

SOMMAIRE
Octobre 1982

INHOUD
Oktober 1982

Y. Jourdain & F. de Blander	Incidence de l'agent gazéifiant sur une centrale de production de gaz de synthèse alimentée par gazéification souterraine	887
P. Bredael	Etude de l'utilisation d'un réacteur à profil isotherme équivalent pour la détermination des énergies d'activation de craquage des hydrocarbures	899
	Etude de la fiabilité et de la reproductibilité du couplage pyrolyse-éclair/chromatographe en phase gazeuse	905
J. Mayné	XIX ^e Conférence Internationale des Industries de Recherche de la Sécurité dans les Mines, Katowice, octobre 1981	
	XIX ^e Internationale Konferentie van de Instituten voor Veiligheidsonderzoek in de Mijnen, Katowice, oktober 1981	913
J.C. Whitehead	Programme de recherche de la Commission Européenne « Valorisation Chimique et Physique du Charbon »	
	Onderzoeksprogramma van de Europese Commissie « Chemische en Fysische Verdeling van Steenkool »	923
	Selection of Coal Abstracts	937
	Bibliographie	943

INHOUD
Omslag 1953

88

Etude de l'activation de la réaction de l'azote par l'oxyde de zinc
de production de gaz de synthèse chimique
par gazéification industrielle

151

Etude de l'activation de la réaction de l'azote
isotherme appliquée pour la détermination
des énergies d'activation de catalyseur
des hydrocarbures

157

Etude de la stabilité et de la reproductibilité
du couple hydrogène-oxygène chromatographique
en phase gazeuse

202

XIX^e Conférence internationale des industries
de la recherche de la Sécurité dans les Mines
Knox, octobre 1953

J. Mays

XIX^e International Conference on the Industry
for Safety Research in the Mines
Knox, October 1953

212

Programme de recherche de la Commission
Européenne - Programme Chimique et Physique
du Clusium

A. Wintgen

Ordering programme van de Europese Gemeenschap
- Chemische en Fysische Vereniging van Bismarck

222

Selection of Coal Abstracts

237

Bibliografie

242

Incidence de l'agent gazéifiant sur une centrale de production de gaz de synthèse alimentée par gazéification souterraine

Yvan JOURDAIN * et Francis de BLANDER **

RESUME

On a étudié le rendement énergétique d'une centrale de production de gaz de synthèse par gazéification souterraine à haute pression du charbon.

Deux mélanges gazéifiants sont envisagés :

- le couple vapeur d'eau + oxygène dont le rendement de gazéification atteint 90 %;
- le couple gaz carbonique + oxygène qui ne présente pas de problèmes de condensation aux pressions et températures adoptées.

Les bases de calcul sont tirées du procédé de gazéification souterraine développé par l'Institution pour le Développement de la Gazéification Souterraine (IDGS) à Liège.

Pour une centrale de 500 MW_{th}, et pour une réaction de gazéification sous une pression de 30, 15 et 1,5 bar au moyen d'un mélange gazéifiant équimolaire, les calculs amènent les constatations suivantes :

- l'accroissement de la pression de gazéification de 1,5 à 30 bar entraîne une augmentation de la consommation d'agent gazéifiant (+ 5 %), du rendement énergétique global (+ 13 %) et du PCI du gaz de synthèse (+ 3,5 %);
- le mélange H₂ O_v + O₂ comparé au couple CO₂ + O₂ exige moins d'agent gazéifiant tout en augmentant le rendement chimique (+ 4,5 %) et le rendement énergétique global (+ 8 %).

Des améliorations sont proposées pour la centrale fonctionnant à partir du mélange CO₂ + O₂.

SAMENVATTING

Het energierendement werd bestudeerd van een produktiecentrale van synthesegas door ondergrondse vergassing van steenkool onder hoge druk.

Twee vergassingsmengsels werden beschouwd :

- de verbinding stoom + zuurstof waarvan het vergassingsrendement 90 % bereikt;
- de verbinding kolengas + zuurstof dat geen condensatieproblemen oplevert voor de drukken en aangenomen temperaturen.

De berekeningsbases werden afgeleid uit het ondergronds vergassingsprocédé dat ontwikkeld wordt door de Instelling voor de Ontwikkeling van de Ondergrondse Vergassing (IOOV) te Luik.

Voor een centrale van 500 MW_{th} en voor een vergassingsreactie onder een druk van 30, 15 en 1,5 bar d.m.v. een equimolair vergassingsmengsel, leiden de berekeningen tot de volgende vaststellingen :

- de toename van de vergassingsdruk van 1,5 tot 30 bar heeft een verhoging tot gevolg van het verbruik van vergassingsmiddel (+ 5 %), van het globaal energierendement (+ 13 %) en van de OVW van het synthesegas (+ 3,5 %);
- het mengsel H₂O_v + O₂ vergeleken met de verbinding CO₂ + O₂ vereist minder vergassingsmiddel alhoewel het chemisch rendement (+ 4,5 %) en het globaal energierendement (+ 8 %) wordt verhoogd.

Er worden verbeteringen voorgesteld voor de centrale die werkt op basis van het mengsel CO₂ + O₂.

* Ing., Air et Chaleur S.A., Digue du Canal 112-113, B-1070 Bruxelles.

** Dr. Sc., Chargé de cours, Institut Supérieur Industriel de l'Etat, rue de Wynants 19, B-1000 Bruxelles.

SUMMARY

We studied the energy output of a production plant of synthetic gas by high pressure underground coal gasification.

Two gasifying mixtures were considered :

- the watersteam/oxygen pair with a gasification output of 90 %;
- the carbonic gas/oxygen pair which does not present condensation problems under the adopted pressures and temperatures.

The calculations are based on the underground gasification method developed by the Institution pour le Développement de la Gazéification Souterraine (I.D.G.S.) at Liège.

For a 500 MW_{TH} plant, and for a gasification reaction under 30, 15 and 1,5 bar pressure by an equimolar gasifying mixture, the calculations lead to the following conclusions :

- the amplification of the gasification pressure from 1,5 up to 30 bar entails a higher consumption of the gasifying agent (+ 5 %), of the overall energy output (+ 13 %), and of the LHV of the synthetic gas (+ 3,5 %);
- the mixture H₂O_{steam} + O₂ compared to the CO₂ + O₂ pair required less gasifying agent while raising the chemical output (+ 4,5 %) and the overall energy output (+ 8 %).

Improvements are suggested for the plant working on the basis of the CO₂ + O₂ mixture.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Energieausbeute einer Zentrale zur Erzeugung von Synthesegas durch Untertagevergasung von Kohle bei hohem Druck untersucht.

Dabei werden zwei Vergasungsgemische betrachtet :

- die Kombination Wasserdampf + Sauerstoff, bei der die Vergasungsausbeute 90 % erreicht;
- die Kombination Kohlendioxid + Sauerstoff, bei der es bei den gewählten Drücken und Temperaturen keine Kondensationsprobleme gibt.

Die Berechnungsgrundlagen sind dem Verfahren zur Untertagevergasung entnommen, das von der « Institution pour le Développement de la Gazéification Souterraine » (IDGS) in Lüttich entwickelt wurde.

Für eine Zentrale mit 500 MW_{TH} und für eine Vergasungsreaktion unter einem Druck von 30, 15 und 1,5 bar mittels eines äquimolekularen Gemisches führen die Berechnungen zu folgenden Feststellungen :

- Die Erhöhung des Vergasungsdrucks von 1,5 auf 30 bar hat eine Erhöhung des Vergasungsmittelverbrauchs (+ 5 %), der Gesamtenergieausbeute (+ 13 %) und des spezifischen Heizwertes des Synthesegases (+ 3,5 %) zur Folge.
- Das Gemisch H₂O_D + O₂ erfordert im Vergleich zu der Kombination CO₂ + O₂ weniger Vergasungsmittel bei gleichzeitiger Erhöhung der chemischen Ausbeute (+ 4,5 %) und der Gesamtenergieausbeute (+ 8 %).

Es werden Verbesserungen für die mit CO₂ + O₂ betriebene Zentrale vorgeschlagen.

1. AVANT-PROPOS

Les études actuellement en cours permettent de penser que le développement de la gazéification souterraine des gisements charbonniers situés à grande profondeur s'orientera vers une gazéification sous pression élevée (30 à 40 bar), réalisée au moyen d'un agent gazéifiant à haute teneur en oxygène.

Dans les installations de surface, l'agent gazéifiant est constitué par un mélange oxygène + vapeur; dans le cas particulier de la gazéification souterraine, il pourrait être préférable d'y substituer un mélange oxygène + CO₂, qui aurait l'avantage de pouvoir être injecté à température ambiante [1].

Le présent travail se propose de comparer les rendements thermiques d'une centrale de production de gaz de synthèse, alimentée par gazéification souterraine suivant que l'on adopte pour agent gazéifiant le mélange vapeur d'eau + oxygène ou le mélange

oxygène + gaz carbonique. Les données de base relatives au rendement de gazéification et à la composition des gaz résultent d'un modèle de calcul mis au point à l'Université de Liège dans le service du Professeur L'Homme [2].

2. LES AGENTS GAZEIFIANTS

L'oxygène ne peut être utilisé seul car il entraîne une élévation importante des températures de gazéification ainsi qu'une diminution du rendement. On ajoute un diluant qui, en présence du carbone, se décompose suivant une réaction endothermique.

Le premier diluant adopté fut l'eau : H₂O_{vap} + C = CO + H₂ — 118,9 kJ/mole.

Il est nécessaire d'injecter l'eau sous forme de vapeur afin qu'elle parvienne au front de gazéification.

C'est là un grave inconvénient car il faut produire cette vapeur et l'acheminer jusqu'au sondage d'injection à une température minimale de l'ordre de 250 °C. Une isolation soignée des canalisations est nécessaire afin d'éviter toute condensation de la vapeur d'eau; il faut également prévoir des conduites de plus grand diamètre équipées de joints de dilatation.

Le second diluant possible est le gaz carbonique qui se décompose suivant la réaction de Boudouard : $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO} - 160,1 \text{ kJ/mole}$.

Le gaz carbonique, en tant que diluant, présente deux inconvénients :

- a) La vitesse de la réaction Boudouard est inférieure à celle de la réaction du gaz à l'eau;
- b) L'effet néfaste de l'augmentation de pression sur le taux de dissociation du gaz carbonique est plus marqué que pour la vapeur d'eau. Par contre, le gaz carbonique ne présente aucun problème de condensation. On peut donc injecter le mélange gazéifiant à la température ambiante. Les canalisations d'amenée ne sont pas isolées thermiquement, ce qui se répercute sur le prix des installations.

3. HYPOTHESE DE CALCUL

On calcule le rendement thermique d'une installation de production de gaz de synthèse à PCI moyen. La puissance thermique de l'installation est de 500 MW. Le calcul est effectué pour deux mélanges gazéifiants :

- un mélange équimolaire de vapeur d'eau et d'oxygène;
- un mélange équimolaire de gaz carbonique et d'oxygène.

Trois pressions de gazéification sont étudiées : 1,5, 15 et 30 bar. La composition chimique du gaz produit et les rendements de gazéification ont été calculés par le Service de Génie Chimique de l'Université de Liège pour différents rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_v/\text{O}_2$ et CO_2/O_2 et pour les trois pressions de gazéification (fig. 1). Le mélange équimolaire est toujours très proche du rendement de gazéification maximum.

4. INSTALLATION DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE

L'installation proposée par l'IDGS comporte :

- 1) le traitement des agents gazéifiants;
- 2) le gazogène souterrain;
- 3) le traitement des gaz produits.

La figure 2 représente l'installation adaptée à la gazéification soit par mélange $\text{CO}_2 + \text{O}_2$, soit par mélange $\text{H}_2\text{O}_v + \text{O}_2$.

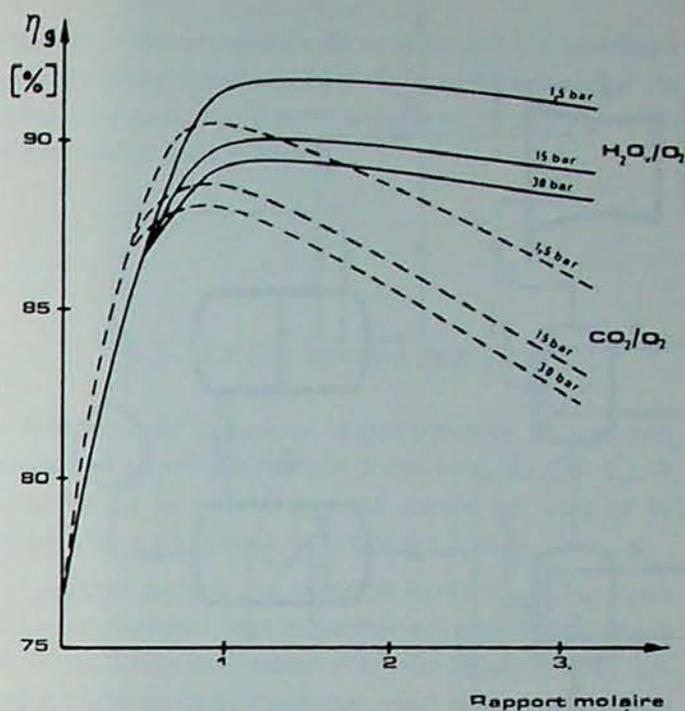


Fig. 1. Rendement de gazéification η_g calculé en fonction du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_v/\text{O}_2$ et CO_2/O_2 pour différentes pressions d'injection (d'après [2]).

4.1. Le traitement des agents gazéifiants (point 1)

4.1.1. Mélange $\text{CO}_2 + \text{O}_2$

L'oxygène est produit par distillation fractionnée de l'air dans des usines utilisant le courant provenant des centrales nucléaires. Le travail nécessaire à la production de l'oxygène par distillation fractionnée de l'air est évalué à 9,6 kWh/kmole d'oxygène.

Après vaporisation à la pression atmosphérique et surchauffe jusqu'à 25 °C, l'oxygène est porté jusqu'à la pression d'injection dans le gazogène au moyen d'un compresseur isotherme. Le rendement isothermique de compression est de 0,5 (rendement relativement faible pour éviter une température élevée de l'oxygène et les problèmes de corrosion dans le compresseur). Le rapport d'injection et de la pression régnant au sein du gazogène est de 1,5; un même rapport existe entre celle-ci et la pression du gaz à la surface, en aval du gazogène. Ces hypothèses fixent les pertes de charge dans le système.

Le gaz carbonique provient de l'unité de séparation de ce dernier du gaz de synthèse (voir plus loin); avec une pression de 3 bar, il subit une compression isothermique de rendement 0,6.

Le gaz carbonique et l'oxygène sont mélangés et conduits par une canalisation non isolée vers le sondage d'injection.

4.1.2. Mélange $H_2O_v + O_2$

La vapeur d'eau à 360° et 45 bar est produite par refroidissement du réacteur de conversion du CO (voir plus loin). Elle est mélangée à l' O_2 produit, comme précédemment, et acheminée vers le sondage d'injection dans les canalisations isolées pour éviter toute condensation.

4.2. Le gazogène souterrain (point 2)

4.2.1. Le sondage d'injection

Pour le couple $CO_2 + O_2$, aucune isolation thermique n'est nécessaire. Par contre, pour le couple $H_2O_v + O_2$, le sondage d'injection est constitué par deux tubes concentriques entre lesquels s'intercale un dispositif isolant.

4.2.2. La gazéification

Au pied du sondage d'injection, le mélange gazéifiant se réchauffe au contact des roches. La gazéification produit un gaz dont les compositions sont renseignées au tableau I.

thermique des matériaux de scellement du sondage exutoire étant limitée à 250 °C, il est nécessaire de refroidir le gaz jusqu'à cette température par injection d'eau liquide sous pression.

4.3. Le traitement des gaz

A la sortie du gazogène, le gaz traverse un cyclône et un laveur par pulvérisation d'eau chaude (60 °C). A la sortie du laveur, le gaz est saturé en eau et la proportion d'eau est de 1/3 (points 3 et 4).

Le gaz est porté à une pression de 45 bar au moyen d'un compresseur dont le rendement polytropique est de 0,85. Selon la pression d'entrée dans celui-ci, on prévoit une ou deux machines avec réfrigérant intermédiaire (point 5).

A la sortie du compresseur, une injection de vapeur d'eau dans le mélange gazeux ajuste la teneur en humidité du gaz à la valeur optimum nécessaire à la réaction de conversion du monoxyde de carbone. Cette conversion permet d'ajuster le rapport H_2/CO à 3,1 (point 6).

TABLEAU I
Caractéristiques du gaz brut produit dans le gazogène (d'après [2])

Caractéristiques du gaz	Mélange gazéifiant					
	$CO_2 + O_2$			$H_2O_v + O_2$		
Pression (bar)	30	15	1,5	30	15	1,5
Agent gazéifiant (kmole/kmole _{sp})	CO_2	.2448	.2416	.2324	.2275	.2243
	O_2	.2448	.2416	.2324	.2275	.2243
	H_2O_v				.2275	.2243
Composition du gaz (kmole)	CO_2	.1113	.1031	.0816	.0373	.0333
	CO	.7441	.7485	.7613	.5844	.5881
	H_2	.1012	.1118	.1382	.3289	.3392
	CH_4	.0242	.0190	.0073	.0197	.0148
	H_2O	.0192	.0176	.0116	.0297	.0246
	Température de réaction (°C)	1 027	978	838	1 080	1 030
PCI du gaz (kJ/kmole)	11 359	11 346	11 371	11 644	11 627	
Rendement de gazéification	.88	.89	.91	.89	.90	

Les gaz s'échappent par les chenaux créés lors de la rétrocombustion, en réchauffant le massif et la masse de charbon. Les pertes thermiques du gaz sont évaluées au tiers de l'enthalpie sensible de celui-ci.

4.2.3. Refroidissement du gaz (point 3)

Au pied du sondage exutoire, la température du gaz est comprise entre 550 et 750 °C. La résistance

La réaction exothermique de conversion est la suivante : $CO + H_2O_v = CO_2 + H_2 + 41.240 \text{ kJ/kmole}$.

Cette réaction s'opère en présence d'un catalyseur capable de réagir en présence de composés sulfureux (à base de molybdate de cobalt, par exemple). L'excès de vapeur d'eau dans le mélange avant la réaction doit être de 100 %, sous peine de détruire rapide-

ment le catalyseur. La température de réaction est fixée à 400 °C. Il s'agit d'un compromis acceptable entre la nécessité d'abaisser la température pour obtenir un rendement de conversion élevé et la nécessité de récupérer l'énergie thermique libérée par la réaction à une température élevée. En effet, l'enthalpie récupérable l'est à une température constante (400 °C), ce qui permet de vaporiser et de surchauffer une certaine quantité de vapeur d'eau. Cette vapeur sert à alimenter l'installation en besoins thermiques, l'excédent de vapeur est converti au moyen d'une turbine à vapeur en énergie mécanique. Nous avons vu plus haut qu'il fallait injecter de la vapeur d'eau à 45 bar, c'est pourquoi nous avons fixé la pression de saturation de la vapeur d'eau produite à 45 bar. Une surchauffe supplémentaire de cette vapeur élève sa température jusqu'à 360 °C.

A la sortie du réacteur, le gaz de synthèse (riche en H₂) est refroidi dans une chaudière de récupération (point 7). La température de sortie du gaz est fixée par le point de rosée de la vapeur d'eau contenue dans le mélange. Le gaz en se refroidissant peut :

- fournir la chaleur latente nécessaire à la vaporisation d'un fluide;
- fournir une chaleur sensible à un gaz ou à un liquide.

A chaque cas correspond un type d'échangeur déterminé. La sélection de celui-ci n'est possible qu'après une analyse détaillée des besoins thermiques de la centrale et des niveaux de température requis pour les assurer.

Le refroidissement se poursuit dans des condenseurs jusqu'à 55 °C (points 8, 9 et 10).

Pour augmenter le PCI du gaz de synthèse, on extrait le CO₂ dans une unité de séparation de type Selexol (point 11).

Le gaz de synthèse chargé en dioxyde de carbone est injecté dans un absorbeur où l'on pulvérise un solvant capable d'absorber le gaz carbonique. Le gaz de synthèse épuré se dégage de l'absorbeur et la solution riche en CO₂ du solvant est dirigée vers un bouilleur.

L'absorption du gaz carbonique provoque une réaction exothermique. Par conséquent, la séparation du gaz carbonique de la solution riche nécessite un apport d'énergie thermique. Cet apport est fourni dans le bouilleur par l'intermédiaire d'une source de chaleur quelconque, dont le niveau thermique est d'au moins 120 °C.

Ensuite, la solution pauvre du solvant est refroidie dans un échangeur de chaleur et réinjectée dans l'absorbeur.

Le besoin global en énergie thermique de l'unité d'épuration de gaz de synthèse est évalué 2.500 kJ/Nm³ de gaz carbonique extrait. Nous supposons

que la totalité de cette quantité d'énergie thermique est fournie au bouilleur à une température de 120 °C.

5. DEFINITIONS DES RENDEMENTS

Le rendement de gazéification η_G est le rapport entre le pouvoir calorifique inférieur du gaz brut produit (PCI_{gp}) dans le gazogène et le pouvoir calorifique inférieur du charbon consommé (PCI_{charbon}).

$$\eta_G = \frac{\text{PCI}_{gp}}{\text{PCI}_{\text{charbon}}}$$

Le rendement chimique η_{ch} de la centrale est le rapport entre le pouvoir calorifique inférieur du gaz de synthèse produit (PCI_{gs}) et celui du charbon nécessaire pour produire une kmole de gaz (PCI_{charbon}).

$$\eta_{ch} = \frac{\text{PCI}_{gs}}{\text{PCI}_{gp}} \times \eta_G$$

Le rendement volumique η_v de la centrale est le rapport entre le volume de gaz à la sortie de la centrale (V_{gs}) et celui obtenu lors de la gazéification (V_{gp}).

$$\eta_v = \frac{V_{gs}}{V_{gp}}$$

Le rendement énergétique global η_{EG} est le rapport entre l'énergie récupérable et la somme des énergies fournies à la centrale. En négligeant l'excédent d'énergie thermique non récupéré au second condenseur, l'énergie récupérée est constituée par le pouvoir calorifique inférieur du gaz de synthèse produit (PCI_{gs}).

Nous déduisons de ce pouvoir calorifique inférieur les énergies mécaniques à fournir à la centrale (W_{centr}) affectées d'un coefficient 2,5 qui tient compte de la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique.

L'énergie fournie à la centrale est constituée par le PCI de la quantité de charbon nécessaire pour former une kmole de gaz, donc :

$$\eta_{EG} = \frac{\text{PCI}_{gs} - 2,5 W_{\text{centr}}}{\text{PCI}_{gp}} \times \eta_G$$

6. CARACTERISTIQUES DE L'INSTALLATION CALCULEES POUR LE MELANGE GAZEIFIANT CO₂ + O₂

Le tableau II donne les caractéristiques calculées. Analysons ces résultats.

TABLEAU II

Caractéristiques calculées de la centrale de production de gaz de synthèse de 500 MW_{th} fonctionnant avec le mélange gazéifiant CO₂ + O₂

Caractéristiques de la centrale			Pression de gazéification		
			30 bar	15 bar	1,5 bar
Débit d'agent gazéifiant	O ₂	(Nm ³ /s)	11,8	11,7	11,2
	CO ₂	(Nm ³ /s)	11,8	11,7	11,2
Puissance nécessaire à la production de l'O ₂		(MW)	18,2	18	17,3
Puissance nécessaire à la compression des agents gazéifiants		(MW)	15,8	12,4	2
Puissance nécessaire à la compression du gaz		(MW)	12,7	24,1	58,9
Puissance mécanique récupérable		(MW)	4,4	7,5	16,9
Puissance mécanique totale à fournir à la centrale		(MW)	42,3	47	61,3
PCI gaz de synthèse		(kJ/Nm ³)	11.626	11.478	11.155
Débit de gaz de synthèse		(Nm ³ /s)	43	43,6	44,8
η volumique de la centrale			0,89	0,90	0,93
η chimique de la centrale			0,80	0,81	0,83
η énergétique global			0,63	0,62	0,57

6.1. Pression de gazéification

Le rendement énergétique global est sensiblement amélioré par l'augmentation de pression dans le gazogène.

6.2. Consommation d'agent gazéifiant

Elle augmente avec la pression car celle-ci abaisse le taux de dissociation du CO₂. Cet accroissement de débit d'agent gazéifiant injecté se traduit par une augmentation de la puissance nécessaire à la production de l'oxygène. Le travail de compression du mélange gazéifiant est également accru.

6.3. Puissance nécessaire à la compression des agents gazéifiants

Elle augmente avec la pression d'injection du mélange gazéifiant. Ceci est dû à l'augmentation de la pression finale du mélange et à l'augmentation de la masse de gaz à comprimer.

Néanmoins, il ne s'agit pas d'un inconvénient lié à la gazéification souterraine à haute pression. En effet, la puissance nécessaire pour obtenir un gaz à 45 bar dans la centrale est la somme de la puissance de compression des agents gazéifiants et de la puissance de compression du gaz, ce qui donne pour les différentes pressions de gazéification : 28,5 MW (30 bar); 36,5 MW (15 bar); 61,3 MW (1,5 bar).

Nous constatons donc que, pour une même puissance de la centrale (500 MW_{th}), la puissance néces-

saire pour assurer la compression des agents gazéifiants jusqu'à la pression d'injection et celle nécessaire pour comprimer le gaz jusqu'à 45 bar diminuent sensiblement lorsque la pression de gazéification croît. Ceci est dû à l'effet de moteur thermique du gazogène. Il s'agit d'un avantage essentiel lié au gazogène souterrain à grande profondeur et à haute pression.

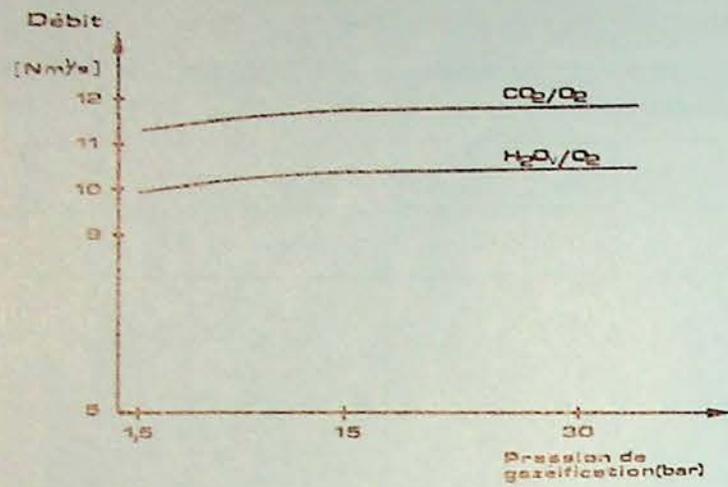
6.4. Puissance mécanique consommée

Elle diminue lorsque la pression de gazéification croît. En effet, si la pression de gazéification est faible, la puissance de compression du gaz pour le porter à 45 bar est élevée. L'irréversibilité de la compression se traduit par un échauffement du gaz, le réacteur de conversion relève ensuite le niveau thermique du gaz au détriment de son énergie chimique. La production de vapeur d'eau dans le réacteur de conversion diminue donc lorsque la pression de gazéifiant croît.

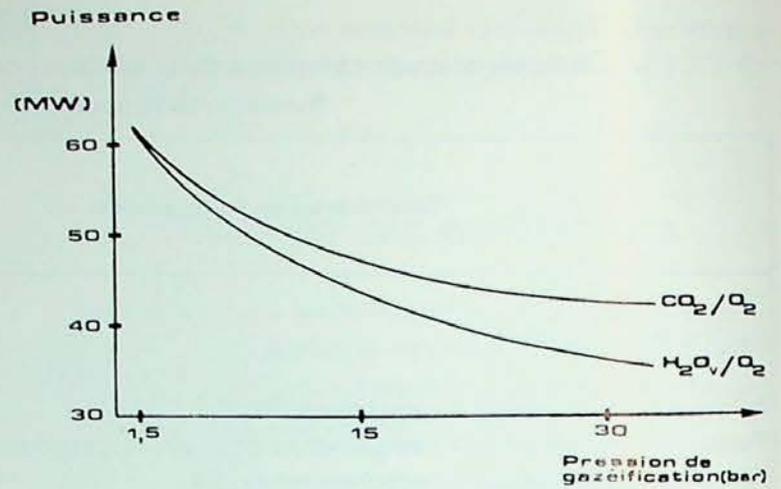
Ce cycle traduit toutefois une importante dégradation de l'énergie introduite lors de la compression. Il s'ensuit que l'écart entre la puissance nécessaire à la compression du gaz et celle récupérée au moyen de la turbine à vapeur augmente lorsque la pression de gazéification diminue.

6.5. Puissance mécanique totale à fournir à la centrale

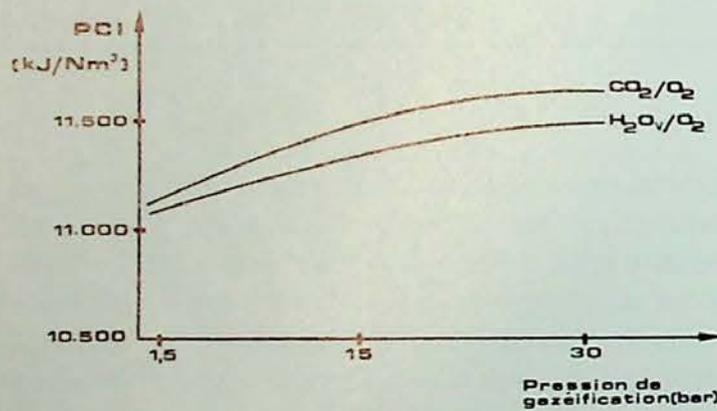
Il résulte des considérations précédentes que cette dernière est diminuée par une pression de gazéification élevée.



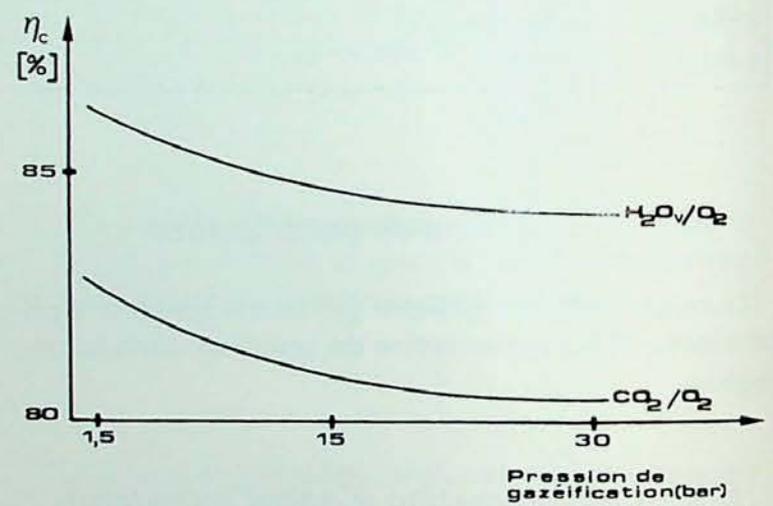
a. Débit d'agent gazéifiant



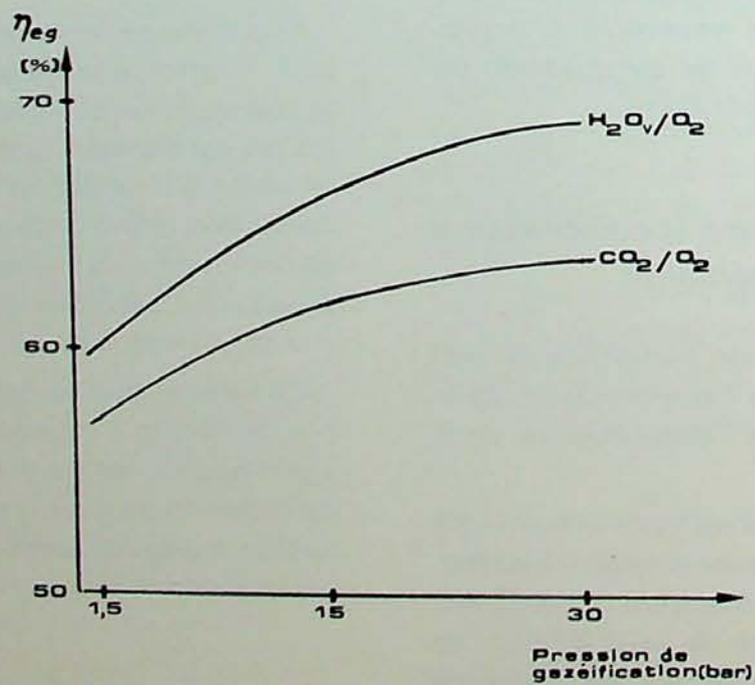
b. Puissance mécanique totale consommée



c. Pouvoir calorifique inférieur du gaz de synthèse



d. Rendement chimique



e. Rendement énergétique global

Fig. 3. Centrale de production de gaz de synthèse de 500 MW_{th} fonctionnant avec un mélange gazéifiant $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ou $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

6.6. Rendement chimique de la centrale

Il diminue lorsque la pression de gazéification augmente. Cette baisse de rendement est due principalement à la chute du rendement de gazéification avec la pression. En effet, si l'on fait abstraction du rendement de gazéification, le rendement chimique est de 0,91 pour les trois pressions de gazéification (1,5, 15 et 30 bar).

On constate donc que le rapport entre le pouvoir calorifique inférieur du gaz de synthèse et celui du gaz brut est à peu près constant.

6.7. Le rendement énergétique global

Le rendement énergétique global augmente rapidement en fonction de la pression de gazéification. Cette augmentation est due, comme nous l'avons précisé auparavant, à l'apport réduit de puissance mécanique à la centrale lorsque la pression augmente.

Le rendement énergétique global est également affecté par le rendement de gazéification.

7. CARACTERISTIQUES DE L'INSTALLATION CALCULEES POUR UN MELANGE GAZEIFIANT $H_2O_v + O_2$

Le tableau III donne les caractéristiques calculées. L'analyse de ces résultats amène des constatations similaires à celles du cas CO_2/O_2 .

- La puissance mécanique consommée par la centrale diminue lorsque la pression de gazéification augmente. Il en résulte une amélioration sensible du rendement énergétique global.
- Le pouvoir calorifique du gaz de synthèse produit est amélioré par les fortes pressions régnant dans le gazogène.
- Le rendement chimique de la centrale diminue lorsque la pression de gazéification augmente. Ceci est dû à la chute sensible du rendement de gazéification avec la pression au sein du gazogène.

TABLEAU III

Caractéristiques calculées de la centrale de production de gaz de synthèse de 500 MW_{th} fonctionnant avec le mélange gazéifiant $H_2O_v + O_2$

Caractéristiques de la centrale			Pression de gazéification		
			30 bar	15 bar	1,5 bar
Débit d'agent gazéifiant	O ₂	(Nm ³ /s)	10,4	10,2	9,9
	H ₂ O _v	(Nm ³ /s)	10,4	10,2	9,9
Puissance nécessaire à la production de O ₂		(MW)	16	15,8	15,2
Puissance nécessaire à la compression des agents gazéifiants		(MW)	8,7	7,7	1,8
Puissance nécessaire à la compression du gaz		(MW)	12	24,5	57,3
Puissance mécanique récupérable		(MW)	0,6	4,3	13,2
Puissance mécanique totale à fournir à la centrale		(MW)	36,1	43,6	61
PCI du gaz de synthèse		(kJ/Nm ³)	11.479	11.349	11.095
Débit de gaz de synthèse		(Nm ³ /s)	43,6	44,1	45,1
η volumique de la centrale			0,96	0,97	0,99
η chimique de la centrale			0,84	0,85	0,86
η énergétique global			0,69	0,66	0,60

8. COMPARAISON ENTRE LES CENTRALES $CO_2 + O_2$ ET $H_2O_v + O_2$ DE 500 MW_{th}

8.1. Consommation d'agent gazéifiant

Le débit du mélange $CO_2 + O_2$ excède de 14 % celui du mélange $H_2O_v + O_2$ (fig. 3 a). Les puissances de production de O₂ et de compression de $CO_2 + O_2$ sont donc supérieures pour la centrale $CO_2 + O_2$.

8.2. Compression des agents gazéifiants

Dans la centrale $CO_2 + O_2$, les deux composants du mélange doivent être comprimés (et non uniquement O₂). L'augmentation de puissance nécessaire est de 81 % pour la gazéification à 30 bar.

8.3. Compression du gaz

Les puissances nécessaires sont sensiblement identiques pour les deux types de centrales.

8.4. Puissance mécanique récupérable

Elle est plus importante pour la centrale $\text{CO}_2 + \text{O}_2$, car l'énergie thermique récupérée au réacteur est supérieure et les besoins en vapeur d'eau plus réduits.

8.5. Puissance mécanique totale à fournir

Elle est supérieure pour la centrale $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (fig. 3 b) à cause, principalement, de la puissance de compression du CO_2 .

8.6. PCI du gaz de synthèse

La différence de 1 % en faveur de la centrale $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ n'est pas significative (fig. 3 c).

8.7. Rendement volumique de la centrale η_v

Il est supérieur de 7 % (pour la gazéification à 30 bar) dans le cas de la centrale $\text{H}_2\text{O}_v + \text{O}_2$.

On peut calculer (tableau IV) le PCI du gaz de synthèse rapporté à la kmole de gaz brut produit par la gazéification (kmole_{gp}) :

$$\text{PCI (kJ/kmole}_{gp}) = \text{PCI (kJ/Nm}^3) \eta_v.$$

TABLEAU IV

PCI du gaz de synthèse par kmole de gaz brut produit à la gazéification pour 2 types de centrales

PCI _{gs} /kmole _{gp}	Pression de gazéification		
	30 bar	15 bar	1,5 bar
Centrale $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ PCI _{gs} /kmole _{gp} (kJ/kmole _{gp})	232.10 ³	232.10 ³	233.10 ³
Centrale $\text{H}_2\text{O}_v + \text{O}_2$ PCI _{gs} /kmole _{gp} (kJ/kmole _{gp})	246.10 ³	246.10 ³	246.10 ³

L'énergie chimique récupérable rapportée à la kmole de gaz brut est supérieure de 6 % pour la centrale $\text{H}_2\text{O}_v + \text{O}_2$. La pression de gazéification est sans influence sur η_v .

8.8. Rendement chimique de la centrale η_{ch}

Comme les rendements volumiques et de gazéification sont supérieurs pour la centrale $\text{H}_2\text{O}_v + \text{O}_2$, le rendement chimique de cette centrale est supérieur aussi (fig. 3 d).

8.9. Rendement énergétique global

Comme la centrale $\text{H}_2\text{O}_v + \text{O}_2$ présente un PCI de gaz brut supérieur et un besoin en puissance mécanique moindre, son rendement énergétique global est supérieur (fig. 3 e).

Après son passage dans la centrale, le gaz subit la réaction de méthanation fortement exothermique :
 $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_v + \text{CH}_4 + 206.400 \text{ kJ/kmole.}$

Cette chaleur peut servir à produire de la vapeur qui, convertie en énergie mécanique, accroît encore le rendement énergétique global.

8.10. Dimensions des installations

Pour une même puissance thermique, les dimensions de la centrale $\text{H}_2\text{O}_v + \text{O}_2$ sont inférieures, car

- le débit d'agent gazéifiant,
- la taille des compresseurs,
- le volume du réacteur de méthanation,
- les installations de production d'énergie mécanique,
- les installations de traitement de l'eau d'appoint sont moindres. Ces différents points se traduisent par une économie au niveau des frais d'implantation. Toutefois pour éviter la condensation de la vapeur dans les conduites d'agent gazéifiant, il faut une isolation soignée des tubes qui vont de la centrale aux sondages. De plus, pour des problèmes de corrosion, l'oxygène et la vapeur d'eau nécessitent des conduites séparées.

Ces deux inconvénients n'existent pas pour le mélange $\text{CO}_2 + \text{O}_2$.

9. CONCLUSIONS

Nos calculs ont montré qu'un accroissement de la pression au sein du gazogène entraîne :

- Un accroissement sensible du rendement énergétique global de la centrale. Ceci est dû essentiellement à la baisse importante de l'énergie mécanique à fournir à la centrale, qui traduit l'effet de moteur thermique du gazogène soumis à hautes pressions;
- Une diminution du rendement chimique de la centrale, conséquence de la baisse du rendement de gazéification avec la pression;

- Un accroissement du pouvoir calorifique inférieur du gaz de synthèse produit. Il s'ensuit, à puissances égales de la centrale de production, une diminution du débit de gaz de synthèse.

De plus, nous avons montré que l'injection d'un mélange $H_2O_v + O_2$ présente les avantages suivants par rapport à la gazéification produite à partir d'un mélange $CO_2 + O_2$:

- Un rendement énergétique global supérieur dû à la quantité restreinte d'énergie à fournir à la centrale et à un rendement de gazéification plus élevé.

- Un rendement chimique de conversion plus important, conséquence également du rendement de gazéification supérieur et du rendement volumique plus important (rapport entre le volume de gaz de synthèse produit et le volume de gaz brut).

- A puissance égale, une réduction de la dimension des installations, ce qui se traduit par une diminution des frais d'investissement.

Par contre, lors de l'injection d'un mélange $CO_2 + O_2$, les conduites d'amenée du mélange gazéifiant vers les sondages d'injection sont dépourvues d'isolation thermique. Il en résulte une notable économie des frais d'investissement.

10. VARIANTES

La centrale étudiée est susceptible de deux améliorations importantes en faveur de l'injection d'un mélange $CO_2 + O_2$:

- La première consiste à diminuer l'excédent de vapeur à introduire dans le mélange gazeux avant la réaction de conversion. Cet excès de vapeur injectée est nécessaire afin de protéger les catalyseurs. Si l'on diminue cette quantité de vapeur à injecter dans le mélange, on augmente le débit de vapeur vers la turbine à vapeur.

La production d'énergie mécanique est accrue et le rendement énergétique global l'est également. Son accroissement est plus sensible dans le cas de l'injection d'un mélange $H_2O_v + O_2$, car la réaction de synthèse porte sur un plus grand nombre de kmoles.

- La seconde amélioration consisterait à assurer la séparation du CO_2 du gaz de synthèse à une pression plus élevée.

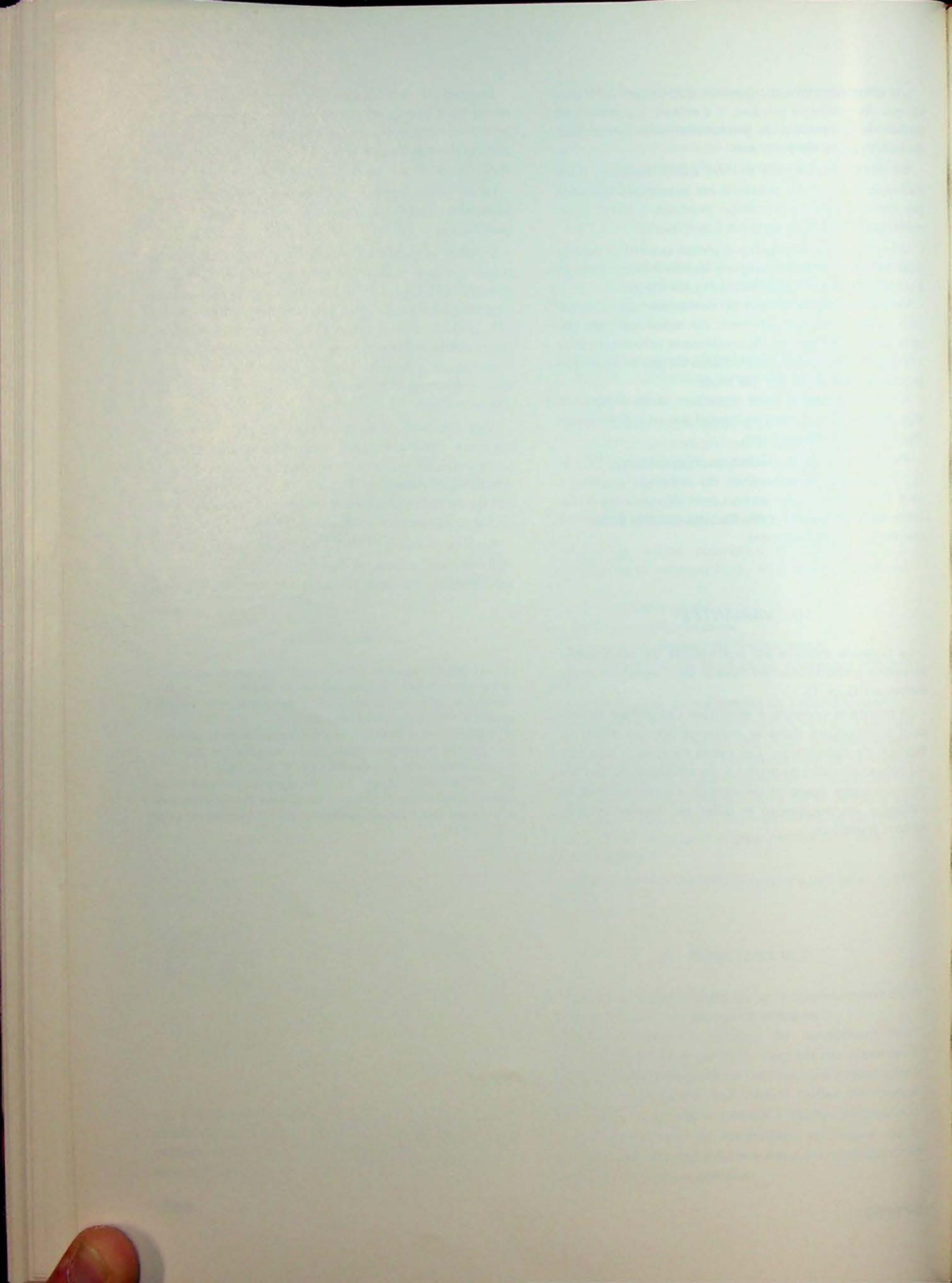
En effet, le gaz de synthèse avant séparation est à la même pression que le CO_2 lorsqu'il est injecté dans le sondage (45 bar). Or, la pression adoptée ici pour la séparation exige une compression supplémentaire du CO_2 pour le porter jusqu'à la pression d'injection. Nous avons montré que la différence entre énergies mécaniques à fournir aux centrales des deux types vaut précisément cette énergie de compression du gaz carbonique.

Dans l'hypothèse où la séparation du CO_2 du gaz de synthèse serait assurée à une pression de 45 bar, il s'ensuivrait un accroissement sensible du rendement énergétique global de la centrale de production de gaz de synthèse alimentée en gaz produit à partir de gazéification au moyen d'un mélange $CO_2 + O_2$.

Nous remercions l'DGS pour l'accès qu'elle nous a accordé aux comptes rendus des recherches en cours, sans lesquels nos calculs n'auraient pu être effectués.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LEDENT P., Esquisses d'une nouvelle méthode de production de gaz de synthèse par gazéification souterraine du charbon. Proceedings du Séminaire International « Combustibles de Remplacement », ALLg, Liège 25-27 mai 1981.
- [2] PIRARD J.P. et PAQUAY V., Comparaison entre la gazéification par les mélanges vapeur d'eau/oxygène et gaz carbonique/oxygène. Document INIEX 61/S/80 (1980).
- [3] DEPOUHON F., Etude du cycle thermodynamique d'une centrale alimentée par gazéification souterraine. Mémoire présenté à la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université de Liège (1978-1979).



Etude de l'utilisation d'un réacteur à profil isotherme équivalent pour la détermination des énergies d'activation de craquage des hydrocarbures

Pierre BREDAEL (*)

RESUME

Une méthode de calcul d'une zone isotherme équivalente dans un réacteur non-isotherme a été établie. Le réacteur isotherme ainsi défini permet de ne pas tenir compte des réactions de craquage qui se produisent dans les flancs des profils de température non-isothermes. La comparaison des temps de séjour dans le réacteur isotherme équivalent et non-isotherme et la relation trouvée entre ces deux valeurs montrent que la définition du profil de température du réacteur n'influence pas la valeur de l'énergie d'activation de craquage des hydrocarbures.

SAMENVATTING

Er werd een berekeningsmethode opgesteld van een gelijkwaardige isothermische zone in een niet-isothermische reactor. De isothermische reactor die op dergelijke wijze bepaald werd, maakt het mogelijk geen rekening te houden met de cracking-reacties die zich voordoen in de flanken van de niet-isothermische temperatuurprofielen. De vergelijking van de verblijfstijden in de gelijkwaardige isothermische en niet-isothermische reactor en de verhouding gevonden tussen deze twee waarden tonen aan dat de bepaling van het temperatuurprofiel van de reactor geen invloed heeft op de waarde van de activeringsenergie voor het kraken van de koolwaterstoffen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Methode zur Berechnung einer äquivalenten isothermen Zone in einem nichtisothermen Reaktor entwickelt. Der so definierte isotherme Reaktor gestattet, die Cracking-Reaktionen nicht zu berücksichtigen, die an den Flanken der nichtisothermen Temperaturprofile stattfinden. Ein Vergleich der Verweilzeiten in dem äquivalenten isothermen und dem nichtisothermen Reaktor und die zwischen diesen zwei Werten gefundene Beziehung zeigen, daß die Definition des Temperaturprofils des Reaktors nicht den Wert der Aktivierungsenergie für das Cracking der Kohlenwasserstoffe beeinflußt.

SUMMARY

The article describes a method for calculating an equivalent isothermic zone in a non-isothermic reaction vessel. The isothermic reactor thus described allows of ignoring the cracking reactions which occur in the vicinity of the lateral branches of the non-isothermic temperature curves. The comparison of the residence times in the equivalent isothermic reactor and the non-isothermic reactor, and the relation observed between these two values demonstrate that the determination of the temperature curve of the reactor does not influence the value of the activation energy of cracking of the hydrocarbons.

(*) Docteur en Sciences chimiques, Service de chimie générale et Carbochimie, Faculté des Sciences Appliquées C.P. 165, Université Libre de Bruxelles, avenue Fr. Roosevelt 50, B-1050 Bruxelles.

1. INTRODUCTION

L'étude cinétique de la dégradation thermique des composés hydrocarbonés, réalisée en système dynamique, nécessite la détermination du temps de séjour dans le réacteur, calculé en fonction de son diamètre, du débit gazeux qui le traverse et de la longueur de sa zone de chauffe à la température de travail.

Cependant, le profil de température d'un réacteur de pyrolyse est rarement plat et, le plus souvent, il se présente comme illustré dans la figure 1. La zone de

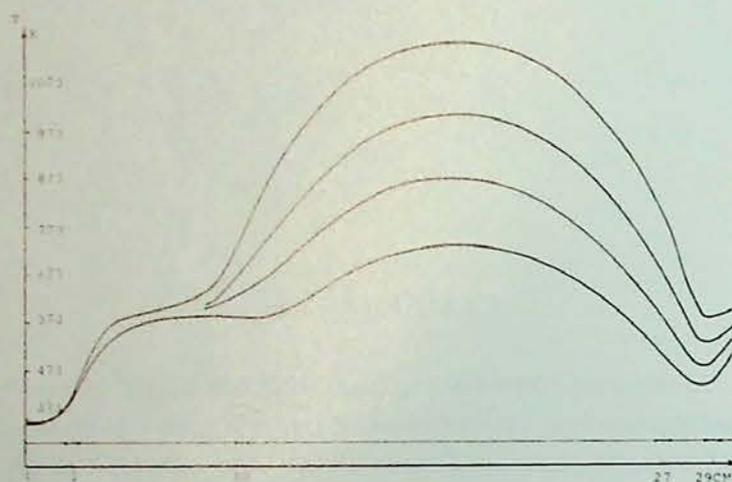


Fig. 1
Profil de température d'un four à chauffage externe

chauffe isotherme est définie dans la partie supérieure du profil, à la température maximale atteinte (T_{max}), pour un écart de température qui ne dépasse pas l'erreur du système de mesure, c'est-à-dire ± 5 K (fig. 2).

Cette définition de la zone de chauffe isotherme, introduite dans l'étude cinétique des réactions de craquage, néglige les phénomènes qui peuvent avoir lieu, avec une vitesse non négligeable, dans les flancs du profil de température.

Il est possible de réaliser un four de pyrolyse dont le profil sera proche de l'isotherme (fig. 3), où les zones de montée et descente de température sont minimales par rapport à la longueur du palier, mais la technologie en est coûteuse [1].

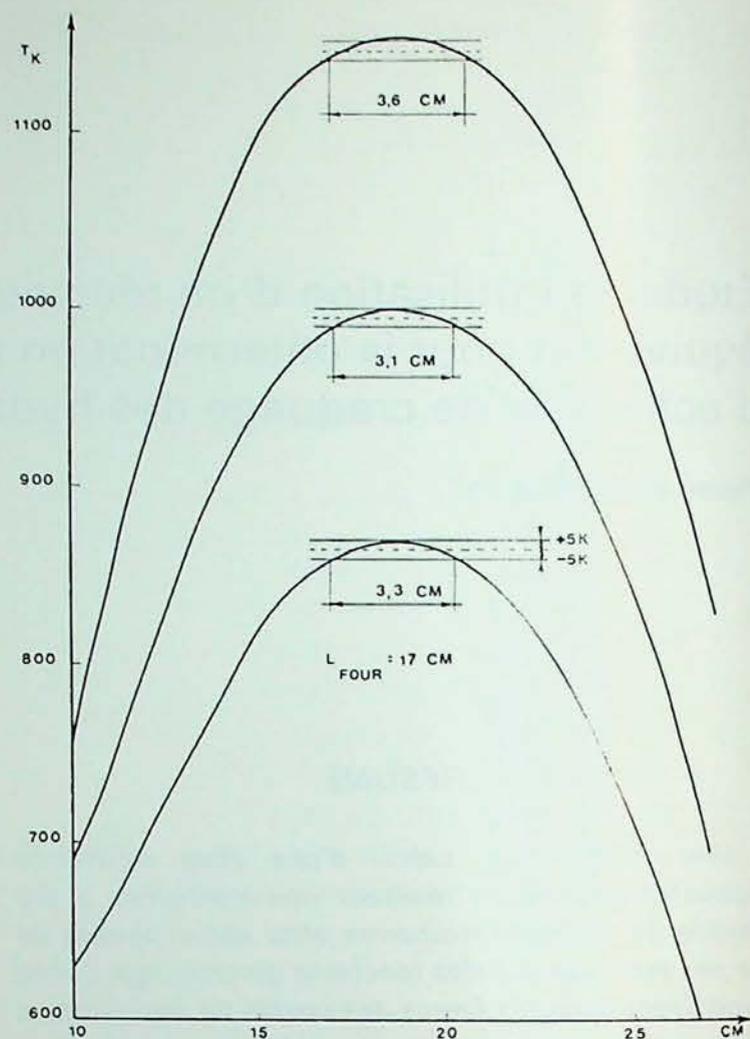


Fig. 2
Définition de la zone de chauffe d'un réacteur non-isotherme

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour optimiser le profil de la zone de chauffe. Le réacteur lui-même peut être construit selon les figures 4a, b. On néglige alors les réactions hors-isothermes, soit par une réduction du temps de séjour à l'extérieur du volume de travail (fig. 4a), soit par une augmentation de la zone de chauffe (fig. 4b) correspondant au profil décrit dans la figure 5.

Pourtant, l'utilisation de tels réacteurs n'est pas sans inconvénients : 4a néglige l'effet de paroi [2] particulièrement marqué lors des réactions radicalaires, 4b nécessite un chauffage interne du bobinage

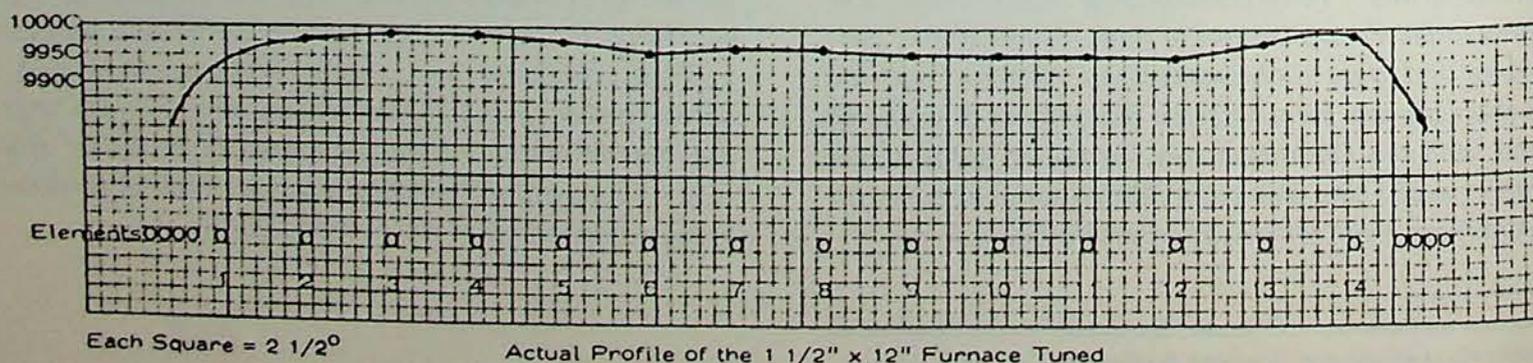


Fig. 3
Profil de température d'un four Trans-Temp. Co.

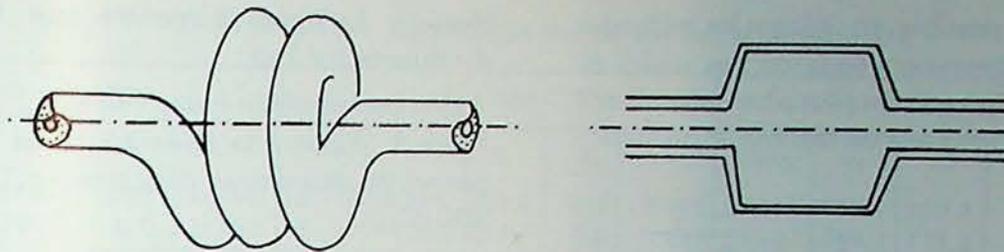


Fig. 4
Réacteurs de pyrolyse

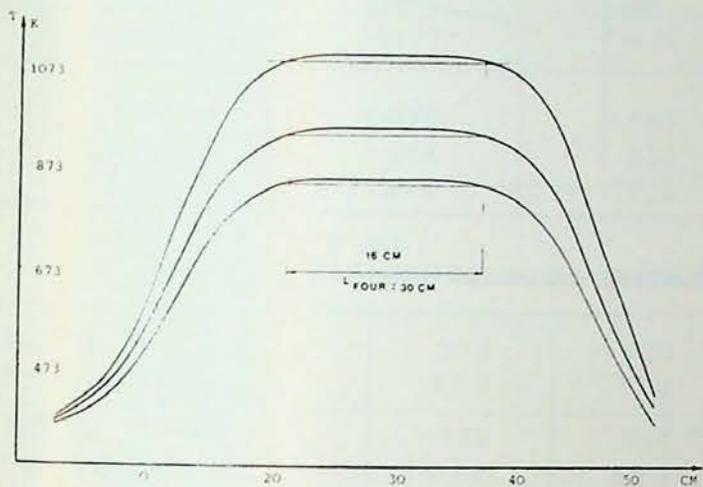


Fig. 5
Profil de température d'un réacteur du type 4b

pour éviter un gradient thermique radial, sauf à construire le réacteur en métal générateur d'un éventuel effet catalytique.

2. LE REACTEUR ISOTHERME EQUIVALENT

2.1. Définition

La loi d'Arrhénius permet de calculer, pour une énergie d'activation de craquage variant de 50 à 60 kcal/M, les valeurs de k/k_0 en chaque point du réacteur dont la température est déterminée. La figure 6 décrit les valeurs de k/k_0 obtenues pour le profil de températures dont T_{max} vaut 1.150 K. On peut ainsi déterminer la valeur moyenne $\langle k/k_0 \rangle$ sur toute la longueur du réacteur, d'après la relation

$$\langle k/k_0 \rangle = \frac{1}{L_2 - L_1} \int_{L_1}^{L_2} k/k_0 dL$$

La température isotherme équivalente (T_{eq}) est la température fictive à laquelle serait chauffée toute la longueur du réacteur pour obtenir $\langle k/k_0 \rangle$, c'est-à-dire :

$$T_{eq} = \frac{-E}{R \log \langle k/k_0 \rangle}$$

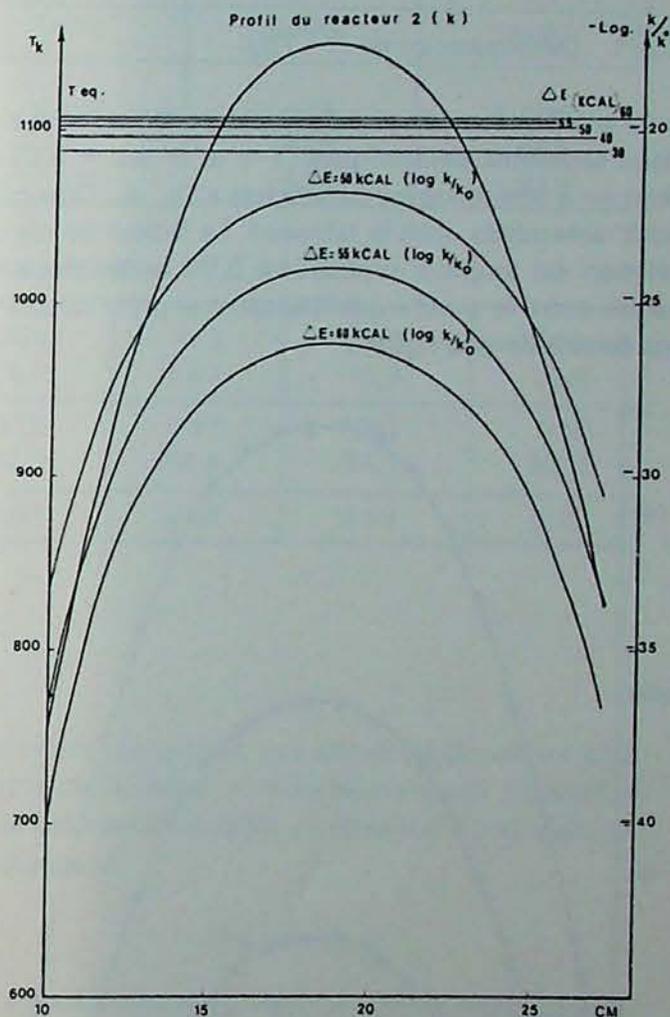


Fig. 6
Détermination des profils de vitesse de réaction dans un réacteur non-isotherme

2.2. Détermination de $\langle k/k_0 \rangle$

Malloy et Seelig [3] proposent de déterminer k/k_0 par une méthode d'intégration simplifiée, à partir de 4 valeurs de k/k_0 déterminées en différents endroits du réacteur.

$$\langle k/k_0 \rangle = 0,174 (k/k_{0(0,071)} + k/k_{0(0,931)}) + 0,326 (k/k_{0(0,331)} + k/k_{0(0,631)})$$

La valeur approchée de $\langle k/k_0 \rangle$ obtenue est satisfaisante pour la comparaison de profils de température très différents et sa détermination est rapide pour des capacités de calcul réduites.

Il est cependant possible, en utilisant les méthodes statistiques, de déterminer l'équation des profils de température de la figure 2. On peut ainsi déterminer $T = f(L)$ sur toute la longueur du réacteur et on aura

$$\langle k/k_0 \rangle = \frac{1}{L_2 - L_1} \int_{L_1}^{L_2} e^{-\frac{E}{Rf(L)}} dL$$

2.2.1. Détermination de $T = f(L)$

Le profil de température du réacteur a été assimilé à deux segments paraboliques ($T = a_0 + a_1L + a_2L^2$) dont on a déterminé les paramètres a_0, a_1, a_2 . Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau I. Le facteur de corrélation est toujours supérieur à 0,99 et la comparaison entre le profil expérimental et le profil calculé est décrite dans la figure 7.

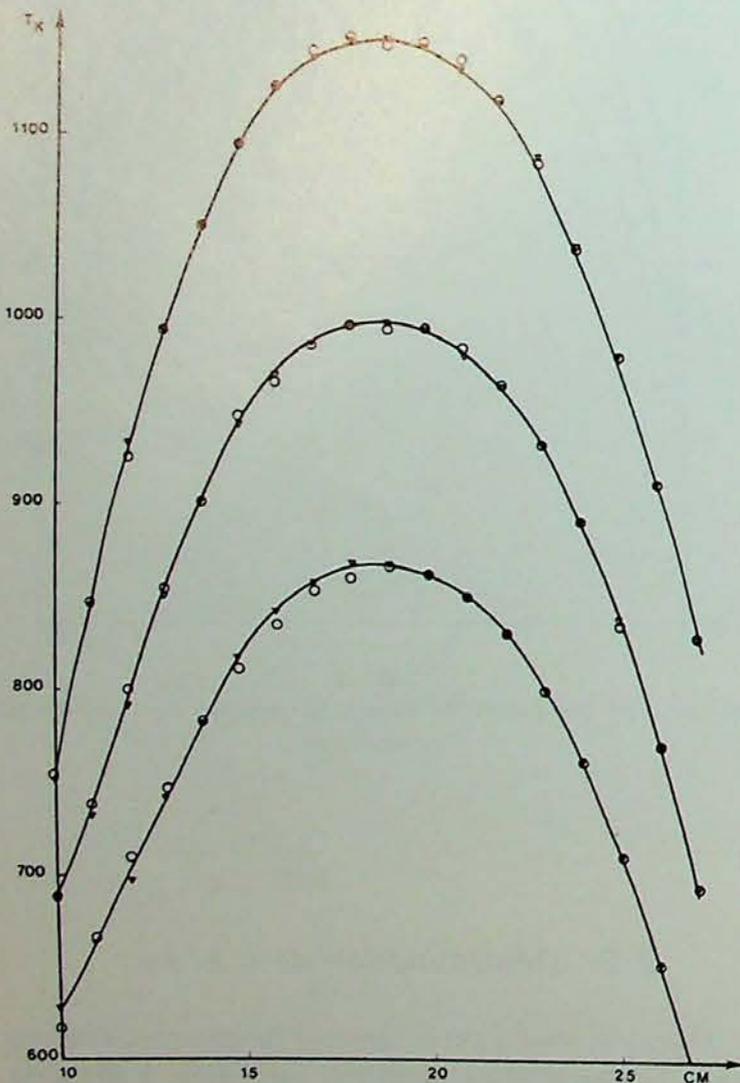


Fig. 7

Détermination de l'équation du profil de températures ▽ températures mesurées, ○ températures calculées

2.2.2. Détermination de T_{eq}

Les valeurs de T_{eq} , déterminées pour différentes énergies d'activation, sont rassemblées dans le ta-

bleau II. La figure 8 montre que E n'a que peu d'influence sur T_{eq} .

Une comparaison entre T_{eq} et T_{max} , décrite dans la figure 9, montre la linéarité de la relation, ce qui permet de déterminer directement T_{eq} entre 600 et 900 °C (*).

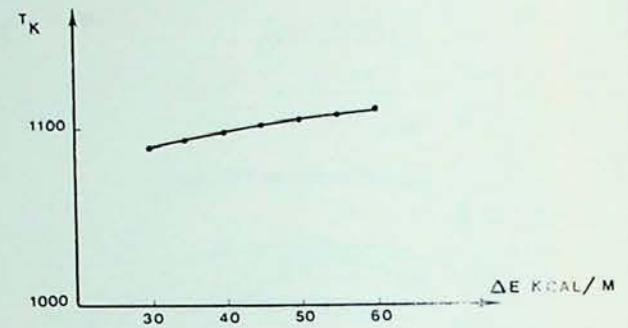


Fig. 8

Influence de l'énergie d'activation sur le calcul de T_{eq}

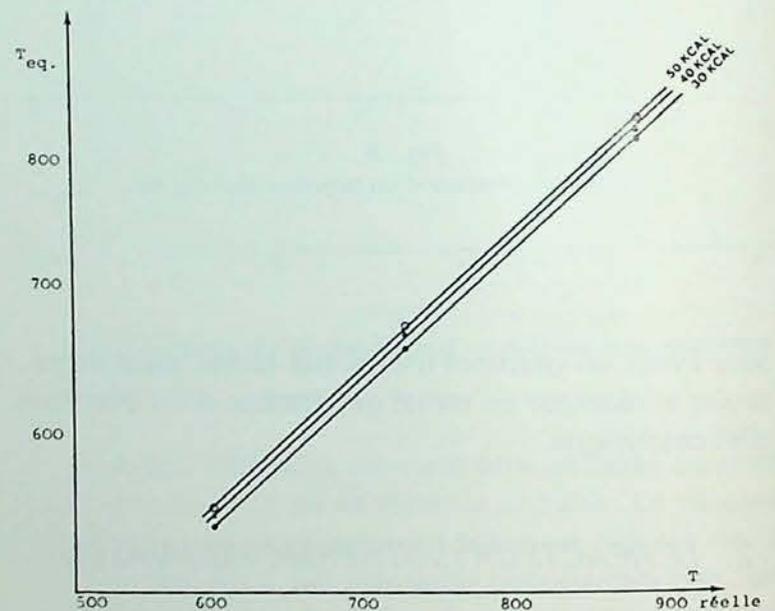


Fig. 9

Influence de T_{max} sur T_{eq}

2.3. Calcul du temps de séjour dans le réacteur de craquage

Le temps de séjour d'un mélange gazeux de composition constante dans un réacteur chauffé à T_K est calculé selon

$$t_s = V_R \times 298/T \times P/d_g \times 60/0,1 \text{ s}$$

Lors du craquage d'une vapeur d'hydrocarbures, il y a décomposition du composé étudié et, à pression constante, le volume de vapeur varie en fonction du taux de craquage.

(*) On a préféré utiliser les °C plutôt que K. En effet, les indicateurs de température sont rarement gradués en K.

TABLEAU I. — Paramètres des paraboles de température

$T_{max} (K) = 1.150$				1.000				870						
L (cm)	a_0	a_1	a_2	2^2	L (cm)	a_0	a_1	a_2	2^2	L (cm)	a_0	a_1	a_2	2^2
10 → 19	-834,9	219,5	-6,1	0,999	10 → 18	-500,5	158,9	-4,2	0,998	10 → 17	-159,0	103,4	-2,6	0,993
19 → 27	-1171,8	236,0	-6,0	0,999	18 → 27	-1138,2	217,7	-5,6	0,999	17 → 27	-789,7	173,3	-4,5	0,999

TABLEAU II. — Valeurs de T_{eq} en fonction de E

E (kcal/m)	30	40	50	55	60
$T_{max} (K)$	$T_{eq} (K)$				
1.150	1.088	1.097	1.103	1.106	1.108
1.000	944	952	958	960	962
870	819	826	831	833	835

TABLEAU III. — Comparaison des temps de séjour à T_{max} et T_{eq}

$T_{max} (K)$	913	933	953	973	993	1013
$t_s (T_{max}) (s \times 10^{-3})$	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5
$T_{eq} (K)$	876	894	913	933	952	970
$t'_s (T_{eq}) (s \times 10^{-3})$	69,7	68,3	66,8	65,5	64,1	62,9
t'_s/t_s	5,01	5,02	5,02	5,00	5,01	5,03

Il est possible de calculer plus précisément le temps de séjour, en fonction du taux de craquage et des coefficients de diffusion de la substance craquée et de ses sous-produits dans le gaz vecteur [4-7]. Cependant, un faible taux de craquage (<5 %) et l'utilisation de l'injection-échelon [8] permettent de négliger la correction du temps de séjour et d'utiliser directement la relation précitée.

Si on utilise T_{eq} au lieu de T_{max} , le temps de séjour change et le tableau III compare les valeurs obtenues par passage du cyclohexène dans un réacteur de 0,11 cm de diamètre, sous 0,3 MP avec un débit de 142 ml/min. La longueur de la zone de chauffe isotherme à T_{max} est de 3,5 cm et la longueur du réacteur à T_{eq} est de 17 cm.

On constate que le rapport entre les deux temps de séjour est constant (ce qui est logique puisque $T_{eq} = T_{max} \times C^{(e)}$).

Utilisées pour le calcul de l'énergie d'activation de craquage, les deux méthodes sont équivalentes.

3. CONCLUSIONS

Le profil non-isotherme d'un réacteur de pyrolyse peut être ramené à une température constante sur toute la longueur du réacteur. Cette transformation, si

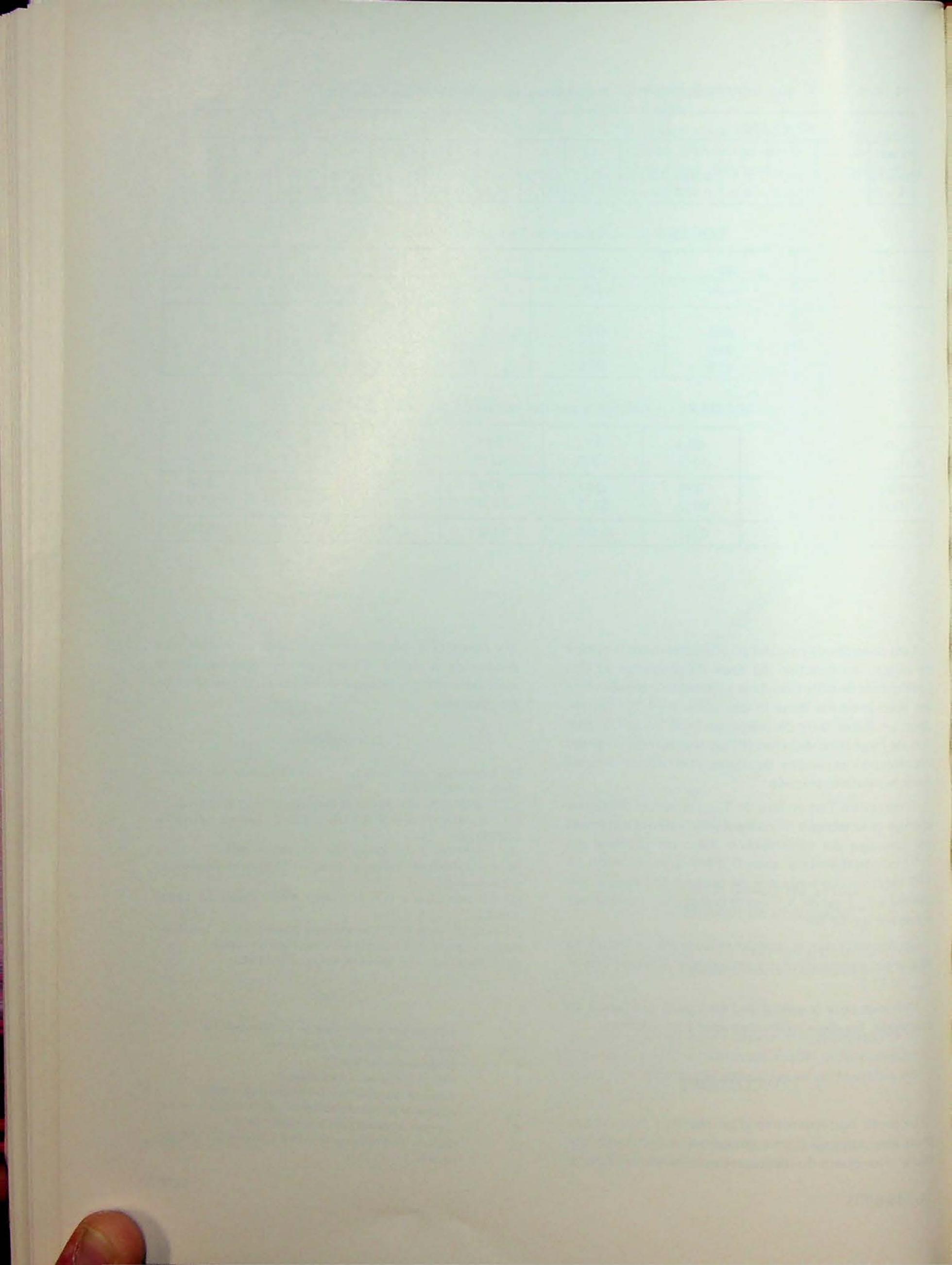
elle permet de calculer une constante de vitesse plus proche de la réalité, n'est cependant pas nécessaire pour déterminer l'énergie d'activation d'une réaction de craquage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Information de la Trans Temp. Co., 155 6th Street - Chelsea, Mass. 02150 - U.S.A.
- [2] P. BREDAEL. Ann. Mines de Belgique 11 (1973) 1053-8.
- [3] J.B. MALLOY et H.S. SEELIG. A.I.Ch.E. Journal 1-4 (1955) 528-30.
- [4] J. BENTON. J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 2984.
- [5] C.A. CRAMERS. Thèse de doctorat - Technische Hogeschool Eindhoven 1967.
- [6] F.R. MULCAHY et M.R. PETHARD. Aust. J. Chem. 16 (1963) 527-43.
- [7] H.J. ANTAL et Y. STEIN. Western States Section/The Combustion Institute, 1981 Spring Meeting, Pullman - Wash.
- [8] P. BREDAEL. Ann. Mines de Belgique 10 (1982).

LEGENDE

- T_{max} : température de sommet d'un profil de chauffe
 T_{eq} : température isotherme équivalente
 L : longueur du réacteur
 E : énergie d'activation de craquage
 t_s : temps de séjour dans le réacteur, en secondes
 V_R : volume de la zone chaude isotherme du réacteur, en ml
 P : pression de travail dans le réacteur, en MP
 d_g : débit du mélange gazeux, à 298 K et sous 0,1 MP, en ml/min



Etude de la fiabilité et de la reproductibilité du couplage pyrolyse-éclair / chromatographe en phase gazeuse

Pierre BREDAEL (*)

RESUME

On a décrit un système où l'appareillage de pyrolyse des hydrocarbures est directement relié au chromatographe en phase gazeuse.

La fiabilité, la reproductibilité et la marge d'erreur de l'appareillage ont été mesurées, qui en permettent l'usage pour l'étude des mécanismes de dégradation de substances organiques entre 600 et 1.000 °C, pour des temps de séjour dans le réacteur variant de 10^{-3} à 10^{-2} s. Les résultats obtenus sont comparables à ceux issus d'un système de pyrolyse discontinu.

SAMENVATTING

Men heeft een systeem beschreven waarbij de pyrolyse-uitrusting van de koolwaterstoffen rechtstreeks verbonden is met de chromatografie in gasfase.

De betrouwbaarheid, het reproductievermogen en de vergissingsmarge van de uitrusting werden gemeten, die het gebruik ervan mogelijk maken voor de studie van de beschadigingsmechanismen van organische stoffen tussen 600 en 1.000 °C, voor verblijftijden in de reactor schommelend tussen 10^{-3} en 10^{-2} s. De bekomen resultaten kunnen vergeleken worden met deze van een onderbroken pyrolysesysteem.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein System beschrieben, bei dem die Apparatur zur Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe unmittelbar mit dem Gaschromatographen verbunden ist.

Bei der Apparatur wurden die Zuverlässigkeit, die Reproduzierbarkeit und die Fehlerspanne gemessen, wobei sich ergab, daß die Apparatur für die Untersuchung der Zerfallsmechanismen von organischen Substanzen zwischen 600 und 1.000 °C, bei Verweilzeiten in dem Reaktor von 10^{-3} bis 10^{-2} sec verwendet werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit den Ergebnissen eines diskontinuierlichen Pyrolysesystems vergleichbar.

SUMMARY

The article describes a system in which the apparatus for pyrolysis of hydrocarbons is directly linked to a gas phase chromatography unit.

The reliability and reproducibility of the results, and the margin of error of the apparatus, have all been measured; they are such that the apparatus can be used for studying the mechanism of breakdown of organic substances between 600 ° and 1.000 ° C, for residence times in the reactor ranging from 10^{-3} to 10^{-2} sec. The results obtained are comparable with those obtained from a batch pyrolysis process.

(*) Docteur en sciences chimiques, Service de chimie générale et Carbochimie, Faculté des Sciences Appliquées C.P. 165, Université Libre de Bruxelles, avenue F. Roosevelt 50, B-1050 Bruxelles.

1. INTRODUCTION

L'étude des mécanismes et de la cinétique de la dégradation des hydrocarbures est usuellement réalisée selon deux méthodes. La première fait appel à une technique statique, où l'échantillon introduit dans un autoclave est maintenu pendant un temps long à température relativement basse ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). La seconde, en système dynamique, dilue l'échantillon dans un gaz porteur inerte qui le chasse à travers la zone chaude d'un réacteur. Le temps de séjour est court, à température élevée (de 500 à $1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les produits de réaction, en système dynamique, sont trempés et recueillis à la sortie du réacteur. Ces deux méthodes sont discontinues, les produits de réaction liquides et gazeux étant recueillis, séparés et analysés ultérieurement.

Les techniques modernes de pyrolyse font appel au couplage direct du réacteur (statique ou dynamique) et de l'instrument d'analyse (chromatographe en phase gazeuse, spectromètre de masse, analyseur IR, ou séparés ou combinés). La revue bibliographique récente effectuée par Irving [1] recouvre exhaustivement ce sujet. Quelques types de couplage se dégagent préférentiellement :

- a) pyrolyseur-chromatographe en phase gazeuse,
- b) pyrolyseur-spectromètre de masse,
- c) pyrolyseur-chromatographe en phase gazeuse - Spectromètre de masse.

Trois types de pyrolyseur peuvent être décrits :

- a) le pyrolyseur à point de Curie, où la température de travail est atteinte par l'introduction d'un couple bimétallique dans un champ magnétique;
- b) le pyrolyseur par chauffage d'un filament ou d'un feuillet métallique par effet Joule;
- c) le pyrolyseur tubulaire, en quartz ou en métal, chauffé extérieurement.

Dans les types a) et b), le chauffage de l'échantillon se fait uniquement au contact de l'élément métallique, l'enceinte est chauffée à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour assurer la vaporisation des produits de réaction. Les réactions de pyrolyse cessent dès la volatilisation de l'échantillon [2] et il est rare que les températures atteintes dépassent $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aussi, l'étude des mécanismes de pyrolyse doit-elle être effectuée, pour des temps de séjour brefs ($< 5\text{ s}$), en système dynamique dans le type d'appareillage décrit dans la littérature [3-9].

2. LA PYROLYSE EN SYSTEME DYNAMIQUE PAR CHAUFFAGE EXTERNE D'UN REACTEUR EN QUARTZ

2.1. Système dynamique discontinu

Le système est décrit dans la figure 1. L'échantillon, contenu dans le réservoir de l'injecteur, est in-

roduit en continu dans le courant de gaz vecteur et pyrolysé dans le réacteur en quartz. Les produits de craquage liquides sont refroidis à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et piégés. Les gaz sont recueillis dans une ampoule à gaz, leur volume étant mesuré par le déplacement d'une quantité équivalente de gaz inerte au travers d'un compteur à gaz.

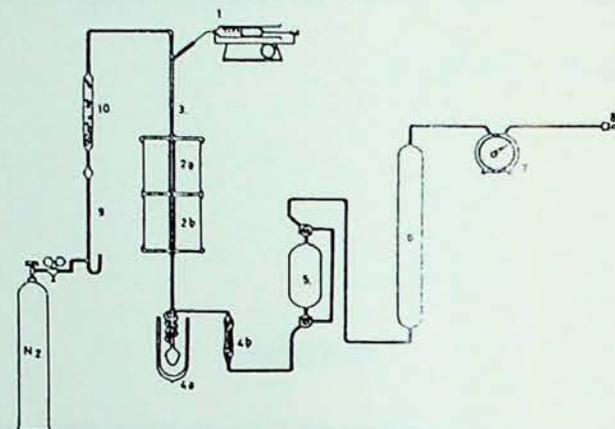


Fig. 1

Appareil de pyrolyse classique ($T > 0,2\text{ S}$)

- 1 Injecteur
- 2a Four 200°
- 2b Four $550^{\circ} \rightarrow 1000^{\circ}$
- 3 Réacteur
- 4a } Pièges à liquide
- 4b }
- 5 Piège à gaz
- 6 Ampoule à gaz de 5 litres
- 7 Compteur à gaz
- 8 Cheminée
- 9 Débitmètre à bulle de savon
- 10 Silicagel

Cette méthode nécessite des quantités de produits importantes pour obtenir un bilan de masse suffisamment précis. Les poids injectés ne peuvent être inférieurs à 5 g par mesure. On arrive ainsi, pour une campagne d'essais de 700 à $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour des temps de séjour dans le réacteur variant de $0,2$ à 2 s , à utiliser 100 g de substance à étudier.

Les techniques de piégeage comportent des erreurs potentielles dues aux pertes par évaporation des produits liquides légers (isoprène, cyclopentane, cyclopentène, ...) et aux difficultés de récupération par solvant des composés polycycliques lourds; de grandes quantités de solvant perturbent l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'avantage marqué de la technique réside dans l'analyse quantitative aisée et dans l'identification poussée des sous-produits de craquage par diverses méthodes physico-chimiques (SM, IR, RMN).

Le désavantage principal réside dans la limitation du temps de réaction qui ne peut être inférieur à $0,1\text{ s}$.

2.2. Couplage direct pyrolyseur-chromatographe en phase gazeuse

Cette technique, dite de Pyrolyse-Eclair, vu les très faibles temps de séjour étudiés ($< 0,2$ s), est décrite dans le schéma 2. Le réacteur de pyrolyse est couplé

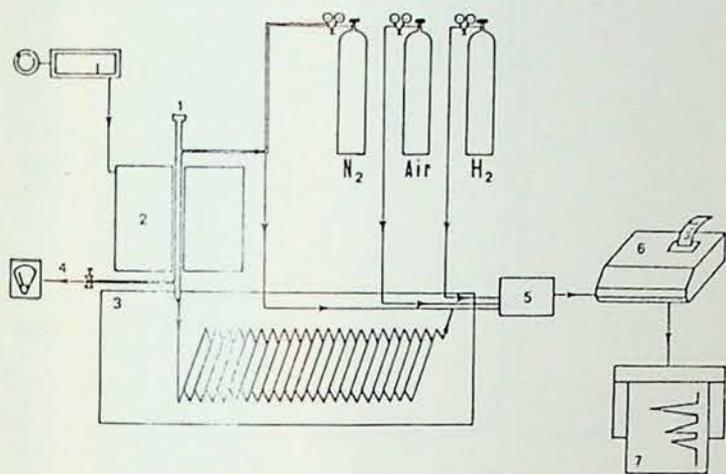


Fig. 2

Appareil de pyrolyse instantanée ($10^{-1} < T < 10^{-2}$ S)

1 : injecteur — 2 : four de pyrolyse — 3 : chromatographe — 4 : diviseur de débit — 5 : détecteur FID — 6 : intégrateur — 7 : enregistreur.

directement au bloc d'injection du chromatographe, qu'il peut remplacer. Il est balayé par le gaz vecteur du chromatographe, dans les conditions fixées par l'analyse. Les produits de pyrolyse sont entraînés et séparés sans pertes sur la colonne d'analyse.

L'injection-échelon de la substance étudiée, dans un réacteur de 1 mm de diamètre, permet des temps de séjour de 10^{-3} s, ce qui permet d'étudier les étapes initiales des réactions de craquage. Avec le même réacteur, en utilisant l'effet accélérateur de la paroi du réacteur [10], il est possible, pour un temps de séjour variant de 5×10^{-3} à 10^{-2} s, d'atteindre des taux de craquage comparables à ceux obtenus en pyrolyse discontinue (réacteur de 5 mm de diamètre).

Le désavantage de la technique réside dans la difficulté de l'analyse quantitative et de l'identification des produits de pyrolyse qui doivent passer uniquement par les conditions de l'analyse chromatographique. Cependant, un étalonnage préalable [11, 12], qualitatif et quantitatif, long et fastidieux, permet le travail dans de bonnes conditions de reproductibilité. Enfin, l'identification éventuelle de substances inconnues est possible par couplage de l'analyse chromatographique et de la spectrométrie de masse.

3. ETUDE DE LA PYROLYSE-ECLAIR COUPLEE AU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

3.1. Détermination de la température de craquage

La détermination du profil de température dans le réacteur tel que présenté dans la figure 3, permet de

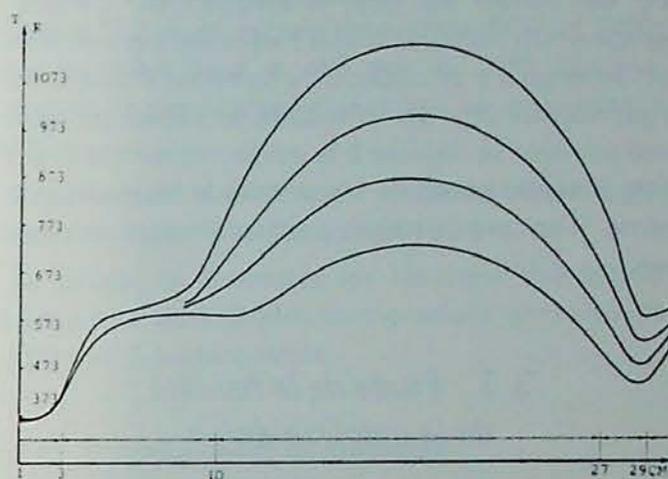


Fig. 3

Profil de température d'un réacteur en quartz à chauffage externe

déterminer une zone quasi-isotherme de 35 mm de longueur. Cette température de palier est considérée comme étant la température de travail et peut être reliée à la température externe du réacteur, mesurée par le thermocouple de contrôle du régulateur de température.

3.2. Détermination du temps de séjour dans le réacteur

Le pyrolyseur, couplé directement au chromatographe en phase gazeuse, travaille dans les conditions de pression et de débit de gaz inerte imposées par l'analyse.

Dans le cas présent, la séparation des produits de réaction se fait par passage dans une colonne capillaire en verre de 100 m de longueur, pour un diamètre intérieur de 0,5 mm. On travaille entre 0° et 250°C avec un détecteur à ionisation de flamme.

Une telle colonne d'analyse impose l'utilisation d'un diviseur de débit qui, placé entre le réacteur et la colonne, permet le passage du gaz vecteur à travers le pyrolyseur, avec des débits variant de 40 à 500 ml/min, mesurés à pression ambiante. Sachant que la pression d'entrée est de 2 à 3 kg/cm², et connaissant la longueur de la zone de pyrolyse et le diamètre du réacteur, on calcule le temps de séjour du gaz vecteur dans le réacteur.

Avec l'injection-échelon utilisée, la substance à étudier est introduite à la seringue dans le flux de gaz vecteur, la vaporisation est instantanée dans la zone de préchauffage du réacteur ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), le volume injecté est de $0,2\text{ }\mu\text{l}$. Les profils d'éluion obtenus sans colonne d'analyse, dans les conditions usuelles de travail (préchauffage : 300° , pression d'entrée : $2,5\text{ kg/cm}^2$, diamètre du réacteur : 1 mm , $d_g = 60\text{ ml/min}$) sont identiques à 750° et $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, température de travail du bloc d'injection du chromatographe. On en conclut que l'injection est instantanée, sans qu'il y ait dilution du composé étudié dans le gaz vecteur (fig. 4). Le volume de vapeur du composé pyrolysé se déplace à la même vitesse que le gaz vecteur et son temps de séjour dans le réacteur est le même. Il en sera de même pour les produits de pyrolyse.

3.3. Etude de la fiabilité de la pyrolyse-éclair

3.3.1. Fiabilité du diviseur de débit : analyse des gaz

On a injecté dans le système $0,25\text{ ml}$ (mesuré à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) d'un mélange étalon $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/1,3\text{-C}_4\text{H}_{10}$, au moyen d'une vanne calibrée du type Valco, la surface du signal étant mesurée au moyen d'un intégrateur Varian CDS 111. Dix mesures sont effectuées pour chaque essai.

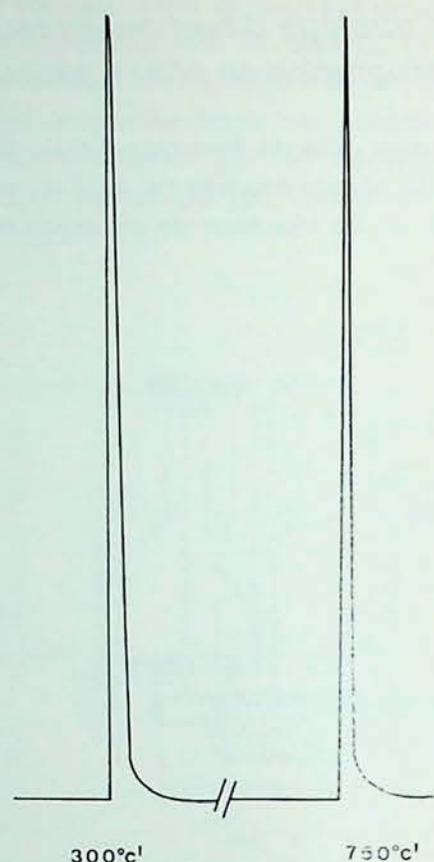


Fig. 4
Injection-échelon du cyclohexène (vitesse du papier : 10 cm^1)

Le tableau I rassemble les valeurs obtenues pour différents débits dans le réacteur à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour un débit à travers la colonne de $0,13\text{ cc/min}$.

Le tableau II rassemble les valeurs individuelles par gaz séparé, dans les mêmes conditions que précédemment.

TABLEAU I. — Reproductibilité du diviseur de débit

Débit cc^1	250	206	178	144	123	105
Surface du signal (Σ gaz)	271.312	310.610	356.158	429.504	508.726	566.241
\bar{s} (écart type)	14.212	7.579	5.966	7.143	4.040	4.549
erreur (% S)	5,24	2,44	1,68	1,66	0,79	0,80
débit colonne / débit réacteur ($\times 10^{-3}$)	5,2	6,3	7,3	9,0	10,6	12,4

TABLEAU II. — Reproductibilité du diviseur de débit

Débit cc^1	250	206	178	144	123	105
S $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	202.573	231.014	264.094	314.204	375.288	414.798
Surface relative (%)	74,66	74,37	74,15	73,15	73,77	73,25
\bar{s} $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	10.561	5.997	4.746	5.385	2.974	3.234
erreur ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$) (%)	5,0	2,6	1,8	1,7	0,8	0,8
S C_3H_8	53.425	61.465	71.042	86.632	102.648	114.965
Surface relative (%)	19,69	19,78	19,95	20,17	20,18	20,30
\bar{s} C_3H_8	2.795	1.227	1.101	2.287	880	849
erreur C_3H_8 (%)	5,2	2,0	2,6	2,6	0,9	0,7
S $1,3\text{-C}_4\text{H}_{10}$	15.316	18.130	21.020	28.667	30.790	36.479
Surface relative (%)	5,64	5,84	5,90	6,67	6,05	6,44
\bar{s} $1,3\text{-C}_4\text{H}_{10}$	876	401	315	744	517	1.293
erreur $1,3\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (%)	5,7	2,2	1,5	2,6	1,7	3,6

La figure 5 montre bien la linéarité, dans le domaine étudié, du diviseur de débit.

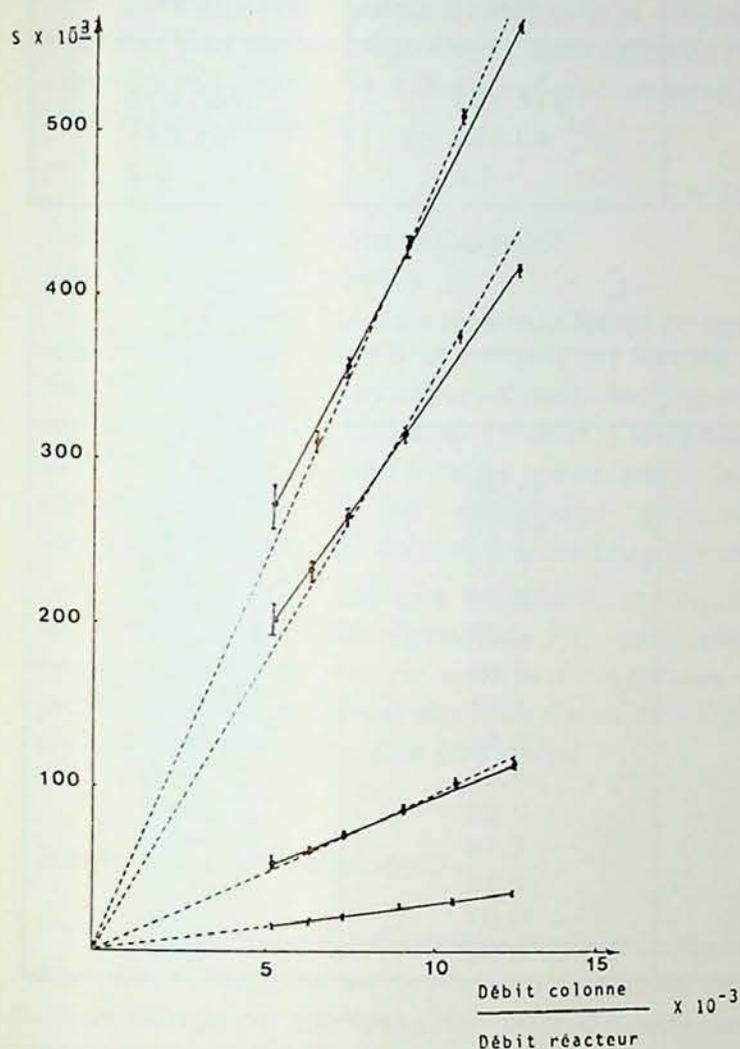


Fig. 5

Reproductibilité du diviseur de débit
Analyse des gaz

3.3.2. Fiabilité du diviseur de débit : analyse des liquides

La reproductibilité des injections d'un mélange de liquides a été testée par injections successives de 10 x

0,2 μ l du mélange pour 3 débits dans le réacteur à 300 °C. Les mesures sont rassemblées dans le tableau III.

3.4. Reproductibilité de la pyrolyse

3.4.1. Chromatographie isotherme

La reproductibilité des craquages a été vérifiée en injectant 0,2 μ l de cyclohexène entre 600 et 900° pour un débit dans le réacteur de 209 cc/min. L'analyse chromatographique a lieu en isotherme à 80 °C.

Le tableau IV rassemble les résultats obtenus par mesure du signal total (Σ pics) enregistré.

Le tableau V rassemble les résultats individuels obtenus pour les différents sous-produits de craquage à 900°, en % surface totale.

3.4.2. Reproductibilité du craquage en température programmée

La reproductibilité du craquage a été testée par craquage de 0,2 μ l de c-décane à 900 °C (105 cc/min.), pour différents programmes de température de la colonne d'analyse. Les résultats obtenus, en surface relative des principaux pics obtenus, sont rassemblés dans le tableau VI.

3.5. Conclusions

3.5.1. Diviseur de débit

Tant pour les gaz que pour les liquides, la fiabilité du diviseur de débit est excellente. L'erreur sur la

TABLEAU III. — Reproductibilité d'un mélange de liquides

Débit cc/min	200			179			117		
	<S>	\bar{s}	err %	<S>	\bar{s}	err %	<S>	\bar{s}	err %
Σ S pics	55.707	1.867	3,35	62.118	1.919	3,10	96.659	3.171	3,28
Surface relative %									
Hexane	6,31	0,07	1,0	6,22	0,07	1,1	6,53	0,06	0,9
Heptane	6,06	0,06	0,9	6,10	0,10	1,6	6,18	0,03	0,5
Octane	6,67	0,11	1,7	6,67	0,10	1,4	6,58	0,06	0,9
Benzène	24,46	0,13	0,5	24,30	0,34	1,4	24,77	0,10	0,4
Toluène	6,06	0,08	1,4	6,01	0,11	1,9	6,15	0,08	1,4
Ethylbenzène	5,84	0,09	1,6	5,90	0,11	1,9	5,59	0,08	1,5
Styrène	14,65	0,14	0,9	14,85	0,38	2,6	13,83	0,13	1,0
Cyclohexène	19,90	0,09	0,4	19,66	0,11	0,5	20,53	0,15	0,7
1,7-octadiène	10,04	0,11	1,1	10,29	0,20	2,0	9,87	0,05	0,5

TABLEAU IV. — Reproductibilité du craquage du cyclohexène

T° C	600	700	800	900
S	987.611	933.518	974.702	980.970
\bar{s}	49.934	16.466	40.955	61.081
Erreur (%)	5.1	1,8	4,2	6,2

TABLEAU V. — Reproductibilité du craquage du cyclohexène en isotherme

Essai n°	1	2	3	4
pic n° 1	31,59	32,18	31,80	32,19
2	53,83	54,26	53,28	54,09
3	0,12	0,12	0,12	0,11
4	0,07	0,09	0,10	0,08
5	0,20	0,25	0,27	0,24
6	2,51	2,67	2,83	2,43
7	0,93	0,92	1,01	0,93
8	0,14	0,14	0,15	0,12
9	4,45	4,72	4,90	4,83
10	2,65	2,68	2,88	2,75
11	3,12	1,56	2,16	1,80
12	0,12	0,14	0,18	0,16
13	0,06	0,08	0,07	0,07
14	0,06	0,07	0,08	0,07

TABLEAU VI. — Reproductibilité du craquage de la c-décaldine en température programmée

	Programme	iso 80°	iso 130°	iso 130° bis	iso 80° (5') / (5°) 180°	iso 80° (10') / (10°) 180°	iso 80° (20') / (15°) 180°	iso 80° (30') / (20°) 180°
CH ₄ /C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆	pic n° 1	35,26	30,75	32,34	29,83	29,77	32,00	31,68
1,3 butadiène	2	11,96	13,34	12,31	10,75	11,21	11,27	11,37
cyclopentadiène	3	5,45	5,39	5,46	4,82	4,71	4,72	4,84
méthyl cyclopentadiène	4	3,09	2,06	2,88	2,83	3,30	3,39	3,33
benzène	5	13,33	{ 15,41	{ 15,09	{ 12,83	11,46	11,57	11,43
1,3 cyclohexadiène	6	1,28				1,29	1,31	1,27
toluène	7	5,94	6,39	6,19	5,20	5,16	5,16	5,11
1,7 octadiène	8	1,72	2,19	1,75	1,92	1,89	1,86	1,98
éthyl benzène	9	1,40	0,97	1,30	1,34	1,29	1,32	1,29
styrène	10	1,32	1,36	1,42	1,18	1,10	1,09	1,03
c-décaldine	11	13,24	15,06	14,26	19,53	18,26	18,09	19,27

surface totale ne dépasse pas 3,5 % pour les liquides, ce qui est dans la gamme de l'erreur de mesure du volume à injecter à la seringue. La vanne d'injection paraît encore plus précise, excepté aux grands débits.

L'erreur individuelle sur chaque signal est minime pour les liquides. L'erreur absolue, en surface relative, ne dépasse pas 1 %. Cette valeur se retrouve pour l'analyse des gaz. L'erreur sur la distribution des résultats est de l'ordre de 2 %, ce qui reste à nouveau dans la gamme de l'erreur de l'instrument d'injection.

3.5.2. Pyrolyse en chromatographie isotherme

A nouveau, l'erreur sur le total des surfaces obtenues, au maximum 6 %, recouvre la gamme d'erreur de la seringue. Les résultats individuels, en surface relative, se retrouvent au 1 % près. Il faut tenir compte, dans l'établissement de cette valeur, de l'erreur introduite par la régulation de température. En effet, l'injection dans le réacteur ne se fait pas pour une température stabilisée du réacteur, mais au vol, en

cours de montée en température. L'écart, fonction de la vitesse de montée en température, est de l'ordre de $\pm 5^\circ$ par rapport à la valeur désirée pour le craquage. Pour des taux de craquage élevés, cette variation (10° absolu) peut justifier le 1 % de variation observé sur les surfaces relatives.

3.5.3. Pyrolyse en chromatographie à température programmée

Le tableau VI montre clairement les limites de fiabilité, non pas du pyrolyseur, mais de l'appareillage de mesure des surfaces. En effet, l'intégrateur exagère les pics obtenus à haute température. Cette constatation impose un étalonnage quantitatif soigneux lors du travail en température programmée.

En effet, on constate que la linéarité et l'équivalence du coefficient de réponse du FID, observées à température constante, ne sont plus respectées en programmation de température. Le réajustement des coefficients de réponse doit être réalisé.

3.5.4. Conclusions générales

L'étude du craquage thermique des hydrocarbures peut être effectuée en système dynamique, dans l'appareillage de pyrolyse-éclair couplé directement au chromatographe en phase gazeuse. L'analyse qualitative des produits de réaction sera effectuée en utilisant les indices de Kovats des signaux observés et identifiés par comparaison avec une table de référence établie dans les mêmes conditions. Il est possible, dans le cas d'identifications difficiles, d'utiliser le spectromètre de masse comme détecteur.

L'analyse quantitative pourra être effectuée aisément en chromatographie isotherme par établissement de diagrammes étalons et plus difficilement en chromatographie programmée.

4. REPRODUCTIBILITE DE LA PYROLYSE-ECLAIR COMPAREE A LA PYROLYSE DISCONTINUE

On a comparé dans la figure 6 les rendements observés en c-décaldine, benzène et BTX totaux entre 700 et 1.000°, par les deux méthodes de pyrolyse de la c-décaldine. On constate que, malgré le décalage des courbes tracées, dû à la différence de temps de séjour dans le réacteur, l'allure est identique et les maxima correspondent.

Quelques mesures effectuées avec du n-décane confirment l'équivalence des phénomènes.

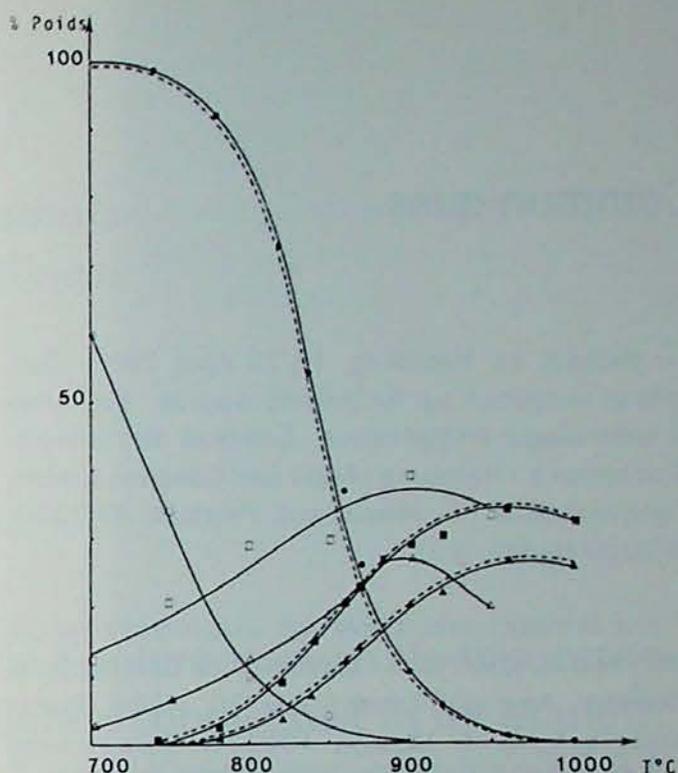


Fig. 6

Pyrolyses comparées de la cis-décaldine
c-décaldine ○ ●, BTX □ ■, benzène △ ▲
pyrolyse discontinue ———
pyrolyse éclair - - - - -

5. CONCLUSIONS GENERALES

La pyrolyse-éclair couplée à la chromatographie gazeuse apparaît comme un instrument fiable, reproductible et comparable à la technique de pyrolyse classique. Elle permet l'étude des réactions de craquage des hydrocarbures dans toute la gamme des taux de pyrolyse et sera utilisable en particulier pour l'identification des produits primaires de pyrolyse, difficiles à observer en système dynamique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.J. IRVIN. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1 (1979) 3-25 et 89-122.
- [2] E.J. LEVY. 4th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis June 1979 - Budapest - Hungary.
- [3] I. BEAUPIED et B. BLOURI. *Bull. Soc. chim. France* 5 (1972) 1955-1975.
- [4] O.M. VINNITSKII et Coll. *Neftekhimiya* 3 (1973) 422-430.
- [5] P. BREDAEL et TRAN HUU VINH. *Fuel* 3-58 (1979) 211-214.
- [6] P. BREDAEL et D. RIETVELDE. *Fuel* 3-58 (1979) 215-218.
- [7] P. BREDAEL et TRAN HUU VINH. *Fuel* (à paraître).
- [8] C.A. CRAMERS. Thèse de doctorat - Technische Hogeschool Eindhoven (1967).
- [9] C. DELAUNOIS. *Ann. Mines de Belgique* 2 (1972) 93-107.
- [10] P. BREDAEL. *Ann. Mines de Belgique* 11 (1975) 1053-1058.
- [11] P. BREDAEL. *J. H.R.C. and CC.* 5 (1982) 325-328.
- [12] H. SCHRÖDER. *J. H.R.C. and CC.* 3 (1980).

Communiqués

ENERGIE '83. Hamburg, 19-23 April 1983. Congrès et exposition sur les thèmes ci-après : Economie et technologie énergétiques - Sciences de l'énergie. S'adresser à : Hamburg Messe und Congress GmbH, Jungiusstrasse 13, Messehaus, Postfach 30 2360, D-2000 Hamburg 36.

2nd INTERNATIONAL EXHIBITION « EQUIPMENT, MACHINERY AND AUTOMATION » - Means for the Coal Industry, Donetsk, August 27-September 10, 1983. Please apply to : USSR, Moscow 107113, Sokolnicheski val 1-a, V/O « Expocentr » CCI USSR « Coal 83 ».

12e CONGRES DE LA CONFERENCE MONDIALE DE L'ENERGIE. New-Delhi, 18-23 septembre 1983. S'adresser à : The Institution of Engineers, Delhi State Centre, Bahadur Shah Zafar Marg, New-Delhi 110 002, In-

dia ou The Secretary General, World Energy Conference, 34 St James Street, London SW 1A 1HD.

CONTROL 84, Mineral/Metallurgical Processing, Los Angeles, Cal., USA, February 26-March 2, 1984. First International Symposium Modeling and Control in Mineral Processing and Process Metallurgy. Please apply to : J.A. Herbst, University of Utah, Department of Metallurgy, 412 Growing Building, Salt Lake City, Utah 84112, USA.

SYMPOSIUM INTERNATIONAL « GRANULATS » Nice (France), 21 au 23 mai 1984. Thèmes : Evaluation des besoins et ressources - Etude et exploitation des gisements - Propriétés des granulats. S'adresser à : M. L. Primel, Secr. Gén. du Symposium, 58 bld Le-fevre, F-75732 Paris Cedex 15.

XIXe Conférence Internationale des Instituts de Recherche de la Sécurité dans les Mines, Katowice, octobre 1981

Vue d'ensemble de la demi-journée consacrée
aux « Explosions de grisou et de poussières »

XIXe Internationale Konferentie van de Instituten voor Veiligheidsonderzoek in de Mijnen, Katowice, oktober 1981

Overzicht van de halve dag,
besteed aan « Mijngas- en Stofontploffingen »

Jean MAYNE (*)

Huit exposés ont été présentés; le dernier cependant, qui a trait au dégagement du grisou dans les exploitations de potasse et de sel gemme de la République Démocratique Allemande, et aux mesures de précaution qui y sont prises, ne sera pas examiné dans le présent résumé. Il passe en revue la façon dont différentes mesures de prévention des explosions de grisou, appliquées depuis longtemps dans les charbonnages, ont été transposées aux conditions particulières de ces exploitations.

Les sept autres exposés traitent de sujets très divers intéressant directement l'industrie charbonnière de l'Europe Occidentale. Nous en faisons ci-dessous une tentative de classement, avant de les résumer un à un.

1. Recherches fondamentales sur les explosions

1.1. D. Reeh. Recherches récentes concernant l'influence de la granulométrie sur les explosions de poussières de charbon.

Er werden acht uiteenzettingen gehouden. Echter wordt de laatste, die betrekking heeft op mijngas-uitwasemingen in de kali- en steenzoutontginningen in de Duitse Democratische Republiek en op de aldaar genomen voorzorgsmaatregelen, in dit overzicht niet behandeld.

Deze geeft de wijze weer waarop de verschillende maatregelen ter voorkoming van mijngasontploffingen - reeds lang in gebruik in de steenkolenmijnen - nu ook in deze ontginningen toegepast worden.

De zeven overige uiteenzettingen handelen over zeer diverse onderwerpen, die rechtstreeks de West-Europese steenkolenmijnverheid aanbelangen. Wij maken hiervan vooreerst een poging tot indeling, alvorens ze één voor één samen te vatten.

1. Fundamentele onderzoeken aangaande ont-ploffingen

1.1. D. Reeh. Recente onderzoeken betreffende de invloed van de granulometrie op de kolenstof-ontploffingen.

(*) Ir, Directeur du « Coördinatiecentrum Reddingswezen », Kempische Steenweg 555, B-3500 Hasselt.

(*) Ir, Directeur van het Coördinatiecentrum Reddingswezen, Kempische Steenweg 555, B-3500 Hasselt.
(Nederlandse vertaling : Ing. R. Vanheusden)

1.2. B. Vukanović. Contribution à l'étude de la composition des gaz et des résidus de charbon après une explosion de poussières de charbon de l'Oligocène.

2. Recherches concernant les causes des explosions

2.1. S. Büttner, H.J. Linström. Etude des charges électrostatiques comme cause des explosions de poussières ou de grisou.

2.2. W. Courtney, R. Saltzman, L. Mundell, R. Abgede. Les problèmes que pose l'inflammation par frottement dans les charbonnages des Etats-Unis.

3. Recherche concernant le ralentissement ou l'arrêt des explosions

R. Cybulska, K. Cybulski. Les arrêts-barrages à eau comme moyen de lutte contre les explosions de grisou.

4. Recherches concernant les conséquences des explosions

4.1. Effets mécaniques sur l'homme.

J. Michelis. Délimitation des chances de survie suite aux effets dynamiques des explosions dans les travaux souterrains.

4.2. Les gaz produits par les explosions.

H. Meerbach. Recherches concernant la composition des fumées d'une explosion, et l'extension qu'elles peuvent prendre.

1. RECHERCHES FONDAMENTALES

1.1. Influence de la granulométrie

Compte tenu des progrès accomplis ces dernières années, d'une part, dans la connaissance du mécanisme de la combustion et des échanges d'énergie au cours d'une explosion, d'autre part, dans la technologie de l'expérimentation, D. Reeh (R.F.A., Westfälische Berggewerkschaftskasse) a voulu donner une réponse moderne à deux questions très anciennes :

- existe-t-il une granulométrie-limite au-delà de laquelle les particules de charbon ne participent plus à une explosion ?
- existe-t-il une granulométrie « optimale », c'est-à-dire telle qu'une explosion soit la plus violente lorsque les poussières présentent cette granulométrie ?

Les expériences ont été réalisées sur des poussières de 7 classes de granulométrie différentes, classes dont les médianes (prises comme valeurs de référence) sont comprises entre $\pm 4,2$ et $190 \mu\text{m}$.

Deux séries d'expériences ont eu lieu : la première à petite échelle dans une chambre de 40 litres modifiée, la seconde dans une tuyauterie de 200 m de longueur et de 1,80 m de diamètre.

1.2. B. Vukanović. Bijdrage tot de studie van de samenstelling van de gassen en van de steenkoolresidu's na een ontploffing van kolenstof van het Oligoceen.

2. Onderzoeken naar de oorzaken van de ontploffingen

2.1. S. Büttner, H.J. Linström. Studie van de elektrostatische ladingen als oorzaak van stof- of gasontploffingen.

2.2. W. Courtney, R. Saltzman, L. Mundell, R. Abgede. De problemen, gesteld door ontvlaming, ontstaan door wrijving, in de steenkolenmijnen van de Verenigde Staten.

3. Onderzoek betreffende de vertraging of het stoppen van ontploffingen

R. Cybulska, K. Cybulski. Waterroggendels als bestrijdingsmiddel tegen mijngasontploffingen.

4. Onderzoeken betreffende de gevolgen van de ontploffingen

4.1. Mechanische uitwerkingen op de mens
J. Michelis. Afbakening van de overlevingskansen ten gevolge van de dynamische uitwerking van ontploffingen in de ondergrondse werken.

4.2. Gassen, voortgebracht door ontploffingen
H. Meerbach. Onderzoeken betreffende de samenstelling van de rookgassen na een ontploffing, evenals naar de uitbreiding die ze kunnen nemen.

1. FUNDAMENTELE ONDERZOEKINGEN

1.1. Invloed van de granulometrie

Rekening houdend met de vooruitgang van de laatste jaren, enerzijds in de kennis van het mechanisme van de verbranding en van de energie-uitwisseling tijdens een ontploffing, en anderzijds in de technologie van het experimenteren, heeft D. Reeh (BRD, Westfälische Berggewerkschaftskasse) een modern antwoord willen geven op twee zeer oude vragen :

- bestaat er een limiet-granulometrie, waarboven de koolstofdeeltjes niet meer deelnemen aan een ontploffing ?
- bestaat er een « optimale » granulometrie, d.w.z. dat een ontploffing het hevigst is wanneer de stofdeeltjes deze granulometrie hebben ?

De proeven werden uitgevoerd met stofdeeltjes van 7 verschillende klassen van granulometrie, klassen waarvan de medianen (genomen als referentiewaarden) liggen tussen $\pm 4,2$ en $190 \mu\text{m}$.

Er waren twee reeksen proefnemingen : de eerste op kleine schaal in een aangepaste kamer van 40 liter, de tweede in een buizenleiding van 200 m lengte en 1,8 m doormeter.

Dans la première, le critère retenu est « l'indice d'explosion » k_{ex} , exprimé en bar/s; dans la seconde, c'est en premier lieu la surpression due à l'explosion, et subsidiairement la vitesse et la longueur de la flamme.

Les conclusions à tirer des multiples essais effectués sont les suivantes :

- la violence d'une explosion est d'autant plus grande que la granulométrie est plus fine;
- il n'existe pas de granulométrie optimale;
- une granulométrie-limite, au-delà de laquelle une explosion de poussières ne serait plus possible, ne peut être définie : lorsque l'on ajoute de la poussière fine à une poussière de granulométrie plus importante, celle-ci peut devenir explosible alors même que la concentration en poussières fines se trouve être beaucoup plus faible que la limite inférieure d'exploisibilité.

1.2. Explosions expérimentales de poussières de lignite

B. Vukanović (Yougoslavie, Institut des Mines de Belgrade) a essayé, par des explosions en chambre de 40 litres, d'apporter une réponse à la question : dans quelle mesure les poussières participent-elles aux coups de grisou qui se produisent en mines de lignite ?

A cet effet, des explosions ont été réalisées avec une série de concentrations en poussières, comprises entre 70 et 1.500 g/m³, et l'on a examiné deux facteurs :

- d'une part, les teneurs en cendres et en matières volatiles des particules résiduelles;
- d'autre part, les teneurs en différents gaz, en particulier CO, CO₂, O₂, H₂ et CH₄.

Grâce aux mesures de teneurs en cendres et en matières volatiles qui ont été effectuées avant et après les explosions expérimentales, on espère être en mesure à l'avenir de pouvoir déterminer si, et en quelles quantités, les poussières auront participé à une éventuelle explosion de méthane.

Les mesures des concentrations en gaz ont confirmé ce que l'on pouvait prévoir expérimentalement : au-delà de la composition stoechiométrique (qui, pour les lignites examinés, se situait aux environs de 200 g/m³), la combustion est incomplète et produit beaucoup de CO; on a relevé jusqu'à 17,5 % de CO et 12,5 % de H₂, tandis que la concentration en O₂ était toujours inférieure à 2 %.

In de eerste reeks is het weerhouden criterium de « ontploffingsindex » k_{ex} , uitgedrukt in bar/s; in de tweede reeks is het vooreerst de overdruk ten gevolge van de ontploffing en in tweede instantie de snelheid en de lengte van de vlam.

De besluiten, die uit de talrijke uitgevoerde proeven kunnen genomen worden, zijn de volgende :

- de hevigheid van een ontploffing is des te groter naarmate de granulometrie fijner is;
- er bestaat geen optimale granulometrie;
- een limiet-granulometrie, waarboven een kolenstof-ontploffing niet meer mogelijk zou zijn, kan niet bepaald worden : wanneer men fijner stof toevoegt aan stof met een hogere granulometrie, kan dit ontplofbaar worden, zelfs wanneer de concentratie fijn stof veel lager ligt dan de benedengrens van ontplofbaarheid.

1.2. Experimentele ontploffingen met ligniet-stof

B. Vukanović (Joegoslavië, Mijninstituut van Belgrado) heeft getracht - door ontploffingen in een kamer van 40 liter - een antwoord te geven op de vraag : in welke mate zijn stofdeeltjes betrokken bij de mijngasuitbarstingen in ligniet-mijnen ?

Hiertoe werden ontploffingen gerealiseerd met een reeks stofconcentraties tussen 70 en 1.500 g/m³ en werden twee factoren bestudeerd :

- enerzijds, de gehalten aan as en aan vluchtige bestanddelen van de residuaire deeltjes;
- anderzijds, de gehalten aan verschillende gassen, vooral CO, CO₂, O₂, H₂ en CH₄.

Dank zij de metingen van de gehalten aan as en aan vluchtige bestanddelen, die zowel vóór als na de experimentele ontploffingen uitgevoerd werden, hoopt men in de toekomst in staat te zijn om te kunnen bepalen of - en in welke hoeveelheden - de stofdeeltjes betrokken zijn bij een eventuele methaanontploffing.

De metingen van de gaskoncentraties hebben bevestigd hetgeen men reeds kon voorzien : boven de stoechiometrische samenstelling (die voor de onderzochte lignieten ongeveer 200 g/m³ bedroeg) is de verbranding onvolledig en levert veel CO; men heeft tot 17,5 % CO en 12,5 % H₂ gemeten, terwijl de zuurstofconcentratie steeds lager lag dan 2 %.

2. CAUSES DES EXPLOSIONS

2.1. Charges électrostatiques

Vu l'utilisation croissante dans les mines de matériaux non conducteurs, voire très isolants, S. Büttner et H.J. Linström (RDA, Institut für Bergbausicherheit) désirent apporter une contribution à la définition des risques d'explosion de gaz ou de poussières que ces matériaux peuvent occasionner.

Les auteurs rappellent d'abord une série de considérations théoriques concernant l'énergie de décharge à travers un diélectrique donné : ils montrent comment on peut par calcul, pour différents mélanges de gaz ou de poussières inflammables, déterminer les intensités de champ pour lesquelles une inflammation est soit possible, soit exclue.

Les expériences qu'ils ont réalisées ont pour but d'étayer ces calculs; elles ont eu lieu avec les mélanges énumérés ci-dessous, l'énergie minimale d'inflammation de chacun d'eux étant également mentionnée :

- air-hydrogène : $\pm 20 \mu\text{J}$
- air-éthylène : $\pm 120 \mu\text{J}$
- air-méthane : $\pm 300 \mu\text{J}$.

Des essais avec des mélanges air-poussières n'ont pas été réalisés, car il est pratiquement impossible d'atteindre les 3 mJ nécessaires à leur inflammation.

Pour des mélanges dont l'énergie minimale d'inflammation est comprise entre 20 et 300 μJ , les relations suivantes ont été déterminées :

$$W = (5 \dots 7) \cdot 10^{-3} \cdot E^4$$

$$W = (2 \dots 3) \cdot 10^{-1} \cdot A^2$$

dans lesquelles :

W = énergie d'inflammation, en μJ

E = intensité du champ, en $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$

A = surface, en cm^2 .

La première conclusion à tirer de ces expériences est que les surfaces de matériaux existant dans la mine sont très supérieures à la surface minimale d'inflammation (fig. 1).

D'autre part, deux courbes ont été établies (fig. 2), qui donnent les intensités de champ en dessous desquelles une inflammation est hautement improbable. La courbe 1 correspond à ce que le CEI a appelé le domaine de faible risque d'explosion; la courbe 2, dont les valeurs s'élèvent au quart des valeurs correspondantes de la courbe 1, concerne le cas de surfaces sujettes à un processus de charge continue. Elles permettent de fixer des intensités de champ à ne pas dépasser, valeurs qui sont contrôlables avec les instruments de mesure disponibles dans l'industrie.

2. OORZAKEN VAN DE ONTPLOFFINGEN

2.1. Elektrostatische ladingen

Wegens het stijgend gebruik van niet-geleidende en zelfs zeer isolerende materialen in de mijnen, willen S. Büttner en H.J. Linström (BRD, Institut für Bergbausicherheit) een bijdrage leveren tot de bepaling van de risico's van gas- of stofontploffingen, die deze materialen kunnen veroorzaken.

De auteurs vermelden eerst een reeks theoretische beschouwingen over de ontlaadingsenergie in een bepaald diëlektrisch materiaal : zij tonen aan hoe men via berekeningen, voor verschillende mengsels van gassen of ontvlambaar stof, de veldsterkte kan bepalen waarbij een ontvlaming ofwel mogelijk ofwel uitgesloten is.

De door hen gerealiseerde proefnemingen waren bedoeld om deze berekeningen te staven; zij werden uitgevoerd met de hierna vermelde mengsels, waarbij voor ieder mengsel de minimale ontvlammingsenergie eveneens vermeld wordt :

- lucht-waterstof : $\pm 20 \mu\text{J}$
- lucht-ethyleen : $\pm 120 \mu\text{J}$
- lucht-methaan : $\pm 300 \mu\text{J}$.

Proefnemingen met lucht/stof-mengsels werden niet uitgevoerd, omdat het praktisch onmogelijk is de 3 mJ te bekomen, die nodig zijn voor ontvlaming van dergelijke mengsels.

Voor de mengsels, waarvan de minimale ontvlammingsenergie tussen 20 en 300 μJ ligt, werden de volgende verhoudingen vastgesteld :

$$W = (5 \dots 7) \cdot 10^{-3} \cdot E^4$$

$$W = (2 \dots 3) \cdot 10^{-1} \cdot A^2$$

waarin :

W = ontvlammingsenergie in μJ

E = veldsterkte in $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$

A = oppervlakte in cm^2 .

Het eerste besluit dat uit deze proefnemingen kan getrokken worden is dat de oppervlakten van de bestaande materialen in de mijnen veel groter zijn dan de minimale ontvlammingsoppervlakte (fig. 1).

Anderzijds werden er twee krommen opgesteld (fig. 2) die de veldsterkte weergeven, beneden dewelke een ontvlaming hoogst onwaarschijnlijk is. Kromme 1 beantwoordt aan hetgeen het IEC het gebied met een zwak ontploffingsrisiko genoemd heeft; kromme 2, waarvan de waarden slechts één vierde bereiken van de overeenkomstige waarden van kromme 1, heeft betrekking op oppervlakten, onderworpen aan een voortdurende lading. Zij maken het mogelijk om de veldsterkte vast te leggen, die niet mag overschreden worden; deze waarden zijn controleerbaar met de meetinstrumenten waarover de industrie beschikt.

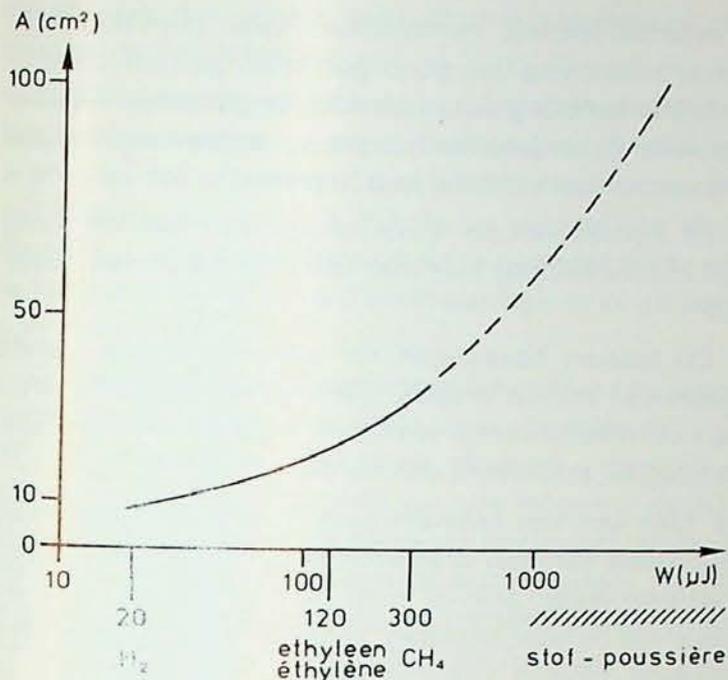


Fig. 1

En ordonnée : Surface minimale de décharge (A) en fonction de l'énergie minimale d'inflammation (W).

Ordinaat : Minimale ontladingsoppervlakte (A) in functie van de minimale ontvlammingsenergie (W).

2.2. Inflammations par frottement

L'énergie minimale d'inflammation d'un mélange air-poussières étant de 10 à 100 fois supérieure à celle d'un mélange air-méthane, il est pratiquement certain que la présence de méthane est associée à tous les cas connus d'inflammation par frottement.

Les chercheurs du US Bureau of Mines ont porté leurs recherches en laboratoire dans quatre directions :

- Formation d'un mélange inflammable;
- Inflammation de ce mélange;
- Moyens de stopper cette inflammation;
- Inertisation du chantier.

a) Des expériences nombreuses ont été réalisées concernant l'aérage des chantiers (il s'agit de chantiers en cul-de-sac avec abattage par mineur continu), par exemple par diffuseurs asymétriques et par ventilateurs réaspirant l'air à proximité immédiate du front. C'est en effet par une ventilation adéquate que l'on peut le mieux empêcher la formation de mélanges inflammables.

b) Des essais ont été réalisés avec un grand nombre de combinaisons de multiples facteurs : la matière dont sont faits les pics, leur forme, et à quel point ils sont aiguisés, ainsi que le type de contact outil-terrain. On en tire les conclusions générales suivantes :

- des inflammations par frottement sont possibles avec pratiquement n'importe quelle matière d'outils;

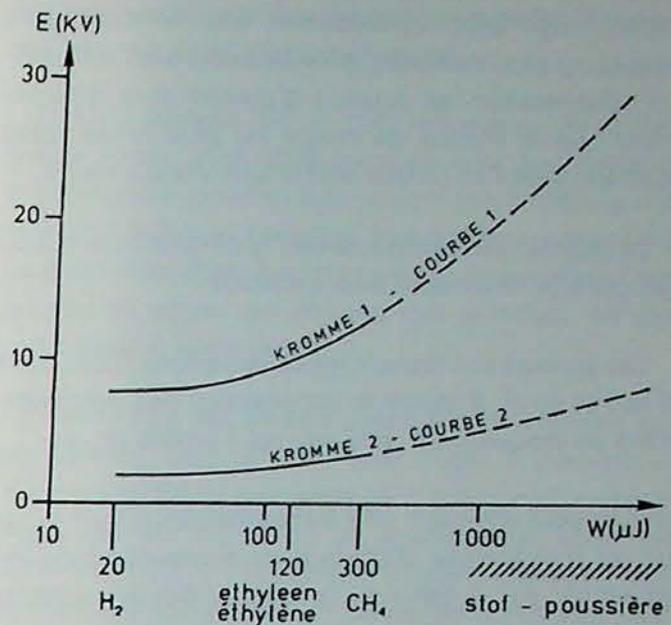


Fig. 2

En ordonnée : Intensité limite de champ (E) en fonction de l'énergie minimale d'inflammation (W).

Ordinaat : Limiet-veldsterkte (E) in functie van de minimale ontvlammingsenergie (W).

2.2. Ontvlammingen door wrijvingen

Vermits de minimale ontvlammingsenergie van een lucht/stof-mengsel tien- tot honderdmaal hoger ligt dan deze van een lucht-methaan-mengsel, is de aanwezigheid van methaan praktisch zeker verbonden aan alle gekende gevallen van ontvlaming door wrijving.

De onderzoekers van het US Bureau of Mines hebben hun laboratoriumproeven in vier richtingen uitgevoerd :

- Ontstaan van een ontvlambaar mengsel;
- Ontvlaming van dit mengsel;
- Middelen om deze ontvlaming te stoppen;
- Inertisatie van de werkplaats.

a) Er werden talrijke proefnemingen uitgevoerd betreffende de verluchting van de werkplaatsen (het gaat hier over doodlopende werkplaatsen met « continuous miners », bijvoorbeeld met behulp van asymmetrische verdelers en van ventilators die de lucht in de onmiddellijke nabijheid van het front opnieuw aanzuigen. Door een goed aangepaste verluchting kan men inderdaad het best het ontstaan van ontvlambare mengsels beletten.

b) Er werden ook proeven gedaan met een groot aantal combinaties van allerlei factoren : het materiaal waarvan de beitels gemaakt zijn, hun vorm, in welke mate ze geslepen zijn, evenals het type van contact werktuig/terrein. Men kan de volgende algemene besluiten trekken :

- ontvlaming door wrijving is mogelijk met praktisch iedere werktuigmaterie;

- des pics usés provoquent une inflammation beaucoup plus aisément que des outils bien affûtés;
- l'inflammation se produit d'autant plus difficilement que la vitesse de coupe est plus faible, sans toutefois que l'on puisse définir une vitesse-limite.

Le rôle de la température de l'outil lui-même n'a pu encore être déterminé avec certitude.

Les auteurs confirment les observations faites dans d'autres pays, à savoir la suppression des inflammations en dirigeant un jet d'eau sur l'arrière du pic.

c) On peut éteindre une inflammation si l'on dirige un jet d'extincteur chimique ou d'une combinaison eau-azote sur le cœur de la flamme dès la naissance de celle-ci; mais de nombreux essais devront encore être faits pour produire des systèmes applicables et acceptables pour l'exploitant.

d) Rendre inerte la zone du front par pulvérisation d'eau en permanence semble techniquement possible, et des recherches sont en cours dans ce sens.

3. ARRETS-BARRAGES A EAU CONTRE COUPS DE GRISOU

R. Cybulska et K. Cybulski (Pologne, Mine Expérimentale Barbara) rappellent d'abord les travaux du professeur W. Cybulski au sujet de l'influence des arrêts-barrages à poussières stériles sur des coups de grisou : ceux-ci ne sont normalement pas arrêtés par les arrêts-barrages ordinaires.

Sont présentés ensuite les résultats de recherches récentes ayant comme buts :

- de déterminer la possibilité d'arrêter ou de limiter l'extension d'un coup de grisou au moyen d'arrêts-barrages à eau;
- de rechercher la localisation optimale de ces derniers.

Les explosions étaient réalisées dans une galerie souterraine de la mine Barbara, dans laquelle était ménagée une chambre d'un volume de 50 m³, 100 m³ ou 200 m³, remplie d'un mélange à 9 ± 0,5 % de CH₄. Les arrêts-barrages étaient constitués de 2 à 8 rangées de 2 ou 3 augets de 40 litres, représentant une quantité d'eau comprise entre 30 et 90 litres par m² de section de galerie; ils pouvaient être placés à quatre endroits différents : dans la chambre remplie de CH₄, juste au-delà de cette chambre, à une certaine distance de celle-ci, ou à cheval sur la limite de la chambre.

Des explosions de référence furent d'abord effectuées, de façon à déterminer l'extension de la flamme en l'absence de toute action extinctrice. Les résultats

- versleten beitels veroorzaken veel gemakkelijker een ontvlaming dan goed geslepen gereedschap;
- de ontvlaming doet zich minder gemakkelijk voor wanneer de snijsnelheid lager is, echter zonder dat men een limiet-snelheid kan bepalen.

De invloed van de temperatuur van het werktuig zelf heeft men nog niet met zekerheid kunnen bepalen.

De auteurs bevestigen de waarnemingen, reeds gedaan in andere landen, namelijk het supprimeren van de ontvlaming, wanneer men een waterstraal richt op de achterkant van de beitel.

c) Men kan een ontvlaming doven wanneer men een straal van een chemisch blustoestel of van een mengsel water/stikstof richt op het midden van de vlam van bij haar ontstaan; maar er zullen nog talrijke proeven moeten verricht worden om systemen te ontwikkelen die voor de exploitant toepasbaar en aanvaardbaar zijn.

d) De zone van het front inert maken door een permanente waterverstuiving schijnt technisch mogelijk, en er zijn opzoekingen bezig in deze richting.

3. WATERTROGGRENDELS TEGEN MIJNGASONTPLOFFINGEN

R. Cybulska en K. Cybulski (Polen, Proefmijn Barbara) herinneren eerst aan het werk van prof. W. Cybulski over de invloed van steenstofgrendels op mijngasontploffingen : deze worden gewoonlijk niet tegengehouden door de gebruikelijke grendels.

Vervolgens worden de resultaten medegedeeld van recente opzoekingen die tot doel hadden :

- de mogelijkheden te bepalen om door middel van watertroggrendels de uitbreiding van een mijngasontploffing te stoppen of te beperken;
- de optimale plaatsing van deze grendels te zoeken.

De ontploffingen werden gerealiseerd in een ondergrondse galerij van de mijn Barbara, waar men kamers had ingericht met een volume van 50 m³, 100 m³ of 200 m³, gevuld met een mengsel van 9 ± 0,5 % CH₄. De (water)troggrendels bestonden uit 2 tot 8 rijen van 2 of 3 bakken van 40 liter, hetgeen overeenstemt met een hoeveelheid water tussen 30 en 90 liter per m² galerijsectie. Zij konden op 4 verschillende plaatsen opgesteld worden : in de met CH₄ gevulde kamer, juist voorbij deze kamer, op een bepaalde afstand ervan, of deels in en deels buiten de kamer.

Er werden eerst referentie-ontploffingen uitgevoerd, ten einde de uitbreiding van de vlam te bepalen bij ontbreken van enige blussende actie. De re-

de chacun des essais sont ensuite comparés à ces longueurs de référence.

Dans le cas des chambres courtes (50 ou 100 m³), les arrêts-barrages situés à l'intérieur de la chambre n'ont pas été efficaces. Dans tous les autres cas, il y eut diminution jusqu'à 50 % de la longueur de la flamme. L'efficacité dépend de la quantité d'eau, de la longueur de la zone d'arrêt-barrage et de sa position dans la galerie.

Une autre série d'expériences fut réalisée en épanchant, immédiatement au-delà de la chambre de 100 m³, de la poussière (50 % de charbon « Barbara » très fin et 50 % de stériles) sur une longueur de 40, 60 ou 80 m. Des arrêts-barrages contenant de 40 à 60 litres/m² de section étaient installés dans les 10 premiers mètres au-delà de la chambre. Si, dans ces conditions, la longueur de flamme fut toujours plus grande qu'en l'absence de poussières, il n'y eut cependant dans aucun cas initiation d'un coup de poussières.

4. CONSEQUENCES DES EXPLOSIONS

4.1. Chances de survivre à une explosion

J. Michelis (R.F.A., Versuchsrubengesellschaft) a réalisé des recherches bibliographiques et surtout expérimentales concernant les effets d'une explosion sur un être humain.

Rappel théorique : la pression due à une explosion diminue exponentiellement en fonction de la distance et en fonction du coefficient d'amortissement des galeries.

Recherches bibliographiques : peu importantes, les sources disponibles concernent surtout des expérimentations sur animaux, réalisées en surface.

Recherches expérimentales : au moyen de mannequins anthropométriques, au fond de la mine. Par comparaison entre des témoignages de mineurs ayant survécu à une explosion et quelques essais indicatifs, la pression à laquelle furent soumis les mannequins fut fixée aux environs de 0,3 bar (au-delà, la distance à laquelle un homme serait projeté devient trop importante).

Les effets d'une explosion sur l'homme (le mannequin) dans différentes positions (debout, assis, agenouillé, partiellement protégé par un obstacle) ont été mesurés au moyen des paramètres suivants : valeurs des accélérations dans la tête et la poitrine, distance et vitesse de projection, et subsidiairement mesure des forces et du bruit.

sultaten van elk der proefnemingen worden dan vergeleken met deze referentie-lengten.

In korte kamers (50 of 100 m³) waren de in dergelijke kamer geplaatste grendels niet doeltreffend. In alle andere gevallen was er een vermindering met zelfs tot 50 % van de lengte van de vlamuitbreiding. De doeltreffendheid hangt af van de hoeveelheid water, van de lengte van de zone met grendels, en van hun plaatsing in de galerij.

Er werd nog een andere reeks proefnemingen gedaan, waarbij stof (50 % zeer fijne « Barbara »-steenool en 50 % inert stof) gestrooid werd over een lengte van 40, 60 of 80 m, onmiddellijk vanaf de kamer van 100 m³. Er werden troggen geplaatst met 40 à 60 liter/m² sectie over de eerste tien meter juist voorbij de kamer. Wanneer bij deze proefvoorwaarden de lengte van de vlam toch nog groter was dan in afwezigheid van stof, dan heeft men nochtans in geen enkel geval een begin van stofontploffing gekend.

4. GEVOLGEN VAN ONTPLOFFINGEN

4.1. Kans om een ontploffing te overleven

J. Michelis (BRD, Versuchsrubengesellschaft) heeft bibliografische en vooral experimentele onderzoeken verricht omtrent het effect van een ontploffing op een menselijk wezen.

Theoretisch aspect : de druk, veroorzaakt door een ontploffing, vermindert exponentieel in functie van de afstand en in functie van de dempingscoëfficiënt van de galeries.

Bibliografische onderzoeken : weinig belangrijk; de beschikbare bronnen handelen vooral over de experimenten met dieren, welke bovengronds gerealiseerd werden.

Experimentele onderzoeken : door middel van antropometrische poppen in de ondergrond. Door het vergelijken van getuigenissen van mijnwerkers die een ontploffing overleefd hebben en enkele indicatieve proeven, is gebleken dat de druk, waaraan de poppen moeten onderworpen worden, dient vastgelegd op ongeveer 0,3 bar (boven deze druk, wordt de afstand waarover een man wordt weggeslingerd zeer belangrijk).

De gevolgen van een ontploffing op de man (pop) in verschillende houdingen (rechtopstaand, gezeten, geknield, gedeeltelijk beschermd door een voorwerp) werden gemeten door middel van volgende parameters : waarden van de versnellingen in het hoofd en de borstkas, afstand en snelheid van het wegslingeren en, bijkomend, meting van de kracht en van het lawaai.

Il résulte de ces mesures que :

- un homme debout est projeté à 5 ou 6 m, à une vitesse de l'ordre de 6 m/s, et les accélérations causées à la tête par la chute atteignent le niveau de la fracture du crâne;
- un homme assis ou partiellement protégé, ou a fortiori couché, est soumis à des sollicitations beaucoup moins intenses.

Les deux conclusions les plus importantes, du point de vue pratique, à tirer de ces expériences sont les suivantes :

- seuls des casques munis d'une jugulaire cédant à une pression dynamique supérieure à 0,35 bar peuvent protéger avec une certaine efficacité la tête d'un homme projeté par une explosion;
- le mineur qui percevrait à temps les manifestations d'une explosion pourrait trouver le salut, non pas dans la fuite, mais en se couchant ou en cherchant abri derrière un obstacle fixe (niche, mur, rigole profonde...).

4.2. Fumées d'une explosion : composition - extension

A côté des effets thermiques et mécaniques, ce sont les gaz toxiques qui présentent un des plus grands risques consécutifs à une explosion. Pour limiter le personnel exposé à ces gaz, on impose une division de l'aérage. Mais - et on l'oublie parfois - les pressions engendrées par une explosion sont sans commune mesure avec les pressions d'aérage, si bien que celui-ci est totalement perturbé, au moins pendant quelques secondes. En République Fédérale d'Allemagne, une distance minimale de 200 m est prescrite entre l'entrée d'un quartier d'aérage et son premier chantier. Le but des recherches entreprises par H. Meerbach (R.F.A., Versuchsgrubengesellschaft) était de déterminer à quelle distance un arrêt-barrage devrait se trouver de l'entrée du quartier pour éviter la contamination par des gaz dangereux de l'entrée d'air d'autres parties de la mine.

L'auteur décrit d'abord en détail le quartier de la mine Tremonia où eurent lieu les expériences, et l'organisation de celles-ci. Des explosions de diverses puissances ont été réalisées, provoquant des surpressions comprises entre 0,5 bar et 6 bar; elles eurent lieu dans des galeries présentant diverses directions vis-à-vis du courant d'air existant, celui-ci ayant une vitesse soit de 1 m/s, soit de 2 m/s. Dans

De resultaten van de metingen waren als volgt :

- een rechtopstaande man wordt met een snelheid met een grootheidsorde van 6 m/s over een afstand van 5 of 6 m weggeslingerd, en de door het vallen veroorzaakte versnellingen in het hoofd kunnen een schedelbreuk veroorzaken;
- een man, die zit of gedeeltelijk beschermd is en a fortiori ook een liggende man, is onderworpen aan veel minder intense krachten.

De twee belangrijkste besluiten, gezien uit praktisch oogpunt, welke wij uit deze experimenten kunnen trekken, zijn de volgende :

- enkel van een stormband voorzien helmen, geschikt voor dynamische drukken boven de 0,35 bar, kunnen met een zekere doeltreffendheid het hoofd beschermen van een man die door een ontploffing weggeslingerd wordt;
- een mijnwerker die tijdig zou aanvoelen dat zich een ontploffing kan voordoen, zou redding kunnen vinden, niet door te vluchten, maar door zich neer te leggen of bescherming te zoeken achter een vaste hindernis (nis, muur, diepe gracht...).

4.2. Ontploffingsgassen : samenstelling - uitbreiding

Naast de thermische en mechanische effecten, zijn het de toxische gassen die één van de bijkomende grote risico's van een ontploffing vertegenwoordigen. Om het personeel te beperken, dat aan deze gassen blootgesteld wordt, legt men een verdeling van de verluchting op. Maar, en men vergeet het soms, de door een ontploffing voortgebrachte drukken zijn van een heel andere orde van grootte dan deze van de verluchting, zodanig dat deze gedurende minstens enkele seconden totaal verstoord is. In West-Duitsland is een minimum afstand van 200 m voorgeschreven tussen het begin van de verluchtingszone en haar eerste werkplaats. Het doel van de onderzoeken, ondernomen door H. Meerbach (B.R.D. Versuchsgrubengesellschaft), was te bepalen op welke afstand van de ingang van de verluchtingsafdeling een grendel zich zou moeten bevinden om verontreiniging van de ingaande lucht naar andere delen van de mijn door gevaarlijke gassen te vermijden.

De auteur beschrijft allereerst in detail de zone van de mijn Tremonia waar de experimenten hebben plaatsgevonden alsmede de organisatie van deze proeven. Ontploffingen van verschillende intensiteit werden gerealiseerd, die overdrukken opwekten, begrepen tussen 0,5 en 6 bar. Zij vonden plaats in galerijen met verschillende richtingen ten opzichte van de bestaande verluchting, die een snelheid had ofwel van 1 m/s, ofwel van 2 m/s. In alle gevallen

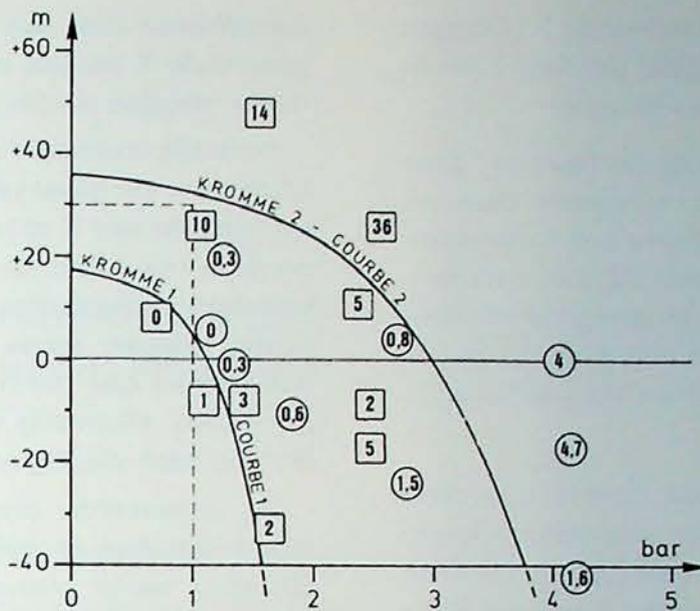


Fig. 3

Pourcentage de gaz provenant de l'explosion

| | pour $v = 1$ m/s
 O pour $v = 2$ m/s

Limite de 1 %

courbe 1 pour $v = 1$ m/s

courbe 2 pour $v = 2$ m/s

En abscisse : Surpression maximale due à l'explosion

En ordonnée : Distance du point d'arrêt de la flamme par rapport à la bifurcation.

Percentage van het gas, afkomstig van de ontploffing

| | voor $v = 1$ m/s
 O voor $v = 2$ m/s

Limiet van 1 %

Kromme 1 voor $v = 1$ m/s

Kromme 2 voor $v = 2$ m/s

Abscis : Maximale overdruk, veroorzaakt door de ontploffing

Ordinaat : Afstand van het stoppunt van de vlam ten opzichte van de tweesprong.

tous les cas, la quantité d'air passant par le quartier où avait lieu l'explosion était de l'ordre du tiers du débit total passant par la bifurcation.

D'abord deux conclusions générales : le résultat des expériences n'était influencé ni par la direction de l'explosion par rapport au sens du courant d'air ni par le type d'arrêt-barrage utilisé (pour autant bien sûr qu'il arrêtât la flamme).

Le résultat le plus intéressant de ces expériences est résumé par la figure 3, où chaque explosion peut être représentée par un point, à savoir par la conjugaison de la surpression créée (en abscisses) et du point d'arrêt de la flamme par rapport à la bifurcation (en-deçà de celle-ci : ordonnées négatives; au-delà : ordonnées positives).

Sur cette figure, chacune des courbes est le lieu géométrique des explosions ayant entraîné une contamination du courant d'air vers les autres quartiers par une quantité de gaz égale à 1 % des gaz provenant de l'explosion; la courbe 1 concerne les explosions dans un courant d'air de 1 m/s; la courbe 2, dans un courant d'air de 2 m/s. Le choix de la valeur de 1 % est basé sur les considérations suivantes : une explosion produit quelques centaines de m^3 de CO ; compte tenu des débits existant généralement dans une mine moderne, une contamination de l'entrée d'air des autres quartiers par 1 %, c'est-à-dire

was de hoeveelheid lucht, die de afdeling waar de ontploffing had plaatsgevonden doorstroomde, van groothedsoorde van een derde van het totaal debiet vóór de tweesprong.

Allereerst twee algemene besluiten : de resultaten werden niet beïnvloed, noch door de richting van de ontploffing ten opzichte van de luchtstroom, noch door het gebruikte soort grendel (natuurlijk voor zover hij de vlam stopte).

De interessantste resultaten van deze experimenten zijn verzameld in figuur 3, waar elke ontploffing kan voorgesteld worden door een punt, namelijk door de samenvoeging van de geschapen overdruk (abscis) en het stoppunt van de vlam ten opzichte van de tweesprong (aan de ene zijde hiervan : negatieve ordinaten; aan de andere zijde : positieve ordinaten).

Op deze figuur is elke kromme de geometrische plaats van de ontploffingen, die een verontreiniging van de luchtstroom naar de andere zones met zich meebrachten, gelijk aan 1 % van de gassen, afkomstig van de ontploffing. De kromme 1 beschouwt de ontploffingen in een luchtstroom van 1 m/s, de kromme 2 in een luchtstroom van 2 m/s. De keuze van de waarde van 1 % is gebaseerd op de volgende overwegingen : een ontploffing produceert enkele honderden m^3 CO ; rekening houdend met de algemeen bestaande debieten in een moderne mijn, zal een verontreiniging van de intredende lucht naar andere zones met 1 %, d.w.z. met enkele m^3 , over-

quelques m³, correspond à une teneur de 1.000 ppm CO pendant 1 minute ou 500 ppm pendant 2 minutes, ce qui est sans danger pour l'homme.

Exemple concret d'utilisation de ces courbes : dans le cas d'une explosion molle, survenant dans un courant d'air de 2 m/s, provoquant une surpression de 1 bar, et dont la flamme s'arrête 30 m au-delà de la bifurcation, l'entrée d'air des quartiers situés au-delà de cette dernière se chargera d'une quantité de gaz inférieure à 1 % des gaz provenant du quartier où a eu lieu l'explosion.

Les expériences réalisées ont montré que cette « charge » de 1 % n'est pas dépassée lorsque l'explosion est arrêtée par un arrêt-barrage dont les augets les plus éloignés se trouvent à environ 50 m en-deçà de la bifurcation.

Enfin, outre le CO, ont aussi été mesurées les concentrations en CO₂, et le rapport CO/CO₂ en a été déduit de façon continue. Porté en graphique en fonction de la pression développée par l'explosion, ce rapport montre une très grande dispersion, et il est difficile d'en tirer des conclusions précises. En règle générale, il semble cependant que le rapport CO/CO₂ est d'autant plus grand que l'explosion a été plus violente.

eenstemmen met een gehalte van 1.000 ppm CO gedurende 1 minuut of 500 ppm gedurende 2 minuten, hetgeen zonder gevaar is voor de mens.

Konkreet voorbeeld omtrent het gebruik van deze krommen : het geval van een lichte ontploffing in een luchtstroom van 2 m/s, die een drukverhoging veroorzaakt van 1 bar en waarbij de vlam dooft 30 m voorbij de tweesprong. De uittrekkende lucht naar de verder gelegen zones zal belast worden met een hoeveelheid gas, die minder dan 1 % bedraagt van de gassen, afkomstig van de afdeling waar de ontploffing heeft plaatsgevonden.

De uitgevoerde proefnemingen hebben aangetoond dat deze « belasting » van 1 % niet overschreden wordt wanneer de ontploffing gestopt wordt door een grendel waarvan de verst verwijderde waterbakken zich ongeveer 50 m voorbij de tweesprong bevinden.

Tenslotte werden, behalve CO, eveneens de concentraties CO₂ gemeten, en de verhouding CO/CO₂ werd op een continue manier berekend. Grafisch voorgesteld in functie van de druk, ontwikkeld door de ontploffing, toont deze verhouding een zeer grote spreiding en is het moeilijk juiste besluiten te trekken. Als algemene regel blijkt de verhouding CO/CO₂ des te groter naarmate de ontploffing heviger is geweest.

Programme de recherche de la Commission Européenne
« Valorisation Chimique et Physique du Charbon »

Onderzoekprogramma van de Europese Commissie
« Chemische en Fysische Veredeling van Steenkool »

Rapporteur : J.C. Whitehead (*)

RESUME

La Commission des Communautés Européennes finance un programme de recherche intitulé « Valorisation chimique et physique du charbon ». Les organismes de recherche de six Etats membres participent à ce programme. Conformément à la procédure établie, les participants se sont rencontrés à Bruxelles en janvier 1982 pour échanger et discuter les résultats de leurs recherches. Une quinzaine de rapports ont été présentés à l'occasion d'une Table Ronde. Les sujets traités couvraient différents domaines allant de l'étude des mécanismes de réaction mis en œuvre lors de l'hydrogénopyrolyse et de la liquéfaction du charbon à l'évaluation des brais pour électrodes et à la préparation de granulats ultra-légers à partir des stériles de l'industrie houillère. Le présent document résume ces rapports et passe en revue leur signification.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften finanziert ein Forschungsprogramm mit dem Titel « Chemische und physikalische Veredlung von Kohle ». An dem Programm beteiligen sich For-

(*) National Coal Board, Coal Research Establishment, United Kingdom.

SAMENVATTING

De Commissie van de Europese Gemeenschappen financiert een onderzoekprogramma getiteld « Chemische en fysische veredeling van steenkool ». Onderzoekorganisaties in zes Lid-Staten nemen aan het programma deel en overeenkomstig een vastgestelde procedure zijn de deelnemers in januari 1982 te Brussel bijeengekomen voor bespreking en uitwisseling van hun bevindingen. Op een Rondetafelbijeenkomst werden in totaal 15 uiteenzettingen gehouden; de onderwerpen varieerden van het onderzoek van de reactiemechanismen die gepaard gaan met waterstofpyrolyse en vloeibaarmaking tot de evaluatie van pek als electrodebindmiddel en de produktie van lichte granulaten uit steenkoolafval. Dit document bevat een samenvatting van de inhoud van de verhandelingen en een overzicht van de betekenis daarvan.

SUMMARY

The Commission of European Communities finances a research programme entitled « Chemical and Physical Valorisation of Coal ». Research organisations within six member countries are participating

schungsstellen aus sechs Mitgliedsländern; die Teilnehmer trafen sich im Januar 1982 in Brüssel nach einem vereinbarten Verfahren zur Erörterung und zum Austausch ihrer Ergebnisse. Auf einer Aussprache am runden Tisch wurden insgesamt 15 Dokumente vorgelegt; die Themen reichten von der Untersuchung der Reaktionsmechanismen der Wasserstoffpyrolyse und Verflüssigung bis zu der Beurteilung eines Pech-Bindemittels für Elektroden und der Herstellung leichter Granulate aus Kohlenabfällen. In diesem Dokument sind die Inhalte der Berichte zusammengefasst und ihre Bedeutung beschrieben.

in the programme and according to an established procedure participants met in Brussels in January 1982 to discuss and exchange their findings. A total of fifteen papers were presented at a « round table » meeting; topics varied from the investigation of the reaction mechanisms associated with hydrogenopyrolysis and liquefaction to the assessment of electrode binder pitch and the production of light weight granulates from coal waste. This paper summarises the contents of the papers and reviews their significance.

0. INTRODUCTION

La Commission des Communautés Européennes donne aux Etats membres la possibilité de procéder à des recherches et finance dans ce cadre un programme de « Valorisation chimique et physique du charbon ». Au début de 1982, ce programme comprenait 17 projets en cours d'exécution par les organismes de recherche et des universités de la Communauté. Afin de stimuler les travaux et d'éviter les recherches doubles, les participants sont tenus d'échanger et de discuter les résultats de leurs recherches. Des Tables Rondes sont donc prévues annuellement pour présenter et discuter des rapports choisis de façon à constituer une sélection représentative de l'ensemble du programme.

Une Table Ronde a été organisée à Bruxelles les 12 et 13 janvier 1982. Elle regroupait quelque 25 délégués de Belgique, de France, d'Italie, de République fédérale d'Allemagne, des Pays-Bas et du Royaume-Uni. Le présent document résume les 15 rapports présentés et évalue l'importance des travaux. La liste des titres et des auteurs de ces rapports figure au point 4.

1. OBJET DE LA RECHERCHE SUR LE CHARBON

Bien que le charbon ait été supplanté par le pétrole au cours des trois dernières décennies, il a derrière lui une longue histoire comme matière de base pour la production de produits carbonés, de carburants et de produits chimiques de base. Même si la gazéification et, dans une moindre mesure, la liquéfaction furent exploitées à l'échelle industrielle, la carbonisation avait été le principal procédé de conversion du charbon jusqu'à présent.

La recherche fondamentale sur le charbon, qui a débuté il y a bien plus d'un siècle, a fait preuve d'une

0. INLEIDING

De Commissie van de Europese Gemeenschappen steunt de onderzoekwerkzaamheden van de Lid-Staten en financiert in dit verband een programma getiteld « Chemische en fysische veredeling van steenkool ». Begin 1982 omvatte dit programma 17 projecten die werden uitgevoerd door onderzoekinstellingen en universiteiten in de Gemeenschap. Ten einde de werkzaamheden te stimuleren en doublures te voorkomen zijn de deelnemers verplicht de resultaten van hun onderzoekingen uit te wisselen en te bespreken. Eenmaal per jaar wordt bijgevolg een Rondetafelbijeenkomst gehouden waar een overzicht wordt gegeven van het volledige programma aan de hand van lezingen met bespreking.

Op 12 en 13 januari 1982 vond te Brussel een Rondetafelbijeenkomst plaats die werd bijgewoond door ongeveer 25 afgevaardigden uit België, Frankrijk, Italië, de Duitse Bondsrepubliek en het Verenigd Koninkrijk. In dit verslag wordt de inhoud van de 15 verhandelingen samengevat, terwijl tevens de betekenis van de werkzaamheden wordt belicht. Deel 4 bevat een lijst van de titels en auteurs.

1. DOEL VAN HET STEENKOOLONDERZOEK

Steenkool is weliswaar in de laatste drie decennia grotendeels vervangen door olie, maar dit materiaal werd al vroeger gebruikt voor omzetting in koolstofprodukten, brandstoffen en chemische grondstoffen. In het verleden was het primaire conversieproces verbranding, hoewel vergassing en in geringere mate liquefactie eveneens op commerciële schaal plaatsvonden.

Fundamenteel steenkoolonderzoek, dat al meer dan 100 jaar wordt verricht, is gezien de zeer complexe

extrême vitalité quand on considère la complexité de cette matière qu'est le charbon. Le charbon est en effet un produit hétérogène aux caractéristiques très variables, et de poids moléculaire élevé. L'analyse de sa structure de base est donc difficile. De plus, du fait de sa nature ingrate, les réactions de conversion du charbon s'effectuent inévitablement dans des conditions relativement sévères. En raison de ces difficultés, les procédés de conversion du charbon disponibles ont été mis au point sans que l'on connaisse précisément la nature de la « molécule de charbon » ou le comportement du charbon dans divers environnements réactionnels.

Avec la prise de conscience de la grande importance future du charbon pour la production de carburants et de produits chimiques de base, on assiste à une reprise de la demande de recherche fondamentale pour s'assurer des possibilités de développement de procédés de conversion du charbon efficaces, avec une conversion sélective fiable. Le programme de recherche « Valorisation chimique et physique du charbon » est destiné à répondre à cette demande. Il comprend notamment des sujets tels que la caractérisation du charbon et des produits houillers, l'étude des réactions de base telles que la dégradation thermique et l'hydrogénation, et l'exploitation de ces informations fondamentales, pour améliorer les procédés existants et en mettre au point de nouveaux.

2. THEMES DISCUTES LORS DE LA TABLE RONDE

2.1. Pyrolyse

Les rapports présentés sous cette tête de chapitre couvrent un certain nombre de domaines allant de l'étude des propriétés de fluorescence au pouvoir cokéfiant du charbon en passant par des études fondamentales sur les mécanismes de craquage thermique des matériaux organiques.

E. Wolff-Fischer (rapport 11) a présenté les résultats d'une vaste étude sur les relations entre la capacité de cokéfaction des charbons et leurs propriétés de fluorescence. 23 charbons provenant de la République fédérale d'Allemagne, des Etats-Unis, du Canada, d'Afrique du Sud, du Japon et de Taiwan ont été analysés pour en déterminer le pouvoir réfléchissant, les propriétés cokéfiantes (indice de gonflement, détermination au dilatomètre Ruhr, par exemple) et les propriétés de fluorescence telles que I (intensité), Q (quotient rouge/vert) et λ max déterminées pour la vitrinite et la liptinite.

L'étude montre que, si le pouvoir réfléchissant ne représente pas toujours un paramètre fiable pour

aard van het materiaal altijd een bijzonder zware opgave geweest. Analyse van de basisstructuur is niet gemakkelijk omdat het materiaal zeer variabel en heterogeen is en een groot molecuulgewicht heeft. Aangezien dit materiaal bovendien moeilijk te hantieren is, moeten de conversiereacties noodzakelijkerwijze onder betrekkelijk zware omstandigheden worden verricht. Tengevolge van deze moeilijkheden werden de steenkoolconversieprocessen die beschikbaar zijn ontwikkeld zonder nauwkeurige kennis van de aard van de « steenkoolmolecule » of van de wijze waarop deze molecule zich in verschillende reactiemilieus gedraagt.

Aangezien steenkool in de toekomst weer een belangrijke bron zal gaan vormen voor de produktie van brandstoffen en chemische grondstoffen, is er opnieuw vraag naar fundamenteel onderzoek, ten einde efficiënte en betrouwbare steenkoolconversieprocessen die op het verkrijgen van een welbepaald produkt zijn afgestemd, te kunnen ontwikkelen. Het onderzoekprogramma « chemische en fysische verdeling van steenkool » werd opgezet om aan deze vraag te voldoen. Het programma omvat in het bijzonder onderwerpen zoals het karakteriseren van steenkool en steenkoolprodukten, het onderzoek van basisreacties zoals warmteverval en hydrogenering en de aanwending van deze basisinformatie ter verbetering van bestaande processen en voor het invoeren van nieuwe processen.

2. OP DE RONDETAFLBIJEENKOMST BESPROKEN ONDERWERPEN

2.1. Pyrolyse

De onder deze algemene titel gehouden uiteenzettingen liepen uiteen van studies waarbij de fluorescentiekenmerken worden gerelateerd aan het bakkend vermogen van steenkool tot fundamentele studies betreffende de mechanismen die gepaard gaan met het thermisch kraken van organische materialen.

E. Wolff-Fischer (zie document 11) lichtte de resultaten toe van een uitgebreide studie betreffende het verband tussen het bakkend vermogen van steenkool en de fluorescentiekenmerken daarvan. 23 steenkoolsoorten uit de Duitse Bondsrepubliek, VSA, Canada, Zuid-Afrika, Japan en Taiwan werden onderzocht met het oog op de bepaling van de reflectiefactor, vercooksingseigenschappen (b.v. zwellingsindex en bepalingen met Ruhr dilatometer) en fluorescentiekenmerken zoals I (intensiteit), Q (rood/groen quotiënt) en λ max bepaald voor vitriniet en liptiniet.

Er werd aangetoond dat hoewel de reflectiefactor niet altijd een betrouwbare parameter voor de prognose van het vercooksingsgedrag van steenkool

prévoir le comportement des charbons à la cokéfaction, les valeurs de λ max et Q (pour la vitrinite) étaient relativement sensibles aux propriétés de carbonisation du charbon. Ainsi, si les propriétés de cokéfaction ne peuvent pas être directement rattachées aux caractéristiques de fluorescence, il est proposé que les variations de comportement de cokéfaction par rapport au comportement escompté d'après la mesure du pouvoir réfléchissant puissent être compensées par la mesure λ max pour la vitrinite. Par ailleurs, l'étude montre que l'intensité de fluorescence (I) peut servir également de mesure de la formation de bitume secondaire.

D'autres travaux sont prévus pour approfondir ces études préliminaires et la Table Ronde a fait apparaître que des travaux sur des macéraux purs seraient utiles.

La pyrolyse du charbon a été souvent proposée comme base d'un procédé de liquéfaction et J.C. Whitehead [2] a présenté un rapport sur le développement d'un procédé de ce type faisant appel à la pyrolyse, en l'occurrence le procédé d'extraction par gaz supercritique. Dans une première phase, le charbon est pyrolysé dans un gaz supercritique qui entraîne les produits carbonés à bas poids moléculaire (extraits de charbon) formés. Les extraits de charbon sont ensuite hydrogénés pour fournir des produits distillés utilisés comme carburants ou comme produits chimiques de base. Le projet a été subventionné dans le cadre d'une série de contrats CECA d'une durée totale de huit ans et comprend des expérimentations à l'échelle du laboratoire et du pilote. L'expérimentation à l'échelle du pilote s'effectue sur une unité traitant en continu 5 kg/h de charbon. Les premières études ont été réalisées en utilisant des gaz supercritiques entièrement inertes tels que le toluène, mais des mélanges de solvants, qui ressemblent aux produits dérivés de la deuxième phase du procédé et qui contiennent des composés donneurs d'hydrogène réactifs, ont été récemment examinés. L'emploi de ces solvants dans des conditions d'extraction optimisées a donné des rendements d'extraction supérieurs à 60 % en poids d'un charbon britannique à haute teneur en matières volatiles.

Dans le cadre de l'examen d'un procédé intégré, des études ont porté sur l'utilisation des produits issus de la pyrolyse, c'est-à-dire l'extrait de charbon et le résidu. L'extrait de charbon a subi un traitement d'hydrocraquage dans une réaction catalytique à écoulement co-courant descendant pour produire des hydrocarbures distillés pauvres en hétéroatomes. Les analyses de ce produit montrent qu'ils ne contiennent pas de paraffines sauf les fractions IBP-443K. L'aromaticité des fractions augmente avec leur point d'ébullition. Le résidu du charbon est considéré comme une matière de base pour la combustion et la

vormt, de waarden van λ max en Q (voor vitriniet) betrekkelijk gevoelig blijken te zijn voor de verkoelingsgraad van de steenkool. Er wordt derhalve gesteld dat, hoewel de vercookingseigenschappen niet direct kunnen worden gerelateerd aan de fluorescentiekenmerken, de afwijkingen in het vercookinggedrag ten opzichte van de prognose na meting van de reflectiefactor kunnen worden gecompenseerd door meting van λ max voor vitriniet. Er werd tevens aangetoond dat de fluorescentie-intensiteit (I) eveneens kan worden gebruikt als maat van de vorming van secundair bitumen.

Dit inleidend onderzoek zal verder worden uitgebreid en in de vergadering werd geopperd dat werkzaamheden met zuivere maceralen nuttig zouden moeten blijken.

Steenkoolpyrolyse wordt vaak voorgesteld als basis voor een liquefactieproces en J.C. Whitehead [2] verstrekte toelichtingen bij een document waarin de ontwikkeling van een dergelijk pyrolyseproces wordt beschreven, namelijk kolenextractie met behulp van superkritisch gas. In het eerste stadium van dit proces wordt steenkool gepyrolyseerd in een superkritisch gas dat als drager fungeert voor de gevormde steenkoolproducten (kolenextracten) met gering molecuulgewicht. In een tweede stadium produceren de kolenextracten na hydrogenering distillatieproducten die kunnen worden gebruikt als motorbrandstoffen en chemische grondstoffen. Het project wordt gefinancierd in het kader van een aantal EGKS-contracten die in totaal over 8 jaar lopen en omvat zowel proeven in het laboratorium als in de fabriek. De fabrieksproeven worden verricht in een installatie die continu 5 kg^h⁻¹ steenkool verwerkt. Aanvankelijk werd gebruik gemaakt van volledig inerte superkritische gassen zoals toluene, maar de laatste tijd werd ook onderzoek verricht met mengsels van oplosmiddelen die in het tweede stadium van het proces verkregen materiaal simuleren en reactieve bestanddelen bevatten die als waterstofdonor fungeren. Het gebruik van deze oplosmiddelen onder geoptimaliseerde extractieomstandigheden heeft geleid tot extractieopbrengsten van meer dan 60 gewichts % van een zeer vluchtige steenkoolsoort uit het VK.

Als onderdeel van het onderzoek van een geïntegreerd proces werden studies verricht betreffende het gebruik van de producten van het pyrolysestadium, kolenextract en residu. Het kolenextract werd met waterstof behandeld in een sijnkelkatalysereactor waarbij distillaatoliën met weinig heteroatomen werden geproduceerd. Uit produktanalyses blijkt dat in geen enkele fractie behalve de IBP-443K fracties paraffinen voorkomen; de fracties worden aromatischer naarmate hun kookpunt verhoogt. Het kolenresidu van het pyrolysestadium werd geëvalueerd als grondstof voor verbranding en vergassing. Aangezien

gazéification. Etant donné sa teneur élevée en matières volatiles, il se comporte de façon satisfaisante pour l'allumage et la combustion complète pendant les phases de combustion et de gazéification. Les études montrent qu'il est au moins aussi réactif que le charbon dont il est issu.

La diversité de la nature des travaux financés ressort du rapport présenté par B. Bettens [1] qui porte sur l'étude des mécanismes primaires de la pyrolyse du perhydrophénanthrène. Ce composé pur est considéré comme un modèle des produits dérivés du charbon et cette étude prolonge les travaux antérieurs sur la pyrolyse du perhydrofluorène et du perhydropyrène. Lors de ces expériences, le mécanisme de réaction a été mis en œuvre par l'emploi de perhydrophénanthrène marqué en positions 9 et 10 par du carbone ^{14}C et en position 9 par du tritium. Les essais pyrolytiques ont été menés à des températures de 600 à 750 °C dans un réacteur à écoulement continu avec un temps de séjour de deux secondes. Le bilan des matières (phase gazeuse, liquide et solide) a été établi, de même que l'analyse des phases gazeuse et liquide. Le rapport examine la formation de benzène, de toluène, de xylène, de styrène, de tétraline, de naphthalène et de ses dérivés, ainsi que de phénanthrène. Il conclut que la rupture des liaisons C-C précède les réactions de déshydrogénation. Le benzène et le toluène sont formés à partir d'une rupture d'un cycle central entre les carbones 9 et 10 avec élimination d'un groupement hydrocarboné en C_1 . La formation d'hydrocarbures bicycliques (C_8 , C_9 , C_{11}) résulte principalement de l'élimination d'un groupement C_3 ou C_4 d'un cycle extérieur. Le rapport conclut que le faible pourcentage de phénanthrène obtenu ne provient pas d'une réaction de déshydrogénation directe.

2.2. Hydrogénopyrolyse

Le terme « hydrogénopyrolyse » a été adopté lors des Tables Rondes pour illustrer correctement l'emploi de l'hydrogène pour la pyrolyse, le terme « hydropyrolyse » étant largement utilisé par ailleurs. Ce type de procédé, conçu pour produire du méthane et des aromatiques légers (BTX) à partir du charbon, offre l'avantage d'une réaction très rapide au cours de laquelle seule la part la plus réactive du charbon réagit avec l'hydrogène. Plusieurs rapports sont consacrés à différents sujets tels que les aspects pratiques du recyclage de l'hydrogène et l'utilisation du semi-coke (char) produit.

E. Wolfrum [4] décrit les travaux réalisés à l'échelle du laboratoire sur des lithotypes de lignite. Les essais ont consisté à chauffer rapidement un lit fixe de lignite. Le temps de séjour du lignite était de 15 à 60 minutes et le temps de séjour des gaz de 20 secon-

het een significant gehalte aan vluchtige bestanddelen bevat, voldoet het bij verbranding voor wat betreft het ontbranden en opbranden en uit vergassingsstudies blijkt dat het minstens even gemakkelijk reageert als de moederkolen.

De uiteenlopende aard van de gesteunde werkzaamheden blijkt uit het door B. Bettens [1] ingediende rapport dat betrekking had op een studie van de primaire mechanismen die zich voordoen bij het thermisch kraken van perhydrofenantreen. Deze zuivere verbinding fungeert als model voor uit steenkool verkregen producten en het onderzoek vormt een uitbreiding van vroegere werkzaamheden op het gebied van het thermisch kraken van perhydrofluoreen en perhydropyreen. Bij deze proefnemingen werd het reactiemechanisme gevolgd met behulp van perhydrofenantreen gemerkt met ^{14}C op de plaatsen 9, 10 of met ^3H op de plaats 9. De studies werden verricht bij temperaturen van 600 tot 750 °C in een reactor met continuïnstroming met een verblijftijd van 2 seconden; de massa van de producten (gas, vloeistof en vaste stof) werd bepaald te zamen met de analyse van gas en vloeistof. Het rapport bevatte een bespreking van de vorming van benzeen, toluen, xylenen, styreen, tetraline, naftaleen en derivaten en fenantreen. De conclusie luidde dat de scheiding van C-C-bindingen de dehydrogeneringsreacties voorafging. Benzeen en toluen werden gevormd door scheiding van een centrale ringstructuur tussen de koolstofatomen 9 en 10 met verwijdering van een C_1 -koolwaterstofgroep. De vorming van bicyclische koolwaterstoffen (C_8 , C_9 , C_{11}) vloeide voornamelijk voort uit de verwijdering van een C_3 - of C_4 -groep uit een buitenring. Tenslotte werd vastgesteld dat de kleine hoeveelheid fenantreen die werd gevormd niet voortkwam uit een directe dehydrogenering.

2.2. Waterstofpyrolyse

Op de Rondetafelbijeenkomst werd de term « waterstofpyrolyse » ingevoerd om nauwkeurig het gebruik van waterstof in het pyrolyseproces aan te geven; elders wordt gewoonlijk de term hydropyrolyse gebruikt. Dit type proces dat is ontworpen om methaan en lichte aromaten (BTX) uit steenkool te verkrijgen, biedt het voordeel van een reactie met een korte verblijftijd waarbij alleen het meest reactieve gedeelte van de steenkool met waterstof reageert. Er werden een aantal uiteenzettingen gehouden die betrekking hadden op onderwerpen zoals de praktische aspecten van het recycleren van waterstof en het gebruik van de restproducten (as).

E. Wolfrum [4] beschreef werkzaamheden die in een installatie op laboratoriumschaal met een aantal lignietsoorten zijn verricht. De proeven omvatten snelle verhitting van een vast bed van ligniet, waarbij

des. Un lithotype a été étudié à des températures de 550 à 850 °C sous des pressions d'hydrogène de 10 à 50 bar afin de déterminer l'effet des conditions opératoires sur la formation des phases liquides et gazeuses. La formation maximale de liquides a été obtenue avec une pression d'hydrogène de 30 bar, alors que les pressions supérieures favorisent la formation de gaz. Une comparaison a porté sur la dévolatilisation du charbon en présence d'hydrogène, d'azote, de dioxyde de carbone et de méthane. Elle montre qu'à 550 °C, l'azote ramène le taux de dévolatilisation à 45 % contre 55 % sous pression d'hydrogène. Le dioxyde de carbone et le méthane entraînent une réduction encore supérieure du taux de dévolatilisation qui n'atteint plus que 35 % environ. Le fait que le méthane entrave la dévolatilisation du charbon est important dans la mesure où l'hydrogène contient du méthane. Ce point a fait l'objet d'un examen plus approfondi dans le rapport suivant. L'examen de plusieurs lithotypes de lignite a révélé que le taux de dévolatilisation et la distribution des produits ne diffèrent pas sensiblement au-delà de températures de réaction de 700 °C.

Dans la pratique, lors de la mise en œuvre de l'hydrogénopyrolyse, il conviendrait, par mesure d'économie, de recycler les gaz qui contiennent principalement l'hydrogène n'ayant pas réagi, mais aussi du méthane. Afin d'étudier l'influence de ce recyclage, S. Furfari [7] a examiné l'hydrogénopyrolyse d'un charbon flambant sous pression de mélanges H_2-N_2 et H_2-CH_4 . Les expériences ont été réalisées en lit fixe avec une vitesse de chauffage de 10 °C par minute et un temps de séjour du gaz de 60 secondes. La température de réaction a été fixée à 580 °C pour tenir compte des enseignements de travaux antérieurs qui ont montré que cette température donnait un rendement optimum en huile. On a fait varier la pression partielle de l'hydrogène entre 0 et 10 bar, tandis que la pression totale variait entre 10 et 40 bar. Avec une pression totale maintenue à 10 bar, l'accroissement de la pression partielle d'hydrogène entraînait une augmentation du rendement en huile ainsi que du taux d'accroissement de ce rendement. Si la pression partielle d'hydrogène était maintenue à 10 bar et la pression totale du système portée à 40 bar, le rendement en huile tombait de 10 % maf, obtenu dans le cas d'une pression totale de 10 bar, à 6 %. Le remplacement de CH_4 par N_2 n'avait aucune influence, c'est-à-dire que ces deux substances étaient partiellement inertes. Les mêmes conclusions s'appliquent à la production de BTX et de PCX. En ce qui concerne la formation d'autres produits à pression partielle d'hydrogène constante (10 bar), on constate que le pourcentage de gaz ne varie pas alors que celui du semi-coke augmente lorsque la pression totale passe de 10 à 40 bar. Ces expériences montrent donc que le gaz contenant du méthane peut être recyclé

de caractéristique traitementstijd 15 tot 60 minuten bedroeg met een gasverblijftijd van 20 seconden. Eén lignietsoort werd bestudeerd bij temperaturen van 550 tot 850 °C met een waterstofdruk variërend van 10 tot 50 bar, ten einde de invloed van de bedrijfsomstandigheden op de productie van vloeistoffen en gassen te bepalen. De grootste vloeistofopbrengst werd verkregen bij een waterstofdruk van 30 bar, terwijl de gasproductie gunstiger was bij een hogere druk. Er werd een vergelijking gemaakt tussen het onttrekken van vluchtige bestanddelen aan steenkool in waterstof, stikstof, koolmonoxyde en methaan. Hierbij is gebleken dat bij 550 °C de devolatilisatiegraad verminderde van 55 % tot 45 % indien stikstof werd gebruikt in plaats van waterstof. Bij gebruik van CO_2 en CH_4 daalde het devolatilisatieniveau nog verder tot circa 35 %. Het feit dat CH_4 een ongunstige invloed heeft op de devolatilisatie is een belangrijke factor bij de behandeling van waterstof die methaan bevat; op deze zaak wordt in het volgende rapport nader ingegaan. Dit onderzoek van een aantal lignietsoorten bleek dat bij reactietemperaturen boven 700 °C het devolatilisatiepercentage en de produktverdeling geen significante verschillen vertoonden.

In de praktijk moet om economische redenen bij een waterstofpyrolyseproces het afvoergas, dat voornamelijk bestaat uit waterstof die geen reactie heeft aangegaan, maar tevens methaan bevat, worden gerecycleerd. Ten einde de invloed van een dergelijke procedure na te gaan heeft S. Furfari [7] de waterstofpyrolyse van vlamkolen onderzocht met gebruikmaking van mengsels van H_2 en N_2 , en H_2 en CH_4 . De experimenten werden uitgevoerd in een vast bed bij een verwarmingssnelheid van 10 °C/min en een gasverblijftijd van 60 seconden; er werd een reactietemperatuur van 580 °C gebruikt omdat vroegere werkzaamheden hadden aangetoond dat bij deze temperatuur de optimale olieopbrengst werd verkregen. De partiële waterstofdruk varieerde tussen 0 en 10 bar, terwijl de totale druk tussen 10 en 40 bar varieerde. Bij een op 10 bar ingestelde totale druk deed een verhoogde partiële waterstofdruk zowel de olieopbrengst als de groeisnelheid van de olieopbrengst toenemen. Indien de partiële waterstofdruk op 10 bar werd gehandhaafd, maar de systeemdruk tot 40 bar werd opgevoerd verminderde de olieopbrengst van 10 % maf steenkool, zoals verkregen bij een totale waterstofdruk van 10 bar, tot 6 %. Verandering van CH_4 door N_2 had geen invloed, d.w.z. zij waren even inert. Dezelfde conclusies gelden voor de productie van BTX en PCX. Met betrekking tot de vorming van andere produkten bleef bij een constante partiële waterstofdruk (10 bar) en een verhoging van de totale druk van 10 bar tot 40 bar de gasverhouding constant terwijl de semi-cokesverhouding toenam. Deze experimenten tonen

aussi longtemps que la pression partielle d'hydrogène est maintenue à un niveau suffisamment élevé. La concentration effective du méthane dans le gaz de recyclage doit être choisie sur la base d'études économiques.

Dans une autre étude, R. Cyprès [8] examine le comportement du soufre contenu dans le charbon lors de l'hydrogénopyrolyse. Ce sujet porte sur l'utilisation du semi-coke résultant de l'hydrogénopyrolyse. Le charbon choisi est un charbon de Sardaigne contenant 4,3 % de soufre (3,6 % sous forme organique, 0,4 % sous forme pyritique et 0,3 % sous forme de sulfate) et 13 % de matières minérales à teneur élevée en calcite. Les expériences d'hydrogénopyrolyse ont été réalisées à des températures de 550 à 850 °C et sous pression d'hydrogène de 10 à 40 bar. La teneur en soufre du semi-coke, de l'huile et du gaz a été déterminée et il est apparu que la teneur en soufre du semi-coke augmentait avec la température de l'hydrogénopyrolyse. A 800 °C, le semi-coke a la même teneur en soufre que le charbon de départ. L'examen du semi-coke au microscope électronique à balayage couplé à un analyseur EDAX à dispersion d'énergie a montré que le soufre était associé au magnésium et au calcium dans les semi-cokes formés à une température d'au moins 780 °C. Il apparaît donc qu'au cours de l'hydrogénopyrolyse, l'hydrogène réagit avec le soufre pour former de l' H_2S qui est généralement éliminé du charbon. Cependant, si le charbon est riche en calcite et en dolomie, H_2S réagit à son tour avec ces matières minérales à température élevée pour former CaS et MgS . Les semi-cokes produits au cours de ces expériences ont été brûlés à la pression atmosphérique dans l'air à 1.000 °C et n'ont jamais dégagé plus de 0,6 g SO_2 /MJ malgré leur teneur en soufre de 3 à 4,5 % en poids. En comparaison, le charbon non traité, qui a une teneur en soufre du même ordre, libère 2,2 g SO_2 /MJ. Ainsi, l'hydrogénopyrolyse transforme environ 75 % du soufre contenu dans le charbon en soufre « non combustible ». Ce phénomène s'explique par l'oxydation du CaS et du MgS en sulfates lors de la combustion.

Bien que l'hydrogénopyrolyse soit destinée à produire des gaz et des liquides, le résidu solide ou « semi-coke » peut représenter 40 à 70 % des produits. La mise en œuvre industrielle de l'hydrogénopyrolyse implique, par conséquent, l'utilisation du semi-coke. Une simple combustion paraît tout indiquée. S. Furfari [13] étudie donc la dévolatilisation des semi-cokes d'hydrogénopyrolyse dans un courant d'azote en utilisant une thermobalance chauffée à une vitesse de 15 °C/min entre 20 et 950 °C. La thermobalance était couplée à deux chromatographes en phase gazeuse de façon à pouvoir analyser les gaz toutes les quatre minutes. Cette étude

derhalve aan dat het recycleren van gas dat methaan bevat uitvoerbaar is indien de partiële waterstofdruk wordt gehandhaafd op een voldoende hoog niveau. Het feitelijke methaanniveau in gerecycleerd gas zou een interessant onderwerp kunnen vormen voor economische studies.

In een verdere studie heeft R. Cyprès [8] onderzocht wat er gebeurt met de in de steenkool aanwezige zwavel tijdens de waterstofpyrolyse; dit onderzoek staat in verband met het verdere gebruik van de in de loop van het proces geproduceerde semi-cokes. De onderzoeken werden verricht met Sardijnse steenkool die 4,3 % zwavel (3,6 % organisch, 0,4 % pyriet, 0,3 % sulfaat) en 13 % minerale stoffen met een hoog calciëgehalte bevat. Waterstofpyrolyseproeven werden verricht bij temperaturen van 550 °C tot 850 °C en waterstofdrukken van 10 tot 40 bar. Het zwavelgehalte van semi-cokes, olie en gas werd bepaald en er werd aangetoond dat naarmate de waterstofpyrolysetemperatuur verhoogt het zwavelgehalte van de as toeneemt; bij 800 °C had de as hetzelfde zwavelgehalte als de oorspronkelijke steenkool. Uit het onderzoek van de as met behulp van een scanning-elektronenmicroscop in verbinding met een EDAX-elementenverdelingsanalysator is gebleken dat bij as die bij 780 °C of meer is verkregen de zwavel was verbonden met magnesium en calcium. Tijdens de waterstofpyrolyse reageert waterstof derhalve met zwavel waarbij H_2S wordt gevormd die normaal uit de steenkool wordt vrijgemaakt. Indien de steenkool echter rijk is aan calcië en dolomiet gaat de H_2S bij hoge temperaturen een reactie met deze stoffen aan waarbij CaS en MgS worden gevormd. De bij deze proefnemingen geproduceerde residuen werden verbrand bij atmosferische druk in lucht bij 1.000 °C en hoewel zij 3 tot 4,5 gewichtsprocenten zwavel bevatten, ontwikkelde zich hierbij slechts 0,6 g SO_2 /MJ. Bij onbehandelde steenkool met een soortgelijk zwavelgehalte zou bij wijze van vergelijking 2,2 g SO_2 /MJ worden ontwikkeld. Door deze behandeling werd derhalve circa 75 % van de in de oorspronkelijke steenkool aanwezige zwavel omgezet in « onverbrandbare » zwavel. Dit verschijnsel vloeit voort uit het feit dat CaS en MgS tijdens de verbranding tot sulfaten worden geoxydeerd.

Hoewel het waterstofpyrolyseproces is ontworpen om gassen en vloeistoffen te produceren, kunnen de vaste residuen of semi-cokes 40 tot 70 % van de producten vertegenwoordigen. In een industrieel proces zou dit residu dan ook moeten worden gebruikt; eenvoudige verbranding lijkt hiervoor geschikt te zijn. S. Furfari [13] bestudeerde bijgevolg het onttrekken van de vluchtige bestanddelen aan residuen in een stikstofstroom in een thermobalans die tussen 20 en 950 °C werd verhit met 15 °C/min. De thermobalans werd zodanig op twee gaschromatografen aangesloten dat het gasproduct om de 4

visé à établir une relation entre les conditions d'hydrogénopyrolyse et le taux de dévolatilisation, ainsi que la composition des gaz obtenue par thermogravimétrie. Le taux de matières volatiles résiduelles (MVR) dans le semi-coke diminue linéairement avec la température d'hydrogénopyrolyse et devient nul dans les semi-cokes produits à 900 °C sous une pression d'hydrogène de 30 bar. Il diminue lorsque la pression passe de 0 à 20 bar, mais n'évolue plus au-delà de cette pression. L'étude montre donc qu'il est nécessaire de limiter la température d'hydrogénopyrolyse si l'on envisage de brûler le semi-coke dans des centrales électriques, par exemple.

Le dégagement de CH_4 pendant l'analyse thermogravimétrique est fortement influencé par la température d'hydrogénopyrolyse et il a été montré qu'il tombe de 3,5 % à 500 °C à 0 % à 850 °C. Le dégagement de CO_2 et de H_2 diminue lui aussi lorsque la température augmente, mais pas dans les mêmes proportions. Au-dessus de 10 bar, la pression d'hydrogénopyrolyse n'a guère d'effet sur la production de CH_4 , de CO_2 ou de H_2 . Il est cependant intéressant de noter que la production de CO_2 double lorsque la pression d'hydrogène est basse ou lorsque l'hydrogène est remplacé par l'hélium. Cela signifie que l'hydrogène réagit avec l'oxygène contenu dans le charbon à des pressions supérieures à 10 bar.

2.3. Hydrogénation et liquéfaction du charbon

La production d'hydrocarbures liquides et des produits chimiques par liquéfaction directe du charbon présente des avantages potentiels par rapport à la synthèse couramment pratiquée à l'échelle industrielle en Afrique du Sud. Les membres de la Communauté Européenne travaillent activement à la mise au point de procédés de liquéfaction directe à différents niveaux. Quant à l'hydrogénation directe du charbon en phase liquide, c'est une voie qui a été étudiée pendant de nombreuses années, tout particulièrement en République fédérale d'Allemagne. Les rapports présentés traduisent l'ampleur des activités de recherche en cours.

M. Steller [5] a présenté un rapport décrivant l'interaction des études de pétrographie et d'hydrogénation. L'étude de M. Steller visait à déterminer « l'hydrogénabilité » d'un charbon en analysant sa composition macérale. Un charbon à haute teneur en matières volatiles (36 %) contenant 73 % de vitrinite, 12 % d'exinite et 13 % d'inertinite a été utilisé

minuten kon worden geanalyseerd. De studie had tot doel de omstandigheden van de waterstofpyrolyse te relateren aan het devolatilisatiepercentage en de gassenstelling zoals verkregen bij de thermogravimetrische proef. De hoeveelheid vluchtige bestanddelen in het residu nam lineair af met de waterstofpyrolysetemperatuur en bedroeg daadwerkelijk 0 voor residuen die bij een temperatuur van 900 °C en een waterstofdruk van 30 bar werden verkregen. Een verhoging van de waterstofdruk tot 20 bar leidde tot een vermindering van het gehalte aan vluchtige bestanddelen, hoewel een verdere verhoging boven deze druk geen effect meer had. Er werd bijgevolg aangetoond dat de waterstofpyrolysetemperatuur moet worden beperkt indien het in de bedoeling ligt het residu bijvoorbeeld in een elektrische centrale te verbranden.

De ontwikkeling van CH_4 tijdens de thermogravimetrische proef werd sterk beïnvloed door de waterstofpyrolysetemperatuur; deze daalde van 3,5 % bij 500 °C tot 0 bij 850 °C. De ontwikkeling van CO_2 en H_2 verminderde naarmate de temperatuur steeg, maar het verschil was minder sterk. Boven 10 bar heeft de druk van de waterstofpyrolyse weinig invloed op de ontwikkeling van CH_4 , CO_2 of H_2 . Een interessante opmerking is evenwel dat bij lage waterstofdruk of bij vervanging van waterstof door helium de produktie van CO_2 daadwerkelijk verdubbelt. Dit toont aan dat waterstof reageert met de in de steenkool aanwezige zuurstof bij een druk van meer dan 10 bar.

2.3. Hydrogenering en liquefactie van steenkool

De produktie van vloeibare brandstoffen en chemicaliën door middel van directe liquefactie van steenkool biedt potentiële voordelen ten opzichte van de route via synthese die thans in Zuid-Afrika op commerciële schaal wordt toegepast. In bepaalde Lid-Staten van de Europese Gemeenschap is men druk bezig met de ontwikkeling van directe liquefactieprocessen op verschillende schalen en de directe hydrogenering van steenkool in de vloeibare fase is een route die al verschillende jaren, vooral in de Duitse Bondsrepubliek, wordt onderzocht. Uit de ingediende documenten blijkt duidelijk het brede spectrum van de onderzoekwerkzaamheden die thans worden uitgevoerd.

Door M. Steller [5] werd een uiteenzetting gehouden over de wisselwerking tussen petrografie en hydrogeneringsstudies. Het onderzoek was gericht op de bepaling van de geschiktheid van een steenkoolsoort voor hydrogenering door onderzoek van de macerale samenstelling. Er werd een zeer vluchtige steenkoolsoort (36 % VB) met 73 % vitrinite, 12 % exinite en 13 % inertinite gebruikt als materiaal voor

pour effectuer des essais d'hydrogénation dans un autoclave de 2 litres à une pression constante de 300 bar. La température d'essai a varié entre 340 et 450 °C et le temps de séjour entre 0,5 et 4 heures. Les résidus d'hydrogénation ont été soumis à une analyse chimique et pétrographique. L'examen au microscope a montré que ces résidus se composaient de minéraux présents dans le charbon et de diverses substances organiques solides allant de particules de charbon non dissoutes jusqu'à des liquides issus du charbon polymérisés et solidifiés. Ces matières peuvent être classées, d'une part, en minéraux et macéraux d'aspect inchangé ainsi qu'en macéraux modifiés, mais permettant encore d'identifier le composant initial et, d'autre part, en composants formés au cours de l'hydrogénation du charbon. Les conclusions générales étaient que l'exinite est plus réactive que la vitrinite qui est à son tour plus réactive que l'inertinite. Cependant, il est intéressant de constater que l'inertinite n'est pas complètement inerte, comme on le supposait auparavant, et participe en fait à l'hydrogénation. Aucune micrinite n'a été décelée et la teneur en semi-fusinite était réduite. La fusinite s'est révélée le composant le plus inerte. Le coke et les mésophases augmentaient constamment avec la température de réaction et toute l'exinite avait réagi à 450 °C. L'influence de la variation du temps de séjour a été étudiée à 450 °C et il est apparu que le degré de craquage était sensiblement identique pour un temps de séjour de 0,5 et de 2 heures. L'augmentation de la proportion de coke et de mésophases avec le temps de séjour était telle que l'influence thermique prédominait au bout de 4 heures. Il est envisagé d'étendre cette étude à des charbons d'autres rangs présentant d'autres compositions en macéraux.

S. Pregermain [6] a décrit les travaux entrepris pour comparer le comportement de différents solvants dans des réactions d'hydroliquéfaction du charbon en présence de Ni-Mo comme catalyseur. Les solvants étudiés sont la tétraline, une huile anthracénique hydrogénée, une huile légère produite dans un pilote, une fraction lourde de l'huile légère, un résidu de distillation obtenu sur le pilote et trois huiles phénantréniques hydrogénées. Le rapport atomique hydrogène/carbone de ces solvants varie entre 1,03 et 1,58. Les essais ont été effectués dans un autoclave à fonctionnement discontinu d'une capacité de 800 cm³ à une température de 450 °C maintenue pendant 3 heures et sous une pression d'hydrogène de 150 bar à la température ambiante. Les produits étaient séparés en gaz, eau, gaz C₁-C₄, CO + CO₂, solvant, produit liquide, résidu de distillation et produit insoluble. Les premiers essais ont eu lieu en l'absence de charbon lorsqu'on eut déterminé que tous les solvants étaient bien plus réactifs que la tétraline puisqu'ils consommaient plus d'hydrogène

de hydrogeneringsproeven die werden verricht in een autoclaaf met een inhoud van twee liter bij een constante druk van 300 bar. De temperatuur varieerde van 340 tot 450 °C en de verblijftijd van 0,5 tot 4 uur. De hydrogeneringsresiduen werden onderworpen aan chemische en petrografische analyse. Uit het microscopisch onderzoek bleek dat de residuen bestonden uit mineralen die in de steenkool voorkwamen en uit verschillende vaste organische stoffen zoals onopgeloste kolen en vloeibare kolen die waren gepolymeriseerd en gestold. Deze materialen konden in de eerste plaats worden ingedeeld als mineralen en maceralen met ongewijzigde verschijningsvorm en gewijzigde maceralen die nog steeds het oorspronkelijke bestanddeel vertoonden en in de tweede plaats als bestanddelen die tijdens het hydrogeneringsproces zijn ontstaan. Algemeen werd verwacht dat exiniet reactiever is dan vitriniet en dat vitriniet reactiever is dan inertiniet. Een interessant feit is echter dat inertiniet niet zo inert is als vroeger werd aangenomen en in feite deelneemt aan het hydrogeneringsproces. Er kon geen macriniet worden aangetoond en het gehalte aan semi-fusiniet was vermindert; fusiniet bleek het meest inerte bestanddeel te zijn. Er was een gestadige toename van cokes en mesofasen naarmate de reactietemperatuur steeg en bij 450 °C had alle exiniet gereageerd. Bij 450 °C werd de variatie van de verblijftijd bestudeerd en er werd vastgesteld dat bij 0,5 uur en 2 uur zich geen noemenswaardig verschil voordeed in de mate van het kraken. Bij een langere verblijftijd nam de hoeveelheid cokes en mesofasen zodanig toe dat het thermische proces na 4 uur overheerste. Het onderzoek moet worden uitgebreid tot steenkoolsoorten met andere waarden en een andere macerale samenstelling.

S. Pregermain [6] beschreef werkzaamheden die werden verricht met het oog op een vergelijking van het gedrag van verschillende oplosmiddelen bij een hydroliquefactieproces in aanwezigheid van een Ni-Mo-katalysator. Als oplosmiddelen werden gebruikt tetraline, een gehydrogeneerde antraceenolie, een uit een proefinstallatie verkregen lichte olie, een zware fractie van de lichte olie, een distillatieresidu van de proefinstallatie en drie gehydrogeneerde fenantréenoliën. De waterstof/koolstof-verhouding van deze oplosmiddelen varieerde van 1,03 tot 1,58. De proeven werden verricht in een batchautoclaaf met een inhoud van 800 cc bij 450 °C en duurden 3 uur; de waterstofdruk bedroeg 150 bar bij omgevings-temperatuur. De produkten werden gescheiden in gas, water, C₁-C₄-gas, CO + CO₂, oplosmiddel, vloeibaar produkt, distillatieresidu en onoplosbaar produkt. Er werden aanvankelijk proeven verricht zonder steenkool waarbij werd vastgesteld dat alle oplosmiddelen duidelijk reactiever waren dan tetraline, aangezien zij meer waterstof verbruikten en gro-

et produisaient de plus grandes quantités d'hydrocarbures gazeux. Les solvants lourds, en particulier, produisaient deux à trois fois plus de méthane que la tétraline. Par ailleurs, il fallut faire varier la charge du réacteur (solvant et catalyseur) de façon à pouvoir modifier la quantité relative d'hydrogène ajoutée dans l'autoclave à pression constante. A la suite de la diminution du débit d'hydrogène, l'absorption d'hydrogène se réduisit en conséquence, mettant en évidence l'influence de la réduction effective de la pression partielle de l'hydrogène au cours des essais. Les essais suivants ont été réalisés en présence de charbon (35 % de matières volatiles, 9,4 % de matières minérales). Bien que le rapport charbon/solvant/catalyseur ait été maintenu constant, on a fait varier la charge de l'autoclave pour pouvoir modifier la charge d'hydrogène à pression constante. Il apparut alors que le résidu de distillation du charbon diminuait sensiblement lorsque le poids d'hydrogène introduit dans l'autoclave était accru, mettant à nouveau en évidence l'importance de la pression partielle de l'hydrogène. Cependant, à charge d'hydrogène constante, la nature du solvant avait peu d'effet sur la distribution des produits. Les résultats disponibles ne permettent pas de déterminer si l'hydrogène agit directement sur le charbon ou s'il forme d'abord des molécules donneurs d'hydrogène avec le solvant.

Bien qu'une comparaison directe avec les produits dérivés du pétrole ne soit pas possible, les produits de l'hydrogénation du charbon sont classés pareillement en asphaltènes (solubles dans le toluène, insolubles dans l'hexane normal) et asphaltols (solubles dans la pyridine, insolubles dans le toluène). Actuellement, on connaît mal les réactions de ces matières qui apparaissent dans les résidus de liquéfaction à point d'ébullition élevé. W. Hodek [12] a présenté un programme de travail visant à examiner le mécanisme de formation de ces matières et à étudier les moyens de les éviter ou de les traiter pour obtenir une plus grande quantité de produits valorisables. Les asphaltènes et les asphaltols ont été préparés selon différentes méthodes à partir d'un même charbon. Tout d'abord, la tétraline était utilisée comme solvant avec des temps de séjour plus ou moins longs, puis le charbon était traité dans le pilote d'hydrogénation en phase liquide. Les produits obtenus subissaient alors un traitement thermique et une nouvelle hydrogénation. Le traitement thermique consistait en un chauffage sous azote à 250 °C pendant une durée allant jusqu'à 350 heures. Les produits étaient ensuite analysés pour déterminer le taux de conversion des asphaltènes en asphaltols, puis des asphaltols en produits insolubles. Les asphaltènes ont été hydrogénés dans de l'huile recyclée, à 400 et 450 °C, sous une pression d'hydrogène de 300 bar avec et sans catalyseur pour déterminer leur taux de conversion en

tere hoeveelheden koolwaterstofgas produceerden. Vooral de zware oplosmiddelen produceerden 2 tot 3-maal meer methaan dan met tetraline werd geproduceerd. Bovendien werd de reactorlading (oplosmiddel + katalysator) zodanig gevarieerd dat de relatieve hoeveelheid waterstof die bij constante druk aan de autoclaaf werd toegevoegd kon worden gevarieerd. Naarmate minder waterstof werd aangevoerd, werd ook minder waterstof opgenomen, hetgeen de invloed aantoonde van een daadwerkelijke vermindering van de partiële waterstofdruk tijdens de proefnemingen. Vervolgens werden proeven verricht in aanwezigheid van steenkool (35 % VB, 9,4 % mineralen). Terwijl de verhouding steenkool/oplosmiddel/katalysator constant werd gehouden, werd afwisseling gebracht in de autoclaaflading, ten einde de waterstoflading bij constante druk te variëren. In dit geval verminderde het distillatieresidu van de steenkool aanzienlijk naarmate het gewicht van de in de autoclaaf gevoerde waterstof toenam, hetgeen opnieuw het belang van de partiële waterstofdruk aantoonde. Bij een constante waterstoflading had de aard van het oplosmiddel echter weinig invloed op de produktverdeling. Aan de hand van de beschikbare resultaten kon niet worden bepaald of de waterstof rechtstreeks met de steenkool reageerde dan wel of deze aanvankelijk reageert met moleculen van het waterstofdonortype in het oplosmiddel.

Hoewel de produkten van steenkoolhydrogenering niet direct vergelijkbaar zijn met ruwe-olieprodukten, worden deze op soortgelijke wijze ingedeeld als asfaltene (oplosbaar toluen, onoplosbaar n-hexaan) en asfaltolen (oplosbaar pyridine, onoplosbaar toluen). Momenteel is weinig bekend van de reacties van deze materialen die voorkomen in liquefactieresiduen met hoog kookpunt. W. Hodek [12] beschreef een programma van werkzaamheden die zijn opgezet om te onderzoeken hoe deze materialen tot stand komen en hoe de vorming ervan kan worden voorkomen of hoe zij kunnen worden verwerkt tot meer bruikbare produkten. Asfaltene en asfaltolen werden onder uiteenlopende omstandigheden uit dezelfde steenkool bereid; eerst werd tetraline gebruikt als oplosmiddel bij korte en lange verblijftijden en vervolgens werd de steenkool verwerkt in de proefinstallatie voor hydrogenering in de vloeibare fase. De aldus geproduceerde materialen werden onderworpen aan een warmtebehandeling en verdere hydrogenering. De warmtebehandeling omvatte verhitting in stikstof bij 250 °C gedurende hoogstens 350 uur; de produkten werden geanalyseerd om te bepalen in welke mate asfalten was omgezet in asfaltol en in asfaltol in onoplosbaar materiaal. De hydrogenering van asfaltene werd verricht in gerecycleerde olie bij 400 en 450 °C, een waterstofdruk van 300 bar met en zonder katalysator ter bepaling van de omzetting in olie. Asfaltolen werden gehydro-

huile. Les asphaltols ont été hydrogénés à 400 °C et 300 bar sans catalyseur. Les résultats de ces essais autorisent un certain nombre de conclusions importantes. Tout d'abord, il est clair que le charbon se transforme rapidement en un produit intermédiaire réactif soluble à la pyridine. Ce produit est thermiquement instable et sujet à la polymérisation. Cependant, dans des conditions favorables, il peut réagir avec l'hydrogène pour former des huiles et des asphaltènes thermiquement stables qui peuvent être soumis ensuite à une hydrogénation. Compte tenu de ces découvertes et d'autres essais au cours desquels le résidu sous vide de l'hydrogénation en phase liquide a été hydrogéné dans de l'huile recyclée et dans de l'hexane, il est permis de penser que le rendement en huile d'un tel procédé peut être sensiblement amélioré.

Tout comme lors des Tables Rondes précédentes, le développement des techniques d'analyse des produits de conversion du charbon, notamment les produits liquides, a suscité un grand intérêt. Lors de cette Table Ronde, T. Martin [10] a décrit l'emploi de méthodes spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire (RMN) pour l'analyse des groupes oxygène et azote dans les extraits de charbon. Les extraits de charbon sont souvent soumis à une hydrogénation catalytique pour en éliminer les hétéroatomes et il est extrêmement intéressant de comprendre les formes sous lesquelles ils se présentent. Les groupes d'oxygène acide (phénolique et carboxylique) sont évalués à partir de bandes spécifiques dans le spectre RMN H_1 , C_{13} et F_{19} de fractions d'extraits par silylation, méthylation, acétylation ou d'addition d'hexafluoroacétone. L'oxygène neutre (carbonyl et éther) est mesuré directement par spectroscopie RMN C_{13} . L'azote de base est étudié en contrôlant l'évolution du déplacement chimique de la résonance phénolique du xylénol 2,6 provoquée par addition de bases aux solutions de ce réactif. Les résultats de ces nouvelles méthodes sont appréciés en les comparant à ceux obtenus par enthalpimétrie et potentiométrie, techniques de titrage classiques utilisant l'ensemble des groupes acides et basiques.

2.4. *Autres sujets*

K. Handrick [3], qui communiqua les résultats d'une étude consistant à soumettre deux charbons flambants gras d'Allemagne et des Etats-Unis à l'action de sodium métallique, présente une variante intéressante sur le thème de la conversion du charbon. Le traitement a eu lieu dans un autoclave à forte agitation chargé de décaline, à 280-300 °C pendant 15 à 18 heures sous une pression d'hydrogène de 30 bar. Le rapport de poids sodium/charbon était de 0,25:1. L'analyse des produits montra que

geneerd bij 400 °C en 300 bar zonder katalysator. Uit de resultaten van deze proeven kan een aantal belangrijke conclusies worden getrokken. Het is in de eerste plaats duidelijk dat de steenkool al spoedig wordt omgezet in een oplosbare reactieve tussenvorm van pyridine. Dergelijk materiaal is thermisch onstabiel en polymeriseert gemakkelijk; onder gunstige omstandigheden echter kan het verder reageren met waterstof en olie en thermisch stabiele asfaltenen produceren die dan zelf verder kunnen worden gehydrogeneerd. Op grond van deze bevindingen en verdere proefnemingen waarbij het vacuümresidu van hydrogenering in de vloeibare fase werd gehydrogeneerd in gerecycleerde olie en hexaan, wordt gesteld dat de olieopbrengst van een dergelijk proces aanzienlijk kan worden verhoogd.

Zoals op vorige vergaderingen wekte de ontwikkeling van technieken voor de analyse van steenkoolconversieproducten, in het bijzonder vloeibare producten, grote belangstelling. Op deze bijeenkomst beschreef T. Martin [10] de toepassing van NMR-spectroscopische methoden voor het onderzoek van zuurstof- en stikstofgroepen in steenkoolextracten. Steenkoolextracten worden vaak in systemen met katalytische hydrogenering bewerkt om heteroatomen te verwijderen; inzicht in de vormen waarin zij voorkomen is bijgevolg bijzonder nuttig. De zuurstofgroepen met een zure functie (fenol en carboxyl) worden geschat aan de hand van specifieke banden in de 1H , ^{13}C en ^{19}F NMR-spectra van extractfracties die zijn verkregen door middel van silyleren, methyleren, acetyleren of toevoer van hexafluoroaceton. Neutrale zuurstof (carbonyl en ether) wordt rechtstreeks gemeten door middel van ^{13}C NMR-spectroscopie. Bij het onderzoek van basische stikstof wordt de verandering gevolgd in de chemische verschuiving van de fenolresonantie van 2,6-xylénol wanneer basen worden toegevoegd aan oplossingen van dit reagens. De resultaten van deze nieuwe methoden worden geëvolueerd aan de hand van een vergelijking met die welke zijn verkregen bij totale zure en basische groepen die zijn bepaald met behulp van conventionele titrimetrische technieken zoals enthalpimétrie en potentiométrie.

2.4. *Andere onderwerpen*

Een interessante variatie op het thema van steenkoolconversie kwam van K. Handrick [3] die de resultaten van een onderzoek toelichtte waarbij twee gasvlamkoolsoorten uit Duitsland en de VSA met metallisch natrium werden behandeld. De behandeling vond plaats in een krachtig geschudde autoclaaf met een lading van decaline bij 280-300 °C gedurende 15-18 uur en bij een waterstofdruk van 30 bar. De massaverhouding natrium/steenkool bedroeg 0,25:1. Uit de analyse van de producten bleek dat

70 % du charbon étaient récupérés sous forme de résidu à teneur en oxygène et en soufre sensiblement réduite. Ce résidu avait un indice de matières volatiles plus élevé et une solubilité au toluène et à la pyridine plus grande que le charbon initial. L'élimination d'oxygène et de soufre se traduisait donc par une réduction du poids moléculaire. Les 30 % de charbon restants étaient constitués de composants à faible poids moléculaire. Les gaz produits étaient principalement du méthane et du CO_2 sous forme de carbonate de sodium. Des essais sur des composés modèles tels que l'éther phényle-méthyle, l'éther diphenylique et le benzoate de méthyle ont donné une indication sur le mécanisme de formation du CH_4 et du CO_2 , par conséquent, sur la nature des structures contenant de l'oxygène et présentes dans le charbon.

L'extraction des composés de soufre organique tels que les thioéthers et les thiophènes contenus dans les hydrocarbures aromatiques est une phase importante de l'épuration des hydrocarbures. K. Gundemann [9] a décrit une méthode qui utilisait à l'origine des colonnes chromatographiques remplies de PdCl_2 sur support de Kieselguhr et permettait de produire un phénanthrène contenant moins de 0,01 % de soufre à partir d'un mélange de phénanthrène et de dibenzothiophène. Les composés soufrés sont éliminés en formant des complexes avec le PdCl_2 . Ils peuvent être libérés par un traitement à l'ammoniac ou avec des amines primaires. Le chlorure palladeux peut être ensuite récupéré par chauffage dans l'azote à 270 °C. La nécessité de ces phases de régénération a conduit à proposer d'effectuer la complexion de base dans un réacteur discontinu. Avec cette méthode, une élimination supplémentaire du soufre pourrait être réalisée dans des réacteurs en série montés en aval. Il est apparu que la présence de composés hétérocycliques d'azote ne soulevait aucun problème bien qu'il puisse se révéler avantageux, dans la pratique, d'éliminer ces substances par un traitement acide.

Des méthodes d'évaluation du pouvoir liant des brais susceptibles d'entrer dans la fabrication des électrodes au carbone ont été discutées lors d'une Table Ronde précédente. W. Betts [14] vient d'étudier la relation entre la microtexture optique et les caractéristiques mécaniques de cokes liants pour électrodes. Des électrodes ont été fabriquées à partir de quatre brais de houille aux caractéristiques très différentes et de coke de pétrole. La résistance, la densité apparente et la résistivité électrique des électrodes cuites ont été mesurées et la structure

70 % van de steenkool werd teruggewonnen als een residu met een aanzienlijk verminderd zuurstof- en zwavelgehalte. Het residu vertoonde een groter gehalte aan vluchtige bestanddelen en een grotere oplosbaarheid van toluen en pyridine dan de oorspronkelijke steenkool. De verwijdering van zuurstof en zwavel resulteerde bijgevolg in een vermindering van het molecuulgewicht. De resterende 30 % van de steenkool bevat bestanddelen met gering molecuulgewicht. Het gasproduct is voornamelijk methaan en CO_2 dat als natriumcarbonaat is gebonden. Proeven met gebruikmaking van modelverbindingen zoals fenyl-methylether, diphenylether en methylbenzoaat geven aan hoe CH_4 en CO_2 worden geproduceerd en vandaar ook wat de aard is van de in de steenkool aanwezige zuurstofhoudende structuren.

De verwijdering van organische zwavelverbindingen zoals thioethers en thiophenen uit aromatische koolwaterstoffen vormt een belangrijke fase in de zuiveringsprocessen van koolwaterstoffen. K. Gundemann [9] beschreef een methode die oorspronkelijk werd ontwikkeld met gebruikmaking van met PdCl_2 gevulde chromatografische kolommen op kiezelgoer; met deze methode kon uit een mengsel van fenantreen en dibenzolthiofeen een fenantreenproduct worden verkregen dat minder dan 0,01 % zwavel bevatte. De verwijdering van zwavelverbindingen wordt bereikt via de totstandbrenging van complexen met PdCl_2 . De zwavelverbinding kan worden vrijgemaakt door behandeling met ammoniak of primaire aminen en vervolgens het palladiumzout dat wordt teruggewonnen door middel van verhitting in stikstof bij 270 °C. De noodzaak van dergelijke regeneratiebewerkingen heeft geleid tot het voorstel om de hoofdbewerking van de complexvorming in een batch reactor te verrichten; met deze methode kan vervolgens nog meer zwavel worden verwijderd in reactoren die in serie zijn opgesteld. De aanwezigheid van stikstofheterocycli vormt kennelijk geen probleem, hoewel het in de praktijk nuttig kan zijn dergelijke materialen door middel van een zuurbehandeling te verwijderen.

Op een vorige Rondetafelbijeenkomst werden reeds methoden besproken voor het evalueren van het bindingsvermogen van peksoorten die worden gebruikt bij de vervaardiging van koolelektroden. Het verband tussen optische microtexture en fysische eigenschappen van cokes die als bindmiddel voor elektroden worden gebruikt is thans onderzocht door W. Betts [14]. Voor de productie van elektroden werden 4 uit koolteer verkregen peksoorten met sterk uiteenlopende kenmerken en een vulstof van petroleumcokes gebruikt. Sterkte, schijnbare dichtheid en elektrische weerstand van de gebakken elektroden werden gemeten en de microscopische verschijningsvorm van de zones met cokesbindmiddel

microscopique des zones de coke liant a été examinée. Les électrodes produites à partir de brais contenant des résines alpha primaires (quinoléine naturelle insoluble) ou des additions de noir de carbone se sont révélées extrêmement résistantes. Cette résistance résultait de la capacité de ces brais à former une fine structure en mosaïque dans le coke liant. L'examen d'éprouvettes décapées au microscope électronique à balayage montra encore plus précisément les types de liaisons dans les cokes. La densité apparente de l'électrode, qui empêchait toute corrélation possible avec la texture optique, exerçait une influence prépondérante sur la résistivité électrique.

Le rapport présenté par P. Chiche [15] a porté sur la récupération des stériles de l'industrie houillère. Il décrit la mise au point d'un procédé de préparation de granulats ultra-légers (densité apparente : 350 kg/m³). Ce procédé comprend trois étapes : premièrement, une réduction de la teneur en carbone du matériau, deuxièmement, la réduction des oxydes ferriques en oxydes ferreux et, troisièmement, l'expansion du matériau à haute température. Pour obtenir l'expansion désirée au stade final, il a été établi qu'il fallait ramener la teneur en carbone à 0,1 ou 0,2 % en poids pendant la décarbonisation pour assurer une répartition uniforme de cet élément. En outre, en portant la teneur en oxydes ferriques à 10-15 % en poids, il a été possible d'abaisser la température d'expansion de 1350-1400 °C à 1200-1250 °C. Cela se traduirait par une substantielle économie d'énergie si le procédé était exploité à l'échelle industrielle.

3. RAPPORTS PRESENTES

1. Etude du mécanisme de la formation des aromatiques monocycliques par craquage thermique de perhydrophénanthrène marqué en position spécifique par le carbone 14 et le tritium. B. BETTENS et F. NINAUVE (Université Libre de Bruxelles).
2. Development of a liquefaction process based on the supercritical gas extraction of coal. J.C. WHITEHEAD (National Coal Board).
3. Umsetzung von Kohle mit Natrium. K. HANDRICK (Bergbau-Forschung).
4. Hydrogénopyrolyse de lithotypes de lignite. C. DELAUNOIS (Université Libre de Bruxelles) et F. WOLFRUM (Rheinische Braunkohlenwerke).
5. Mikroskopische Untersuchungen zum Verhalten der Steinkohlenmacer während der Hydrierung. Frau M. STELLER (Bergbau-Forschung).
6. Etude de laboratoire de l'hydrogénation du charbon. Melle S. PREGERMAIN (Cerchar).

werden untersucht. Elektroden die waren produziert mit gebrauchmaking van bindpeksoorten die primaire alfaharsen (natuurlijke onoplosbare chinolinen) of toegevoegd koolzwart bevatten, bleken de grootste sterkte te vertonen. Deze sterkte hing samen met het vermogen van deze peksoorten om in de bindcokes een fijne mozaiekvormige optische textuur te vormen; scanning elektronenmicroscopie bij geëteste monsters liet de bindcokessoorten zelfs nog meer van nabij zien. De overheersende invloed op de elektrische weerstand was de schijnbare dichtheid van de elektrode die een eventuele correlatie met de optische textuur maskeerde.

Het gebruik van minerale afvalstoffen afkomstig van de ontginning en verwerking van steenkool lag ten grondslag aan de uiteenzetting van P. Chiche [15]; hierin werd de ontwikkeling van een proces voor de bereiding van ultralichte granulaten (doorsnede $< 350 \text{ kgm}^{-3}$) beschreven. Dit proces omvat drie stadia; het eerste stadium is een vermindering van het koolstofgehalte van het materiaal, het tweede de reductie van ferri-oxyde tot ferro-oxyde en het derde de expansie van het materiaal bij hoge temperatuur. Ten einde in het laatste stadium de gewenste expansie te verkrijgen werd vastgesteld dat tijdens de ontkoling het koolstofgehalte moet worden verminderd tot 0,1 à 0,2 gewichtsprocenten, waardoor een gelijkmatige verdeling van de koolstof tot stand kan worden gebracht. Door toevoeging van ferri-oxyde tot een niveau van 10-15 gewichtsprocenten kon ook de expansietemperatuur worden verlaagd van 1350-1400 °C tot 1200-1250 °C; dit zou tot een aanzienlijke energiebesparing moeten leiden indien het proces op commerciële schaal wordt uitgevoerd.

3. LIJST VAN BEHANDELDE DOCUMENTEN

7. Hydrogénopyrolyse sous pression de mélanges H₂-CH₄. S. FURFARI et R. CYPRES (Université Libre de Bruxelles).
8. Influence de la nature des matières minérales du charbon sur le comportement du soufre lors de l'hydrogénopyrolyse. S. FURFARI et R. CYPRES (Université Libre de Bruxelles).
9. Untersuchungen zur Liganden-Austausch-Chromatographie von organischen Schwefelverbindungen aus Kohle an Palladium-Komplexen. K.D. GUNDERMANN (Technische Universität Clausthal).
10. Oxygen and nitrogen groups in coal extracts. W.R. LADNER, T.G. MARTIN and C.E. SNAPE (National Coal Board).
11. Fluoreszenzuntersuchungen an Steinkohlen mit unterschiedlichen technologischen Eigenschaften. K. OTTENJANN und Frau M. WOLF (Geologisches Lan-

desanstalt, Krefeld), Frau E. WOLFF-FISCHER (Bergbau-Forschung).

12. Zum Reaktionsverhalten von Asphaltenen aus der Kohlehydrierung. W. HODEK (Bergbau-Forschung).

13. Etude thermogravimétrique de la dévolatilisation des semi-coques de l'hydrogénopyrolyse. S.

FURFARI et R. CYPRES (Université Libre de Bruxelles).

14. An investigation into the physical properties of electrode binder cokes and their optical microtexture. W. BETTS (BCRA) and J. SHARP.

15. Préparation de granulats ultra-légers à partir des stériles de l'industrie houillère. P. CHICHE et P. GUILLON (CERCHAR).

Selection of Coal Abstracts

By kind permission of the Technical Information Service of the International Energy Agency, we publish in each number a selection of summaries of articles and publications which have already appeared in « Coal Abstracts ». The intention is to provide regular information, classified by subject, on all the latest innovations.

Anyone wishing to take out a subscription for « Coal Abstracts » (which appears monthly), should write to : Mr. I.H. Hogg, Head, Technical Information Service, IEA Coal Research, 14-15 Lower Grosvenor Place, London SW1W 0EX, England.

RESERVES & EXPLORATION

Horizontal drilling - a tool for improved productivity

Thakur P.C.; Dahl H.D.

Min. Eng. (Littleton, Colo.); 34 (3); 301-304 (Mar 1982)

This paper presents an analysis of a new tool for improved productivity in coal mining : the horizontal drilling system developed by Conoco/Consol. The analysis includes a brief description of the system; discussion of the three categories of advance exploration application of horizontal boreholes; and a survey of other special mining methods planned around long horizontal boreholes.

Applied geophysics finds new uses in coal mining

World Coal; 8 (2); 54-56 (Mar 1982)

In the Ruhr, a Tektronix 4081 interactive graphic system is used for computer-aided three-dimensional seismic interpretation. Shots are fired from 16 points to 120 geophone groups, each consisting of 36 geophones. For in-seam seismics, methane-proof digital seismic apparatus has been used; reflection and transmission surveys are discussed.

Bituminous shale : composition, reserves and upgrading

Alpern B.

Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine; 5 (2); 319-352 (30 Nov 1981)

The article presents a short summary of current information about bituminous shale, methods of mining

it and upgrading techniques. It describes the composition and petrography of shale, plus methods of assessing the oil potential of a shale bed. Other aspects mentioned include world reserves, principal deposits, upgrading techniques and prospects. (23 refs.) (In French)

World distribution of solid fuels

Feys R.

Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine; 5 (2); 419-438 (30 Nov 1981)

The deposits of solid fuels are unevenly distributed on the earth's surface. Substantial amounts are concentrated in the « coal provinces »; the Euro-American province, the Gondwanian province, the Angara province, etc. Looks at the geographical distribution and the concept of « coal provinces »; the stratigraphical distribution, structural control and the location of resources, distribution and production. There are between 7,000 and 17,000 milliard tonnes of world coal resources. (18 refs.) (In French)

MINING

The current state of hydraulic mining in the world's coalmining industry

Siebert H.

Glueckauf; 118 (5); 267-274 (11 Mar 1982) Available in German in Glueckauf + translation; 118 (5); 96-101 (11 Mar 1982)

Hydraulic transport is currently used for 13-15 million tonnes of coal a year, and 6-7 million tonnes of that

coal is also won hydraulically at about 14 mines in China, Japan, Canada and the USSR. Transport systems and winning equipment are more or less the same everywhere. The method is economic only in very thick seams, but it is surprising that it is not more widely used. (23 refs.) (In German)

Equipment for shaft sinking with freezing - Auguste Victoria system with load-bearing exterior support

Luetgendorf H.O.

Glueckauf-Forschungsh; 42 (6); 259-261 (Dec 1981)

The author discusses a novel support technique for very deep shafts. He describes the process of stress transfer which occurs in frozen grounds as the shaft is sunk, and calculates the behaviour of the compound system consisting of the exterior shaft support and the strata. (In German)

Longwall working in the Saar mines

Haas H.

Ind. Miner., Tech.; (2); 116-128 (Feb 1982)

In West Germany, during the past two decades, a remarkable development has enabled a spectacular increase in output. The author gives the general characteristics of the working faces on which a 300 KW Eickhoff shearer-loader is generally used. The author indicates the state of development of the faces, gives output trends and emphasizes the importance of sound work organization. Finally, he gives the first results achieved with a new Eickhoff shearer-loader with push-button control and capacity of 500 KW. (In French)

Longwall faces swinging up to 180 degrees

Bond W.J.

Min. Eng. (London); 141 (247); 601-608 (Apr 1982)

During 1980/81 Bagworth Colliery swung one of its production faces through 180 degrees, pivoting on its main gate and retreating the face using a pre-driven new main gate. This was the first time this had been done in the United Kingdom. The 180 degree swing was the result of two years' work, being the culmination of experience gained from two previous swings of 97 degrees. This paper describes why it became necessary to do this, how it was achieved and the radical effect it had on both productivity and profitability. For during 1980/81 the 150 year old colliery produced 1 million tonnes for the first time with a record OMS of 5.88 tonnes, and its highest ever profit of 10 m pounds being a 46 % increase on budget. The main benefit found was the saving in development, installation and salvage which enabled a major shift of men from nonproducing to productive jobs.

Access to coal

Bornemann E.

Min. Eng. (London); 141 (248); 647-653 (May 1982)

Discusses methods of access to a new coalfield including the exploration work, the tests to be carried out and the assessment of seam quality and reserves. Comparisons are made between drifts and shafts, both in operation and construction. Methods of ground treatment through aquifers, supports for tunnel drivage and linings for shafts are considered.

A multichannel rock noise monitoring system

Gowd T.N.; Rao M.V.M.S.

J. Mines, Met. Fuels; 29 (9/10); 288-290 (Sep 1981)

A six channel rock noise monitoring system to detect and monitor rock noises in the frequency range of 100 Hz-5 kHz from excessively stressed areas in underground mines has been developed. The system consists of high frequency geophones, preamplifiers, bandpass filters, electronic timer, buffers, multiplexer, digital printers and a reset clock. The system is designed such that the timer is reset automatically after every minute and the arrival times of the rock noise event if any, occurring during that time as detected by an array of six geophones emplaced in an underground mine are registered correct to 100 μ sec and printed out along with the time of occurrence of the event correct to 1 minute. From this data, the distribution of the foci of rock noise events and their rate of occurrence can be determined to delineate the zones of instability developing in underground mines and to warn their impending failure (rock bursts).

Face lighting

Malet J.P.

Ind. Miner. Techn.; (1); 13-17 (Jan 1982)

The author reviews the importance of underground lighting and its effect on working conditions, safety and productivity. Presents a brief review of some of the systems designed at Blanzay and describes the guidelines used for the selection of lamps and lighting equipment: no dazzle, uniform degree of illumination, possible use of specific lighting units for the illumination of working places and high-risk zones, application of two independent power-supply cables and use of individually-screened armoured cables protected by thick insulation. The author is keen to establish a data bank for the specification of basic lighting rules. (In French)

Remote control of locomotives at the Montrouge mine

Faire Equipe; (104); 15-18 (Dec 1981)

Short review of the electric trolley locomotives operating at the Montrouge mine. Commands are transmitted by the frequency-modulated « trail-command » system. Travel data are relayed by an induc-

tive-loop/rod receiver unit. Commands are coded in BF signals (300/3000 Hz). Operating experience has led to various modifications being made to the locomotive. (In French)

PREPARATION

Preparation of coal for pipeline transportation

Snoek P.E.; Raymer F.B.

Min. Congr. J.; 68 (3); 27-30 (Mar 1982)

The preparation requirements, particularly with respect to size, for coal to be transported by pipelines are delineated. Suitable preparation systems and equipment are reviewed. Those used or planned by Consolidation Coal Co., the Black Mesa plant and ETSI are described.

Improvement in coal preparation water clarification through polymer flocculation

Foshee W.C. and others

Min. Eng. (Littleton, Colo.); 34 (3); 293-297 (Mar 1982)

Economical cleaning of water for recycling usually requires flocculation with an organic polyelectrolyte. The paper discusses identification of optimum flocculant systems. Laboratory data supplemented with on site tests and full-scale field trials, supplies information necessary for matching the polymer to the plant.

Operating examples of electrostatic and magnetic processes for removal of pyrite from coal

Carta M.

Ind. Miner, Tech.; (1); 43-46 (Janv 1982)

The author presents results obtained by electrostatic and magnetic processes designed to eliminate pyrite from coal; he then compares these with results obtained from flotation and other physical separation methods. Four types of coal are examined: one from the USA; two from West Germany; and one from Sardinia. The author presents the results of the coal-comminution tests as well as of the electrostatic separation (using a triboelectric cyclone separator in a gaseous suspension) and magnetic separation (high intensity (20 k Gauss) and high gradient) processes. (10 refs.) (In French)

TRANSPORT & HANDLING

Slurry pumping and handling

Cabrera V.

World Min.; 35 (3); 46-51 (Mar 1982)

The equipment required for slurry handling is discussed. Information is provided on centrifugal, re-

ciprocating and specially designed non-contact pumps, valves and piping materials.

PROCESSING

New coal-conversion technologies: no bonanza, but development continues

Smock R.

Electr. Light Power; 60 (1); 27, 30, 34 (Jan 1982)

Budget cuts have confused the prospects for synthetic fuels and made the choice of fuels for electric utilities less certain, but some surviving synfuel and coal-conversion projects indicate that new technologies will continue to be developed. The Synthetic Fuels Corporation (SFC) still has funds for loan and price guarantees and other indirect support for large-scale, high-risk projects. Most of the proposals, however, are for commercial gasoline or natural gas substitutes and for fluid-bed combustion technology for industry. Three utility-related conversion projects under construction include a coal gasification plant in Illinois, an atmospheric-pressure fluidized-bed generator for the Tennessee Valley Authority, and a pressurized fluidized-bed combined-cycle plant in New Jersey. A status report on these and other projects demonstrates that the initiative for conversion now rests with the utility industry. 2 figures. (DCK)

Upgrading and blending coke oven charges

Weskamp W. and others

Glueckauf; 118 (5); 264-267 (11 Mar 1982) Available in English in *Glueckauf + translation*; 118 (5); 94-96 (11 Mar 1982)

Several coal- and petroleum-based bitumens and a coal hydrogenation vacuum residue were added to two poorly coking coals: a long-flame gas coal and a steam coal. The additives considerably improved the mechanical properties of the coke. With suitable blend ratios and coal grinding, the additives widen the range of coal which can be used for coking. Different bitumens produce comparable results. The additives are seven times more active in the carbonization process than in a coking fat coal. Additions of bitumens are limited by their sulphur content. The selection and pre-treatment of charge components can be optimized to suit a particular coking plant. (In German)

Selective hydrogenation of coal. In Energy and Environment Division, annual report FY 1980

Grens E.; Vermeulen T.; Bowyer D.; Edwards J.; Hershkowitz F.; Maienschein J.; Onu C.; Zieminski G.

DE-82005575 LBL-11990 3.20-3.23 pp (Jul 1981)
Osowitt, M. (ed.)

This project's aim is to convert coal to liquid products

by using homogeneous catalysts that can promote selective scission of certain linkages in the coal structure below coal pyrolysis temperature. These linkages join conjugated hydroaromatic groups in the coal, and include aliphatic and O₂ (ether) bridges. The catalysts are dissolved in, or constitute, a liquid reaction medium, which has access to the extensive interior pore surfaces in the coal. The major project activities during FY 1980 included studies of the kinetics of coal/organic solvent interactions, investigation of coal conversion in both ZnCl₂/tetralin and ZnCl₂/methanol treatment media, and model compound studies to test proposed reaction mechanisms. Product analyses and characterization, with emphasis on hexane-soluble products (oils), were conducted to provide insight into the behavior of the conversion process.

Catalytic coal gasification : an emerging technology

Hirsch R.L.; Gallagher J.E. Jr.; Lessard R.R.; Wesselhoft R.D.

Science (Washington, D.C.); 215 (4529); 121-127 (8 Jan 1982)

Catalytic coal gasification is being developed as a more efficient and less costly approach to producing methane from coal. With a potassium catalyst all the reactions can take place at one temperature, so that endothermic and exothermic reactions can be integrated in a single reactor. A key aspect of the concept involves continuous recycling of product carbon monoxide and hydrogen to the gasifier following separation of methane. Development of the process has advanced steadily since the basic concept was proposed in 1971. A 23-day demonstration run was recently completed in a process development unit with a coal feed rate of 1 ton per day. The next major step in the program will be to design and construct a large pilot plant to bring the technology to commercial readiness in the late 1980's.

Kinetics of char gasification reactions. In Biomass gasification : principles and technology

Graboski M.

Park Ridge, NJ, Noyes Data Corporation, 154-182 pp (1981) Reed, T.B. (ed.)

Biomass chars, like coal chars, are composed principally of carbon. Chars produced by pyrolytic reactions can be oxidized to synthesis gas through heterogeneous reactions with carbon dioxide, steam, oxygen, and hydrogen. The reactivity of chars in gaseous atmospheres is a complicated function of temperature, particle structure, carbon source, and thermal history of the char. The overall rate of char gasification may be affected not only by chemical kinetics but also by intraparticle and external mass transfer resistances. Additionally, the gasification reactions have

large associated heat effects, making possible a significant temperature gradient within the particle. Therefore, any discussion of kinetics must include the effects of mass and heat transfer. Many early studies on gasification kinetics have been invalidated because they ignored these effects. This chapter introduces some of the fundamental concepts of heat and mass transfer in chemical reactions. The true kinetics of the important gasification reactions are then summarized in terms of mechanisms and the effects of pertinent variables on the observed rates of gasification.

Oil from coal

Escher G.

Erdoel-Erdgas Z.; 97 (6); 221-225 (Jun 1981)

In order to secure the future supply with liquid energies it is necessary to develop complementary energy sources like heavy oil/bitumen, oil shale and coal. Among these coal plays because of its large reserves an important role. The most well-known way to produce oil from coal is the Bergius-Pier-process developed in the nineteenth century in Germany. Up to 1945 this hydrogenation process was used in several plants to produce more than 4 million t/a of gasoline from hard coal, lignite, pitch and tar as feedstock. Since 1973 some companies are working again in optimizing the coal liquefaction process. The process has been modified by some major improvements during this work. In order to prove this modified process Ruhrkohle and Veba Oel decided to build and operate the pilot plant Bottrop with a coal input of 200 t/d. The pilot plant will bring on stream in the mid of 1981. Furthermore a special research program for upgrading coal derived oil is presently carried out in bench scale and process development units. (In German)

Underground coal gasification at great depth : the French field test of Bruay-en-Artois. In Seventh underground coal conversion symposium

Gadelle C.; Lessi J.; Sarda J.P.

7. underground coal conversion symposium Fallen Leaf Lake, CA, USA, 8 Sep 1981. DE-82004729 CONF-810923-97-120 pp (1981)

The French UCG project aims at achieving gasification of deep thin coal seams that cannot be extracted by conventional mining methods. The objective is to produce a high calorific efficiency SNG. Therefore the gasification process considered will use oxygen + steam as gasifying agents to obtain under pressure a primary gas of medium calorific value (11 10⁶ J/m³(n)) that can be converted into methane at the surface. Many difficulties are connected with depth (over 1000 m) which makes it necessary to operate under high pressure in coal with a very small permeability. In a closing coal mine (Bruay-en-Artois - North of France) a pilot test has been conducted.

The aims of this test were : linking in coal between two boreholes 65 m apart, igniting the coal, and achieving reverse combustion. Boreholes were drilled from the 1000 m level, in direction of a coal seam (1.2 m thick) located 170 m below. Linking was achieved by hydraulic fracturing successively on both completed wells and checked by means of nitrogen injection. About 50 % of nitrogen injected was collected at the production well. Coal was ignited by means of an electric ignitor. Reverse combustion with a small air flow was conducted on a month period but stopped before the connection of the two wells for reasons inherent to the mine. Laboratory experiments showed the risks of having spontaneous ignition when the air injection pressure was high. So a new experiment of reverse combustion (Bruay II) is being carried out with injection of a gaseous mixture containing 5 % oxygen in nitrogen to avoid spontaneous ignition.

Use of the finite element method to predict roof collapse and subsidence resulting from the underground gasification of coal. In Seventh underground coal conversion symposium

Jegbefume E.U.; Thompson T.W.

7. underground coal conversion symposium Fallen Leaf Lake, CA, USA, 8 Sep 1981. DE-82004729 CONF-810923-278-289 pp (1981)

A plane strain two-dimensional finite element model has been used to model roof collapse and subsidence that result from underground coal gasification. The model included dry zones of rock around the cavity resulting from the underground gasification as well as thermal loading, thermal softening and roof collapse. Roof collapse initiation and growth were modelled by examining the portion of the roof immediately above the cavity. A creep program utilizing the method of incremental strains was developed and run in conjunction with the Finite Element Code. The overburden rock was treated as a linear viscoelastic material having deformation parameters of the generalized Kelvin model. The results show that thermal effects have little influence on roof behavior. Roof collapse modelled on a stress failure condition show some agreement with field data.

Research and tests conducted in France into the deep-level underground gasification of coal

Donat G.

Geologues; (58); 48-55 (Oct 1981)

Discusses the possibility of using underground gasification for the extraction of coal seams 2 m thick located at depths of between 800 and 2,000 m; these reserves constitute part of the French coal deposits. The article describes the tests conducted at Bruay-en-Artois (the preliminary link-up and the initial ignition and retrocombustion tests). Examines the gasification

processes and future developments in this field. (In French)

COMBUSTION

Combustion of coal water slurry

Mchale E.T.; Scheffee R.S.; Rossmeissl N.P.

Combust. Flame.; 45 (2); 121-135 (Feb 1982)

Dispersions of pulverized coal in water, referred to as slurries have been developed which are stable and fluid. They can be pumped as liquids and burned without dewatering in ordinary equipment designed for oil. The initial results of a study of the combustion performance of coal/water slurries are reported. The fuel will burn as efficiently as pulverized coal, and combustion rates approaching those of heavy oil may be ultimately achievable.

WASTE MANAGEMENT

Fly ash - its origins, characteristics and uses

Tissandier G.; Chauvin R.

Rev. Ing.; 35 (276); 17-19 (Jan 1982)

Presents a general review of the subject of fly ash. Gives figures for coal consumption in power stations and the tonnages of fly ash produced. Presents the characteristics of fly ash and how its composition is affected by whether coal or lignite is being consumed. Discusses the upgrading and application of fly ash together with its transport, delivery and storage. Describes its role in the cement industry : road-making, concreting and stowing and finally mentions its other uses on a wider scale. (In French).

ENVIRONMENTAL ASPECTS

Ecological effects of coal conversion. In Annual Report for 1981 to the DOE Office of the Assistant Secretary for Environmental Protection, Safety, and Emergency Preparedness. Part 2. Ecological Sciences

Strand J.A.

DE-82011301 PNL-4100-Pt. 2 59-70 pp (Feb 1982)

Vaughan, B.E. (ed.)
The objectives of this research program are to (1) determine the fate of coal conversion product, process, and waste materials potentially released to the environment; (2) determine effects of these materials and their transformation products on aquatic and terrestrial systems; and (3) determine food chain transfer of potentially deleterious materials to man. The research necessarily focuses on water-soluble, persistent materials with greatest potential for mobility and incorporation into water, sediments, soils, and man's food supplies.

PRODUCTS

Electrothermal direct reduction process : a new coal-based direct reduction technology

Sanzenbacher C.W.; Brown R.

Ind. Heat. (Pittsburgh); 48 (8); 10, 12-13 (Aug 1981)

This article, which is based on a paper presented during the 40th Ironmaking Conference of Iron and Steel Society, AIME, in Toronto, March 29-April 1, 1981, describes a new electrothermal direct reduction process encompassing the direct use of coal. The Midrex Electrothermal Direct Reduction (EDR) Process is based on patented shaft furnace technology. The shaft furnace is rectangular in cross-section and has three distinct zones for preparation, reduction and cooling. Iron oxide, coal and limestone are fed to the top of the furnace. Flexibility in the process of direct reduced iron from an energy use standpoint is

enhanced through adaptation of coal gasification and solid sized coal as alternatives to natural gas.

HEALTH & SAFETY

Self-rescue techniques in coal mines

Kock F.J.

Berg-Huettenmaenn. Monatsh; 127 (2); 39-44 (Feb 1982)

After a brief reminder of the definition of self-rescue techniques in coalmines, the author examines the developments in self-rescue apparatus and the directives of the German Mines Inspectorate as regards gas emission routes, rate of emission and maximum duration of admissible emissions. Looks into the effect of these directives on mine layouts. Gives an account of developments in oxygen apparatus and their possible range of application. (11 refs.) (3 German)

Bibliographie

C. Brecht, H.G. Goethe, H. Krämer, M. Reintges, H.G. Willing. JAHRBUCH FÜR BERGBAU, ENERGIE, MINERALÖL und Chemie 1982/83. Annuaire 1982/83 pour les mines, l'énergie, le pétrole et la chimie. Verlag Glückauf GmbH, Essen, 1142 p. 9 cartes, nombr. tabl. Prix : 68 DM

L'ouvrage débute par un article de fond du Dr. K. Liesen, intitulé : « Le commerce international du gaz naturel et l'importance du gaz naturel pour un pays pauvre en ressources » (36 p., 8 fig., 1 tabl.). Liste des chapitres traités : 1. L'industrie charbonnière en RFA et dans la Communauté Européenne. 2. Mines de fer et de métaux non-ferreux. 3. Entreprises de potasse et de sel. 4. Extraction d'autres substances minérales, tourbe. 5. Entreprises travaillant pour les mines. 6. Extraction du pétrole et du gaz naturel en RFA et en Mer du Nord. 7. Industrie pétrolière en RFA, en Belgique, aux Pays-Bas et en France orientale. 8. Industrie du gaz en RFA et au sein de l'Union Européenne pour l'approvisionnement en gaz naturel. 9. Industrie de l'énergie électrique et nucléaire en RFA et en Europe. 10. Commerce pétrolier en gros et de combustibles en gros. 11. Industrie chimique et métallurgique. 12. Organisations internationales et européennes. 13. Administrations fédérales et service des mines en RFA. 14. Organismes économiques et syndicats, institutions sociales. 15. Centres d'études et de recherches. 16. Statistiques interna-

tionales industrielles. 17. Fournisseurs de produits et services. 18. Index alphabétique des entreprises et organismes. 19. Index alphabétique des personnes citées. 20. Index alphabétique des annonceurs.

I. Smith. CARBON DIOXIDE - EMISSIONS AND EFFECTS. Report Number ICTIS/TR 18, 132 pages, June 1982, IEA Coal Research, 14/15 Lower Grosvenor Place, London SW1W OEX.

This review provides a comprehensive guide to work carried out since 1978 in the many disciplines involved in this complex issue. Possible scenarios for carbon dioxide emissions, sources and sinks in the carbon cycle and for climatic changes are examined.

It is concluded that uncertainties do not justify either the use of carbon dioxide disposal and other technical fixes at present or a policy of no further growth in fossil fuel consumption. On the other hand, major efforts to conserve energy would give more time to adapt to changes. Conservation would also be necessary if it were decided to replace fossil fuels because the growth rate required in the construction of alternative energy systems would otherwise be too high. The alleviation of climatic impacts and other desirable dual-benefit measures are advocated in addition to continuing international, interdisciplinary research on all aspects.