliques.

La vitesse d'une réaction est directement proportionnelle à la force agissante et en raison inverse de la résistance. Celle-ci se compose d'une résistance chimique et d'une résistance de diffusion. D'une façon générale on peut écrire :

$$(1) \quad V = F / (R_{ch} + R_{diff.})$$

La force agissante F est représentée par la différence de pression d'oxygène de l'atmosphère ambiante et la pression à l'équilibre au front de réaction; soit Δp cette différence. La résistance chimique est en raison inverse de la constante de vitesse k de la réaction, à la température considérée, ainsi que de la surface de réaction S ; elle est exprimée par $1/kS$.

La résistance de diffusion du gaz dans la porosité de la gangue est en raison inverse du coefficient de diffusion D et proportionnelle à l'intégrale du quotient des épaisseurs de gangue dl , par la surface s offerte au passage :

$$\frac{1}{D} \int \frac{dl}{s}$$

Si dm est la masse de matière enlevée par combustion pendant le temps dt , on a :

$$(2) \quad - \frac{dm}{dt} = \frac{\Delta p}{\frac{1}{ks} + \frac{1}{D} \int \frac{dl}{s}}$$

Appliquons cette relation à une masse de forme sphérique de rayon r :

$$(3) \quad - \frac{dm}{dt} = \frac{\Delta p}{\frac{1}{k 4 \pi r^2} + \frac{1}{D} \int_{r_0}^r \frac{dr}{4 \pi r^2}}$$

où r_0 est le rayon de la sphère à l'état initial.

Soit x la fraction de la masse initiale m_0 brûlée, on a :

$$(4) \quad x = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3}$$

introduisons la densité δ :

(1) K. Fischbeck, Z. Elektrochem. 59, 316 (1953).

(2) B. Stalhane, Jernkontorets Ann. 95 (1929); 1 (1950).

(3) W.H. Wetherill et C.C. Furnas, Ind. Eng. Chem. 26, 983 (1954).

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = - \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = - \frac{1}{(4 \pi / 3) r_0^3 \delta} \cdot \frac{dm}{dt}$$

ce qui donne

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\Delta p / \delta}{\frac{r_0}{3k} (1-x)^{-2/3} + \frac{r_0^2}{3D} [(1-x)^{-1/3} - 1]}$$

Après intégration, tenant compte de ce que, pour $t = 0$, on a aussi $x = 0$, il vient :

$$(7) \quad t = \left\{ \frac{r_0}{k} [1 - (1-x)^{1/3}] + \frac{r_0^2}{2D} [1 - (1-x)^{2/3}] - \frac{r_0^2}{3D} x \right\} \frac{\delta}{\Delta p}$$

On peut déterminer maintenant la durée nécessaire à la combustion complète. Celle-ci correspond à $x = 1$, d'où :

$$(8) \quad t_t = \frac{\left(\frac{r_0}{k} + \frac{r_0^2}{6D} \right) \delta}{\Delta p}$$

Lorsque la résistance chimique peut être négligée vis-à-vis de la résistance de diffusion, la relation (7) prend la forme :

$$(9) \quad t' = \left\{ \frac{r_0^2}{2D} [1 - (1-x)^{2/3}] - \frac{r_0^2}{3D} x \right\} \frac{\delta}{\Delta p}$$

et la durée de combustion complète sera :

$$(10) \quad t'_t = \frac{r_0^2 \delta}{6D \Delta p}$$

Ayant déterminé le coefficient de diffusion par des essais préalables, on peut au moyen des relations précédentes fixer la durée de la combustion pour des éléments sphériques.

* * *

Pour des éléments de formes quelconques, seule l'expérience peut nous guider. Dans ce but, on a choisi trois types de schistes, à la dimension utilisée au lavoir, soit 10/20 mm. Ils ont été placés dans un four à moufle et portés, selon l'essai, à 800 ou à 900°C, en atmosphère renouvelée.

Le tableau II donne la progression de la combustion en fonction du temps. La première colonne donne la teneur en carbone combustible avant combustion, les trois colonnes suivantes, les teneurs en carbone, respectivement après 1, 2 et 3 heures.

TABLEAU II
Progression de la combustion dans des schistes de lavoir.

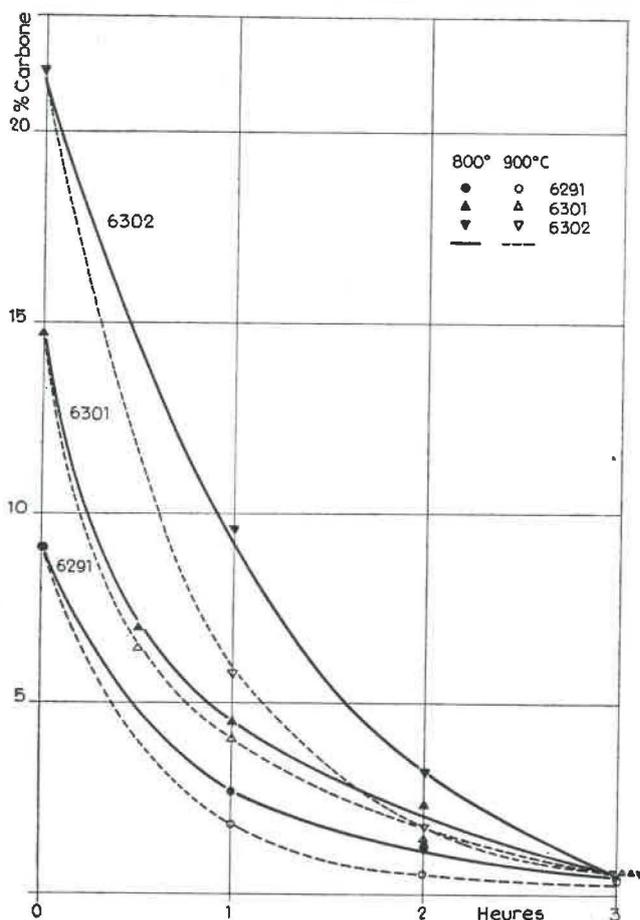
Schiste n°	Carbone combustible			
	avant %	1 h %	après 2 h %	3 h %
<i>Essai à 800°C</i>				
6291	9,03	2,66	1,34	0,56
6301	13,73	4,47	2,38	0,69
6302	21,58	9,60	3,25	0,64
<i>Essai à 900°C</i>				
6291	id.	1,83	0,51	0,45
6301	id.	4,10	1,46	0,73
6302	id.	5,76	1,69	0,69

Ces valeurs sont reportées au diagramme de la figure 2.

Le tableau III donne, exprimé en pour-cent, le degré d'élimination du carbone combustible.

TABLEAU III
Degré d'élimination du carbone combustible en fonction du temps.

Schiste n°	Essai à 800°C			Essai à 900°C		
	1 h %	2 h %	3 h %	1 h %	2 h %	3 h %
6291	70,6	85,2	93,8	79,7	94,3	95,0
6301	67,4	82,7	94,9	70,2	89,3	94,6
6302	55,6	85,0	96,1	73,3	92,2	96,8



On constate que, dans les conditions de l'expérience, on atteint déjà à 800°C, au bout de 2 h, un haut degré de combustion. A cette température, la double diffusion amenant, d'une part, l'oxygène au front de combustion et, d'autre part, éloignant les produits de la combustion, a pu se réaliser sans trop de résistance à travers la porosité de la matière inerte.

* * *

Un tel mécanisme peut se maintenir aussi longtemps qu'il ne se produit aucune modification profonde de la structure de l'écran inerte. Dans ces conditions, la vitesse de progression de la combustion est influencée uniquement par l'élargissement de la zone que les gaz doivent traverser dans la masse poreuse. Mais si la structure se modifie, l'allure de la courbe de vitesse peut changer du tout au tout.

Si la température s'élève, une telle modification peut se produire dans le schiste à l'approche du « sintering ». A ce moment, l'agglutination des grains rétrécit le passage par où s'écoulent le comburant et les gaz de combustion et rend la diffusion de plus en plus lente. Si la température s'élève encore, la fermeture du canal d'accès peut devenir totale et arrêter la combustion. C'est ce que mettent bien en évidence les résultats du tableau IV.

Fig. 2. — Progression de la combustion dans des schistes de lavoir.

Cet essai a été effectué en introduisant des grains de schiste dans un four porté à des températures croissantes et dans lequel, comme au cours des essais précédents, régnait un renouvellement d'air. La durée de combustion dans le présent essai était chaque fois d'une demi-heure. L'essai a porté sur l'échantillon n° 6301.

de combustion de 70 % en une demi-heure, mais à 1 175°C la combustion est bloquée par l'apparition du phénomène de fusion.

Généralement, il convient de rester de 200° en dessous de la température du sintering.

* * *

TABLEAU IV
Influence de la température sur le degré de combustion.

Température °C	Carbone imbrûlé %	Degré de combustion %	
800	6,99	49,1	
900	6,43	53,2	
1 000	3,93	71,4	Le sintering commence entre 1 000-1 100°C.
1 100	3,91	71,5	
1 175	5,00	63,6	Début de fusion.

Ces valeurs sont portées au diagramme de la figure 3.

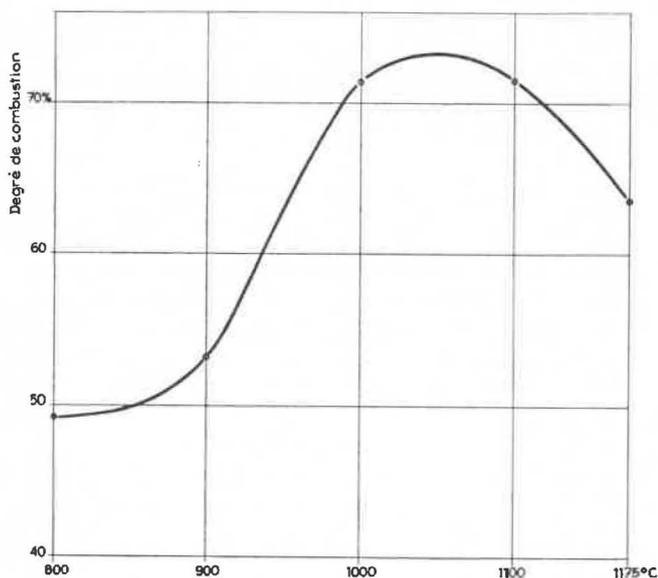


Fig. 3. — Influence de la température sur le degré de combustion.

On constate qu'à partir de 1 000°C, il se produit une modification dans l'allure de la courbe figurant le degré de combustion en fonction de la température. Entre 1 000 et 1 100°C, la courbe passe par un maximum, puis elle s'infléchit rapidement. C'est qu'à partir de cette température l'apport de l'oxygène se fait avec plus de lenteur. Un écran de moins en moins perméable se forme au fur et à mesure de l'obstruction des pores par l'agglutination. A 1 175°C, la combustion s'arrête par suite de la fusion superficielle.

On tire de cette expérience la conclusion que, si l'on veut brûler du carbone fortement dispersé dans un support minéral poreux, il importe de maintenir la température nettement en dessous du début du sintering. Pour l'expérience en cause, en restant en dessous de 1 000°C, on atteint un degré

Un problème similaire à celui de l'utilisation thermique des schistes de lavoir de charbonnages s'est présenté pour le traitement des résidus, dénommés coke, de la distillation des schistes bitumineux. Ce problème est maintenant résolu techniquement. Des chambres de combustion de ces résidus fonctionnent depuis quelques années aux usines de la Svenska Skifferölje A.B., à Kvarntorp en Suède.

Le résidu de la distillation contient de 10 à 12 % de matière combustible, surtout du carbone et du soufre. Le pouvoir calorifique de ce résidu est de 1 100 kcal/kg.

Les foyers utilisés à cet effet sont de grandes chambres de maçonnerie, où le combustible, sous une épaisseur de 3,50 m, repose sur un fond constitué de rouleaux de déchargement, qui évacuent régulièrement la masse volumineuse des cendres.

La limitation de la température au sein de la masse en combustion se fait au moyen de tubes La Mont parcourus, soit par de l'eau, soit par une émulsion de vapeur et d'eau. Ces tubes repliés en épingle à cheveux, ne sont distants que de 10 cm de façon à éviter toute surchauffe de la matière minérale. La température de sintering étant 950°C, il faut que le système La Mont draine assez de calories pour ne pas dépasser, en aucun point du foyer, 750°C.

La figure 4 donne la coupe d'un foyer de combustion de résidus de distillation de schistes suivant le principe suédois (1).

Le combustible descend par la trémie de chargement 1 sur le cône distributeur 4. De là il se déverse dans la chambre de combustion entre les tubes La Mont. L'air est admis par les canaux 7, disposés immédiatement en dessous des rouleaux

(1) Johansson et Hedback — Recent Possibilities for Development by means of modern Retorts for Oil Shale and modern Boilers for Shale Coke. — Fourth World Power Conference, London 1950.

de déchargement 8. En 9 se trouve une garde d'eau combinée avec l'enlèvement des cendres; parfois les cendres sont assez froides pour être prises directement en charge par une courroie transporteuse en caoutchouc. L'alimentation des tubes La Mont 5 se fait par 2, tandis que la vapeur est collectée en 3. La commande des rouleaux de déchargement est automatique et fait corps avec les supports 6.

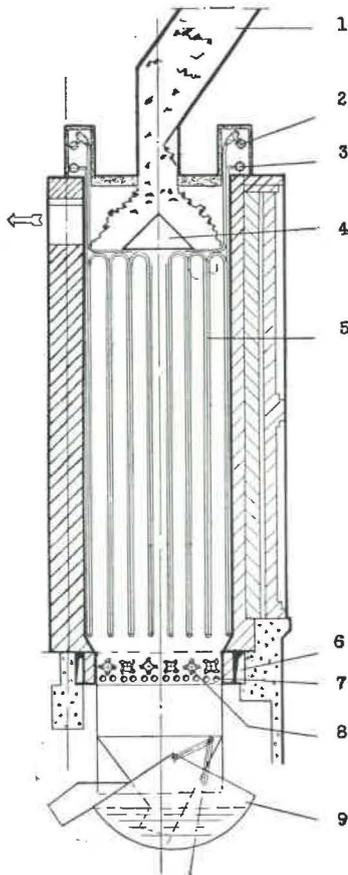


Fig. 4. — Foyer suédois pour combustibles fortement cendreux.

La vapeur de l'usine est produite uniquement par la combustion des résidus de la distillation. Il y a deux types de foyers, correspondant aux deux systèmes de fours utilisés.

Les nouveaux fours système Kvarntorp qui vont être généralisés, déversent le coke chaud dans une chambre de combustion qui fait corps avec l'appareil distillatoire. Il n'y a donc pas de perte de calories ni de frais de transport. Ces foyers passent 700 kg/h de résidus au m², les gaz d'évacuation ont une teneur de 10 à 12 % de CO₂. Les anciens fours Rochesholm et à tunnel nécessitent le transport du coke, à 400°C environ, vers les batteries de foyers du type de la figure 4.

La vapeur produite à 30 atm est surchauffée à 450°C dans des tubes en alliage à 13 % de chrome. Cette surchauffe se fait maintenant dans les fours mêmes de combustion des résidus. Les 40 fours de cette espèce produisent journalièrement 1 200 t de vapeur surchauffée. On atteint aisément un rendement de combustion de 60 %.

La centrale électrique comprend actuellement trois turbines Stal alimentant deux alternateurs de 8 000 kVA et un troisième de 12 000 kVA, ce qui porte la capacité totale à 28 000 kVA. Les soutirages à 10 et 2,5 atm servent aux opérations de distillations et de rectifications des huiles et aux divers services de l'usine.

* * *

La similitude de composition et de texture des schistes de lavoir et des résidus de distillation des schistes bitumineux fait présumer que les mêmes méthodes de valorisation thermique sont applicables. Les données acquises actuellement permettent d'établir le projet d'une chambre de combustion adaptée aux schistes de lavoir. C'est ce qui fait l'objet d'un travail en cours actuellement.

24-12-53

Institut de Chimie Industrielle,
Université de Louvain.