

ENSEIGNEMENTS TIRES DE L'EXAMEN MICROSCOPIQUE DES BOULETS MAIGRES DEFUMES D'HENSIES-POMMERŒUL

par E.H. GRAND'RY

Sous-Directeur aux Recherches
à la S.A. Carbonisation Centrale

Comme nous avons eu l'occasion de le montrer précédemment à cette tribune (1), l'examen en lumière réfléchie du charbon et du coke au microscope pétrographique est riche d'enseignements.

Il était donc intéressant de regarder des coupes polies de boulets défumés de façon à voir l'influence des matières premières et des procédés de fabrication mis en œuvre, sur la structure de ceux-ci.

Aussi, lorsque M. Dufour a bien voulu nous faire les honneurs de la dernière réalisation de défumage de boulets de charbons maigres installée aux Charbonnages d'Hensies-Pommerœul selon les brevets d'Inichar, avons-nous cru utile d'étudier optiquement les boulets crus et les boulets défumés correspondants et de faire quelques déterminations de laboratoire accessoires.

Il nous était dit que la consolidation de ces agglomérés provenait de phénomènes d'oxydation et de polymérisation. Nous avons voulu voir ce qu'il en était.

Des coupes polies selon le grand et les petits axes de l'ellipsoïde ont été préparées et examinées.

Les observations faites peuvent se résumer comme suit.

On note dans un lot de boulets :

— Une hétérogénéité fatale d'aspects.

Elle résulte de la composition, dispersée autour d'une médiane, des différents boulets crus moulés à partir d'une pâte industrielle.

Elle résulte, en outre, des différents trajets (donc séjours) des boulets dans les diverses files et caissons de la chaîne.

(1) Annales des Mines de Belgique, novembre 1962, pp. 1107/1119.

RESULTATEN VAN HET MIKROSKOPISCH ONDERZOEK VAN DE ROOKVRIJE MAGERE EITJES VAN HENSIES POMMERŒUL

door E.H. GRAND'RY

Onderdirecteur bij de Navorsingen
bij de « S.A. Carbonisation Centrale »

Wij hebben reeds vroeger de gelegenheid gehad er op te wijzen dat het onderzoek van kolen en cokes in weerkaatst licht, met behulp van de petrografische microscoop, zeer waardevolle inlichtingen geeft (1).

Het was dus zeker de moeite waard een geslepen doorsnede van een eitje aan een onderzoek te onderwerpen, om de invloed na te gaan van de grondstoffen en procédés die men gebruikt had op de structuur van het produkt.

Wanneer dan ook dhr Dufour zo goed is geweest ons uit te nodigen om een bezoek te brengen aan de laatste nieuwe installatie voor het ontroken van magere eitjes van de Charbonnages d'Hensies-Pommerœul volgens het brevet Inichar, hebben wij het plan opgevat een optische studie te maken van dezelfde eitjes voor en na de behandeling en enkele laboratoriumproeven daarop uit te voeren.

Men heeft ons gezegd dat de versteviging van deze agglomeraten het gevolg was van verschijnselen van oxydatie en polymerisatie. Wij hebben ons daarvan willen overtuigen.

We hebben voor ons onderzoek polijstvlakken bereid volgens de grote as en volgens de kleine assen. Hetgeen waargenomen werd kan als volgt worden samengevat.

De eitjes van eenzelfde lot vertonen onvermijdelijk een verschillend uitzicht. De samenstelling van de eitjes die gemaakt zijn uit een industriële mengeling, schommelt namelijk rond een gemiddelde waarvan tot op zekere hoogte wordt afgeweken. Deze heterogeniteit is verder het gevolg van het feit dat de eitjes verschillende wegen afleggen (dus verschillende verblijfsduur kennen) in de onderscheiden afdelingen van de produktieketting. Niettemin is de dispersie zwak.

Men kan zeer goed in de diepte de zone en graad van doordringing van de zuurstof nagaan (zie mi-

(1) Annalen der Mijnen van België, november 1962, blzn 1107-1119.

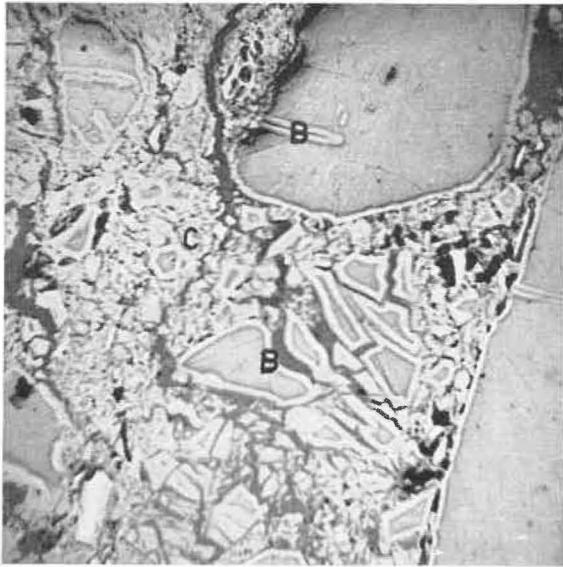
Boulet défumé

Coupe longitudinale

(Procédé Inichar, au sable)

Coupe transversale

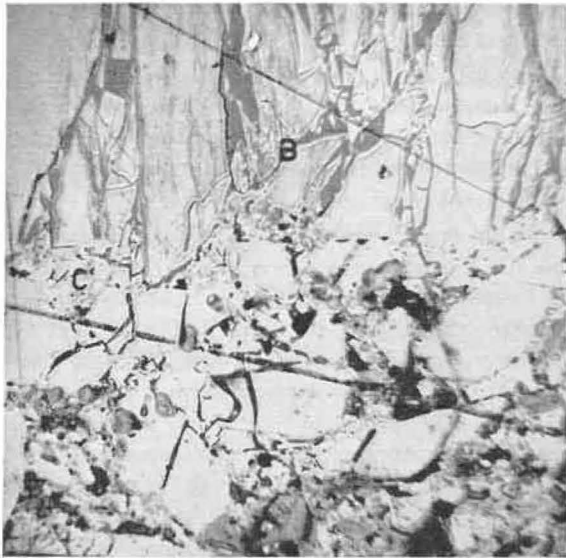
1



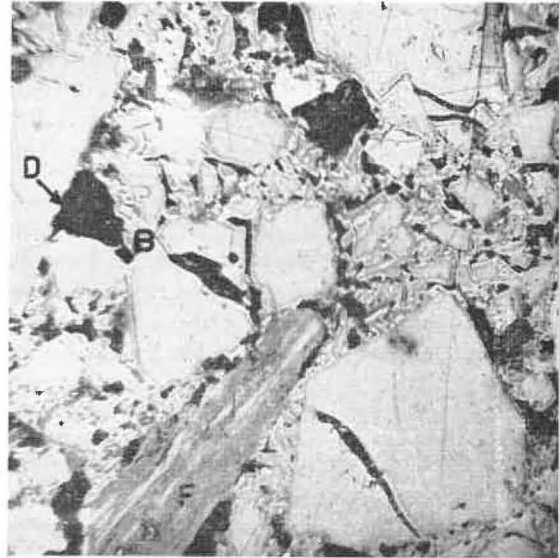
4



2



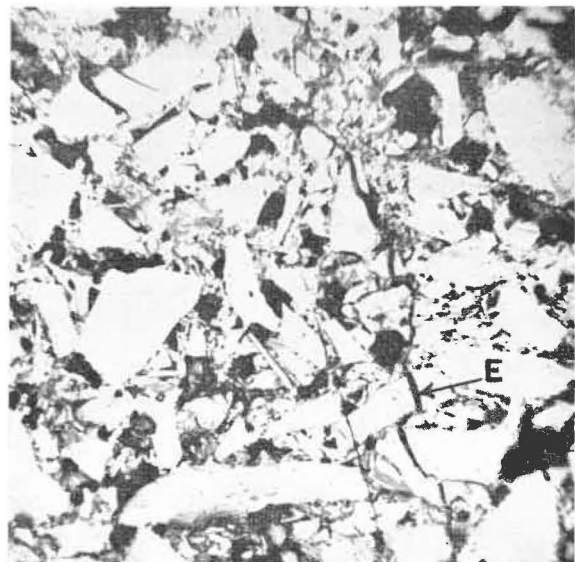
5



3



6



Grossissement : 100 ×

La fourchette en est cependant faible.

- On suit très bien, en profondeur, la zone et le degré de pénétration de l'oxygène (fig. 1 à 6) qui se marque par un liseré sur le pourtour des grains de *charbon* malgré le rang relativement élevé de celui-ci. (N.B. Ce phénomène est plus marqué pour des charbons de rang moindre : plus riches en volatiles).

Selon notre expérience, ce critère est très net.

La zone de pénétration centripète de l'O₂ depuis la « peau » du boulet vers l'intérieur, varie entre 4 et 15 mm. Certaines fissures systématiques résultant de la forme des alvéoles de la presse à mouler (non rationnelle) favorisent visiblement la pénétration très subtile de l'O₂.

- Des traces d'érosion sont notées sur la peau du boulet ainsi que des grains de sable jouant matière abrasive.
- Des modifications centrifuges d'aspect du squelette intergranulaire de *brai* sont bien visibles depuis le centre (existence d'un nodule central parfois peu modifié) jusqu'à la « peau ».
- Une mesure précise des dimensions de boulets crus et cuits obtenus par « marquage » à partir d'un même lot, révèle une dilatation due à la cuisson de l'ordre de 1/4 à 1/2 millimètre.

L'examen optique des *boulets* cuits en lit fluide et en atmosphère oxydante, selon la loi de chauffe préconisée, nous a fait nous poser une question pour départager le rôle des paramètres du traitement des agglomérés crus : que se passe-t-il en ce

krofoto's fig. 1 tot 6) die wordt aangeduid door een rand omheen de kolenkorrels, ondanks het feit dat het kolen van een betrekkelijk hoge rang betreft. (N.B. Dit verschijnsel is meer uitgesproken bij kolen van een lagere rang, rijker aan vluchtige bestanddelen).

Onze ondervinding heeft ons geleerd dat dit verschijnsel een zeer goed criterium daarstelt.

De diepte waarover de zuurstof van buiten naar binnen dringt, gemeten vanaf de « huid » van het eitje, verschilt van 4 tot 15 mm. Bepaalde spleten die op systematische wijze worden veroorzaakt door de vormpers (waarvan de constructie niet rationeel is) hebben klaarblijkelijk een gunstige invloed op het zeer gevoelig verschijnsel van het indringen der zuurstof.

Men bemerkt sporen van verwerking op de huid van het eitje en zand, dat een oorzaak van deze verwerking is.

Men ziet, vooral op zekere afstand van de kern, een verandering in het uitzicht van het geraamte dat door de pek tussen de korrels gevormd wordt, en dit vanaf de kern (waar men vaak geen enkele verandering vaststelt) tot aan de « huid ».

Als men bepaalde vooraf gemerkte eitjes nauwkeurig meet voor en na de behandeling van eenzelfde lot, bemerkt men een lichte uitzetting veroorzaakt door het bakken, van de orde van grootte van 1/4 tot 1/2 millimeter.

Bij het optisch onderzoek van *eitjes* die behandeld werden in bewegend zandbed en oxyderend midden volgens de aangegeven methode van ver-

Photos 1 et 4. — Oxydation visible à la périphérie d'un boulet.
Photo 2. — Oxydation visible à 10 mm à l'intérieur d'un boulet.
Photo 3. — Oxydation visible à 15 mm à l'intérieur d'un boulet.
Photo 5. — Oxydation visible à 2,5 mm à l'intérieur d'un boulet
Photo 6. — Pas d'oxydation visible - Centre du boulet.

A. = Résine d'enrobage
B. = Liseré d'oxydation
C. = Brai
D. = Cavité
E. = Fissure
F. = Grain de schiste

Foto's 1. en 4. — Zichtbare oxydatie aan de omtrek van een eitje.
Foto 2. — Zichtbare oxydatie van een eitje op 10 mm diepte.
Foto 3. — Zichtbare oxydatie van een eitje op 15 mm diepte.
Foto 5. — Zichtbare oxydatie van een eitje op 2,5 mm diepte.
Foto 6. — Geen zichtbare oxydatie - Kern van het eitje.

A. = Omhullende hars.
B. = Oxydatierand.
C. = Pek.
D. = Holte.
E. = Splijting.
F. = Schieferkorrel.

qui concerne la transformation du *charbon* et du *brai*, lorsqu'on traite ceux-ci à part et leur association en *boulets* en atmosphère inerte (azote) toutes autres choses étant égales ?

warmen, hebben wij ons, met het doel de invloed van de verschillende parameters na te gaan, de volgende vraag gesteld : Wat gebeurt er als transformatie met de *kolen* en de *pek* als men ze afzonderlijk en als verbinding onder de vorm van *eitje*

TABLEAU I.

Matériau	Traitement en Atmosphère inerte (N ₂)	Traitement en Atmosphère oxydante (Air)
— Charbon cru seul (12% M.V. — 8,6% C)	— Faible perte de poids — Pas de liseré d'oxydation	— 2-3% perte de poids (algébrique) — Liseré autour des grains.
— Brai seul (70° K.S.)	— Augmentation du KS à 77°C — Départ de fractions de « têtes » du brai, constituées en gros de naphthaline et méthyl-naphtalines (22%) acénaphène (21%), oxyde de diphenyle et fluorène (23%) phénanthrène et antracène (20%).	— Augmentation du KS à 122°C — Départ de têtes pondéralement un peu plus important, accompagné d'exothermicité. — Gain de poids de l'ensemble.
— Boulets	— Pas de « liserés » autour des grains périphériques de charbon — 5% de perte de poids — Teneur moyenne en O ₂ : 4%	— Présence de « liserés » de largeur décroissante sur les grains dans une zone « enveloppe » de 4 à 15 mm d'épaisseur (voir photos). — Perte de poids : 2,3% à considérer comme un solde algébrique. — Teneur moyenne en O ₂ : 6,5% — Traces de combustion superficielle vraie (avec mise en liberté de cendres enlevées par le frottement du sable).

TABEL I.

Materiaal	Behandeling in neutrale atmosfeer (N ₂)	Behandeling in oxyderende atmosfeer (lucht)
— Kolen alleen (12% V.B., 8,6% as)	— Gering gewichtsverlies — Geen oxydatierand	— 2-3% gewichtsverlies (algebraïsch) — Rand rondom de korrels
— Pek alleen (70° K.S.)	— Verhoging van K.S. tot 77° — Vervluchtiging van « voorste » fracties van de pek, meestal naphthaline, en methylnaphthaline (22%), acenafteen (21%) diphenyloxyde en fluoreen (23%) phenantreen en antraceen (20%)	— Verhoging van K.S. tot 122° — Vervluchtiging van de voorste fracties, in enigszins grotere massa, met afgifte van warmte — Globale gewichtsvermeerdering
— Eitjes	— Geen « rand » omheen de buitenste kolenkorrels — 5% gewichtsverlies — Gemiddeld zuurstof gehalte : 4%	— Aanwezigheid van een rand van afnemende dikte op de korrels gelegen in een « omhullende » zone van 4 tot 15 mm dikte (zie foto's) — Gewichtsverlies van 2,3% te beschouwen als een algebraïsche som — Gemiddeld zuurstofgehalte : 6,5% — Sporen van uitwendige gewone verbranding (met het vrijgeven van assen die door de wrijving van het zand zijn verwijderd).

Nous avons utilisé le petit fluidisateur au sable du Service de Recherches de Carbonisation Centrale pour traiter comparativement à 340 °C, pendant 90 minutes, les matériaux de départ et les boulets crus, soit en atmosphère oxydante, soit en atmosphère inerte.

Le tableau I regroupe certaines remarques faites.

On peut déduire de l'examen optique que l'aspect des coupes de boulets est bien en relation avec les traitements de cuisson subis par ceux-ci selon le principe du procédé mis en œuvre.

Ce dernier est, en somme, basé sur une cuisson contrôlée en présence d'air consistant en :

- 1°/ l'amorçage d'une auto-oxydation par du sable chaud en excès, et
- 2°/ le freinage ultérieur du dégagement interne des calories provoqué par la pénétration de l'O₂ dans le boulet et destiné à obtenir le dégazage (défumage du charbon et du brai) nécessaire et suffisant pour le but industriel cherché.

On sait que le phénomène de combustion familial allant jusqu'à l'incinération progressive est précédé d'un stade, en quelque sorte *initiateur*, de fixation d'oxygène sur le charbon avec dégagement de calories et modification des propriétés physico-chimiques de celui-ci, processus d'intensité variable selon le rang.

Les modifications chimiques consistent, par exemple, dans le développement de fonctions acides fortes et faibles conférant entre autres au charbon une solubilité dans les alcalis (2).

Les modifications physiques accompagnant la pénétration subtile par l'O₂ « à cœur » des grains consistent en un développement de la microfissuration, un dégagement interne de calories devançant les effets de la chauffe extérieure et permettant l'allumage et la combustion totale proprement dits avec mise en liberté des cendres.

Si l'on s'impose de freiner cette chaîne de processus on peut l'arrêter à un stade intermédiaire : c'est le cas ici.

Le graphique de la figure 7 montre les courbes (inverses l'une de l'autre) des teneurs en O₂ fixées par le charbon maintenu à relativement basse température et des pouvoirs calorifiques résiduels correspondants. La zone hachurée représente les

behandeld in een inert (stikstof-)midden, alle andere factoren gelijk blijvend ?

Wij hebben het kleine toestel gebruikt van de Service de Recherches de Carbonisation Centrale voor een vergelijkende behandeling op 340° en gedurende 90 minuten van de afzonderlijke grondstoffen en van de rauwe eitjes zowel in oxyderende als in neutrale atmosfeer.

In tabel I worden sommige van onze vaststellingen weergegeven.

Uit het optisch onderzoek volgt dat er een verband bestaat tussen het uitzicht van de doorsneden der eitjes en de behandeling die ze, steeds volgens het principe van het procédé, hebben ondergaan.

Dit laatste is per slot van rekening gebaseerd op het gecontroleerd bakken in aanwezigheid van lucht als volgt :

- 1°/ het in gang zetten van de auto-oxydatie door een overmaat van heet zand, en
- 2°/ het in toom houden van de inwendige warmteontwikkeling die veroorzaakt wordt door het binnendringen van de zuurstof in het eitje en voor doel heeft het ontgassen (ontroken van kolen en pek) dat nodig en voldoende is om het gestelde industriële doel te bereiken.

Men weet dat het verschijnsel van de gewone verbranding, dat leidt tot de volledige verkooling en het vrijgeven van de assen, wordt voorafgegaan door een ander stadium, dat in zekere zin de reactie *inzet*, waarin de zuurstof door de kolen wordt opgeslorpt, met als gevolg uitstraling van warmte en verandering van de fysico-chemische eigenschappen van de kolen, processus waarvan de intensiteit afhangt van de rang der kolen.

Tot de scheikundige wijzigingen behoort bij voorbeeld de vorming van zwak en sterk zure verbindingen die de kolen oplosbaar maken in alkaliën (2).

De fysieke veranderingen die gepaard gaan met het doordringen tot in de kern van de korrels bestaan in een vermeerdering van de microfissuratie en een inwendige afgifte van calorieën die het resultaat van de uitwendige verwarming bespoedigen en de ontsteking en volledige verbranding mogelijk maken met het vrijgeven van assen.

Men kan desgewenst deze reactieketen in een zijner tussen stadia onderbreken; dat is het wat hier gebeurt.

De grafiek van fig. 7 toont de krommen (spiegelbeelden van elkander) van het zuurstofgehalte gefixeerd door de kolen op betrekkelijk lage temperatuur en de overblijvende overeenstemmende verbrandingswarmte. De gearceerde zone stelt de calorieën voor van de auto-oxydatie volgens de graad van het ontroken.

(2) Ferrero P., Gillet A. et Grand'Ry E. : « L'oxydation solubilisante du Charbon », XXXI^e Congrès International de Chimie Industrielle, Liège, septembre 1958.

(2) Ferrero P., Gillet A. & Grand'Ry E. : « L'oxydation solubilisante du charbon », XXXI^e Internationaal Congres voor Industriële Scheikunde, Luik, September 1958.

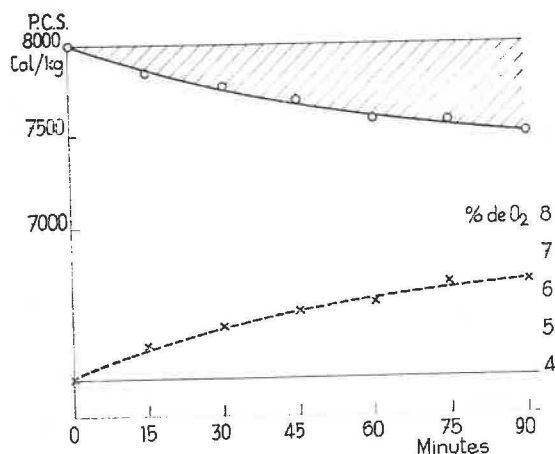


Fig. 7. — Relation entre les allures de la partie de pouvoir calorifique et le taux de fixation d'oxygène à 340° C en fonction du temps.

Boulets d'Hensies-Pommerœul en cours de défumage.

Figuur 7. — Verband tussen de vermindering van de verbrandingswarmte en het fixeren van zuurstof op 340°C in functie van de tijd.

Eitjes van Hensies-Pommerœul tijdens het ontrocken.

P.C.S. : Sp. Verb. Warmte.

calories d'auto-oxydation employées au défumage plus ou moins poussé.

Après 90 minutes, dans un cas donné, elles représentent une proportion de 7 % des calories totales contenues dans le charbon de départ. Ces calories proviennent de la périphérie du boulet.

N.B. Il serait intéressant de mesurer, à la cheminée, la perte de carbone dans les fumées dans la seconde partie du four pour tenter d'établir un bilan pondéral.

* * *

On peut résumer ce qui précède en pensant que la consolidation du boulet cru formé de charbon maigre et de brai résulte surtout de la modification de solidité du réseau de brai interstitiel se traduisant par une forte augmentation de son KS depuis l'intérieur vers l'extérieur.

Cette variation de caractère décroissant depuis la surface vers le centre du boulet, est due à la distillation des têtes du brai et à la fixation d'oxygène sur le résidu lourd sous l'effet de la température atteinte par auto-oxydation en chaque point de la masse de l'aggloméré. Celle-ci est fonction, entre autres, du taux de pénétration de l'oxygène, du temps et de la conductibilité.

Les boulets défumés seraient donc des agglomérés :

« *frettés* » en quelque sorte par un corset consolidé par du brai plus dur, évolué en place, *activés* par oxydation mitigée des grains périphériques assurant certainement un allumage aisé lors de l'emploi.

— A noter que la variation de poids des boulets lors du traitement de défumage est en réalité un solde de mouvements pondéraux opposés : départ de vapeurs et gaz \rightleftharpoons fixation d'oxygène.

In een bepaald geval bereiken zij na 90 minuten 7 % van het totaal aantal calorieën van de ruwe kool; deze 7 % komen van de omtrek van het eitje.

N.B. Het ware niet zonder belang in de schouw het verlies van koolstof in de rookgassen van het tweede deel van de oven te meten, met het oog op het opmaken van een gewichtsbalans.

* * *

Men kan het voorgaande samenvatten als volgt : de versteviging van het rauwe eitje gevormd uit magere kolen en pek is vooral een gevolg van de versteviging van het net gevormd door de pek tussen de korrels die tot uiting komt door een sterke vermeerdering van zijn KS van binnen naar buiten.

Deze wijziging, die minder merkbaar is naarmate men dieper in het eitje doordringt, is een gevolg van de destillatie van de voorste fracties van de pek en van het fixeren van zuurstof op het overblijvende zware residu onder invloed van de temperatuur bekomen in elk punt van de massa van het agglomeraat door auto-oxydatie. Deze temperatuur is onder meer een functie van de diepte waarop de zuurstof doordringt, van de tijd en de geleidbaarheid.

De ontrockte eitjes kunnen dus beschouwd worden als agglomeraten die :

in zekere zin omgeven zijn door een verstevigde *band* van geharde en ter plaatse geëvolueerde pek,

door een gematigde oxydatie van de buitenste korrels werden *geactiveerd* hetgeen zeker in het gebruik een gemakkelijk ontbranden waarborgt.

N.B. De gewichtsverandering van de eitjes tijdens de behandeling is in feite het gevolg van twee bewegingen in tegengestelde richting : verlies van damp en gassen \rightleftharpoons fixeren van zuurstof.